Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник методических указаний

Выпуск 2
Часть 5
МУК 4.1.1229—4.1.1233—03

Издание официальное

Москва • 2006

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 марта 2003 г.
Дата введения: 1 июля 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций тралкоксидима в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1231—03

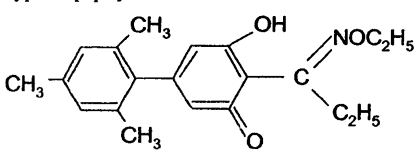
1. Вводная часть

Фирма-производитель: Зенека (Великобритания).

Торговое название: Грасп 80 % ВДГ.

Действующее вещество: тралкоксидим [2-1(этоксиимино)пропил]-3-гидрокси-5- мезитилциклогекс-2-енон (номенклатура ИЮПАК).

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{20}H_{27}NO_3$.

Молекулярная масса: 329.

Белый порошок без запаха.

Температура плавления: 106 °С.

Давление паров (20 °С): 4×10^{-7} Па.

Коэффициент распределения н-октанол/вода (20 °С): 2,1.

Растворимость в воде (22 °С): 6 мг/л (pH 5,2)
7 мг/л (pH 6,5)
8850 мг/л (pH 9,0).

Растворимость в органических растворителях при 24 °С (г/л):

метанол	25
ацетон	89
хлористый метилен	> 500
толуол	213
гексан	18

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность для крыс LD_{50} = 934—1 324 мг/кг; острая дермальная токсичность для крыс LD_{50} > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность для крыс LC_{50} = 3,5 мг/л воздуха.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,4 мг/м^3.

Область применения препарата. Послевсходовый селективный системный гербицид для борьбы с сорняками в посевах пшеницы и ячменя.

2. Методика измерения концентраций тралкоксидима в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип методики

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

Отбор проб воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента». Идентификация тралкоксидима проводится по времени удерживания, количественное определение – методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы, в том числе смачивателя TF 8035, а также пестицидов, применяемых на зерновых культурах.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода (P = 0,95)

Число параллельных определений	6
Предел обнаружения в хроматографируемом объеме	5 нг
Предел обнаружения в воздухе при отборе 20 дм^3 воздуха	0,005 мг/м^3
Диапазон определяемых концентраций	0,005—0,1 мг/м^3
Среднее значение определения	94,77 %

Стандартное отклонение (S)	11,10 %
Относительное стандартное отклонение (DS)	4,82 %
Доверительный интервал среднего	12,39 %
Суммарная погрешность измерения	не превышает 24 %

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Тралкоксидим, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,4 %, (Зенека)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии	ТУ 6-09-4326—76
Вода бидистиллированная* или деионизованная	
Хлороформ, хч	ТУ 6-09-4263—76
Фильтры бумажные «синяя лента», предварительно промытые ацетоном затем хлороформом	ТУ 6-09-26—78

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Высокоэффективный жидкостный хроматограф фирмы Beckman (насос 114 м, ультрафиолетовый детектор 166) или аналогичный	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасорб-130 Амин, 7 мкм (АО БиоХимМак, 117899, Москва, Воробьевы горы, МГУ)	
Шприц хроматографический фирмы Hamilton на 100 мкл или аналогичный	
Аспирационное устройство типа ЭА-1 или аналогичное	ТУ 25-11-1414—78
Барометр	ТУ 2504-1797—75
Вакуумный роторный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—76
Весы аналитические типа ВЛР-200	ГОСТ 19401—74
Водоструйный насос	ГОСТ 10696—75
Встряхиватель механический	ТУ 64-1-1081—73
Термометр лабораторный, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ГОСТ 215—73Е

* Бидистиллят кипятят в течение 6 часов с перманганатом калия, добавленным из расчета 1 г/л, и затем перегоняют.

Воронки химические конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Колбы мерные на 50, 100 и 1 000 мл	ГОСТ 1770—74
Колбы круглодонные со шлифом на 100 мл	ГОСТ 9737—70
Пипетки на 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292—74
Пробирки центрифужные на 10 мл	ГОСТ 25336—82Е
Стаканы химические на 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Цилиндры мерные на 10 и 200 мл	ГОСТ 1770—74
Груша резиновая	
Фильтродержатели	
Стеклянные палочки	

2.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Воздух со скоростью 5 л/мин пропускают через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,005 мг/м^3 следует отобрать 20 л воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в герметически закрываемые склянки, можно хранить в морозильной камере при температуре –12 °С в течение 30 дней, в холодильнике при 4—6 °С – в течение 5 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Очистка растворителей

Органические растворители перед началом работы очищают, сушат и перегоняют в соответствии с типовыми методиками. Ацетонитрил сушат над пентоксидом фосфора и перегоняют, отогнанный растворитель повторно перегоняют над углекислым калием. Ацетон очищают перегонкой.

2.5.2. Подготовка подвижной фазы

Для ВЭЖХ анализа тралкоксидима используют подвижную фазу, содержащую 80 % ацетонитрила и 20 % воды (по объему). Перед анализом фазу дегазируют, пропуская через нее газообразный гелий со скоростью 20 л/мин в течение 5 мин или помещая сосуд с фазой в ультразвуковую ванну на 1 мин.

2.5.3. Кондиционирование колонки

Промыть колонку для ВЭЖХ подвижной фазой ацетонитрил–вода (80 : 20, по объему) при скорости подачи растворителя 1 мл/мин в течение 30—45 мин до получения стабильной базовой линии.

2.5.4. Приготовление стандартных растворов

Взвешивают 100 мг тралкоксидима и растворяют его в ацетонитриле в мерной колбе на 100 мл, получая стандартный раствор № 1 с концентрацией 1 мг/мл. Берут 1 мл этого раствора в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки ацетонитрилом, получая стандартный раствор № 2 с концентрацией 10 мкг/мл. Стандартные растворы № 1 и 2 можно хранить в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Рабочие стандартные растворы тралкоксидима концентрацией 1,0; 0,5; 0,25; 0,1; 0,05 мкг/мл готовят из стандартного раствора № 2 методом последовательного разведения подвижной фазой для ВЭЖХ. Данные стандартные растворы можно использовать в течение 7 дней при хранении в холодильнике.

2.5.5. Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика вводят в инжектор хроматографа последовательно 5 раз по 100 мкл каждого рабочего стандартного раствора, измеряют высоты или площади пиков, рассчитывают их средние значения для каждой концентрации и строят график зависимости высоты или площади пика от концентрации тралкоксидима.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл хлороформа, помещают на встряхиватель на 7—10 мин. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями хлороформа объемом 10 мл.

Объединенный экстракт упаривают в круглодонной колбе на вакуумном роторном испарителе при 40 °С до объема примерно 1 мл, остаток раствора высушивают током азота. Сухой остаток растворяют в 2 мл подвижной фазы для ВЭЖХ, фильтруют и анализируют на содержание тралкоксидима по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования

Высокоэффективный жидкостный хроматограф фирмы Beckman (насос 114 м, ультрафиолетовый детектор 166)	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасорб-130 Амин, 7 мкм	
Объем вводимой пробы	100 мкл
Подвижная фаза	ацетонитрил–вода = 80 : 20 (по объему)
Скорость потока элюента	0,8 мл/мин

Длина волны	280 нм
Чувствительность УФ-детектора	0,01 AUFS
Температура колонки	комнатная
Время выхода тралкоксидима	7,5—8,5 мин
Линейный диапазон детектирования	5—100 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 1,0 мкг/мл, разбавляют подвижной фазой для ВЭЖХ.

Альтернативная неподвижная фаза:

Хроматографическая колонка стальная (15 × 4 мм), заполненная Диасорбом 130-С8 Т (7 мкм)

Условия хроматографирования те же.

Время выхода тралкоксидима около 7 мин

2.8. Обработка результатов анализа

Концентрацию тралкоксидима рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = C\frac{W}{V}, \text{ где}$$

X – концентрация тралкоксидима в пробе воздуха, мг/м^3;

C – концентрация тралкоксидима в хроматографируемом растворе, найденная по калибровочному графику, мкг/мл;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

V – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными приборами.

4. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

5. Разработчики

Калинин В. А., проф., к. с.-х. н., Калинина Т. С. ст. н. с., к. с.-х. н., Довгилевич Е. В., ст. н. с., канд. б. н., Довгилевич А. В., ст. н. с., к. хим. н. Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева. 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1, УНКЦ «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». Телефон/факс: 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru