УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации.

Г. Онищенко

МУК-4 2024-05

«17» мая 2005 г.

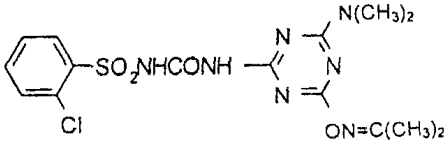
Дата введения: с момента утверждения

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ХЛОРСУЛЬФОКСИМА В ВОДЕ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воде водоемов массовой концентрации хлорсульфоксима в диапазоне 0,0005 - 0,01 мг/дм^3.

Хлорсульфоксим - действующее вещество препарата КРОСС, ВГР (д.в. 92 г/л хлорсульфоксима к-ты + 47 г/л хлорсульфурона к-ты), производитель Каре Интернешнл. Инк (США).

1-(2-хлорфенилсульфонил)-3-(4-изопропилидениминоокси-6-диметиламино-1,3,5-триазин-2-ил)мочевина (IUPAC)



$C_{15}H_{18}ClN_7O_4S$
Мол. масса 427,8

Белое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 198^{0}С. Давление паров при 25^{0}С: 3,76 x10^{-6} мм рт. ст. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P -0,018 (pH 7). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3): ацетон - 105; этанол - 330; толуол – 12; метанол – 95; н-гексан – менее 0,001. Растворимость в воде при 25^{0}С (г/дм^3): 0,025 (pH 5); 3,0 (pH 7).

gost.e-ecolog.ru

Водные растворы устойчивы к гидролизу в щелочной среде, гидролизуются в кислой среде: DT_{50} - 750 дней (pH 10), 60-85 дней (pH 7), 6-10 дней (pH 5), менее 1 суток (pH < 3,5).

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 1358 мг/кг: острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2500 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 2000 мг/м^3.

Область применения препарата

Препарат КРОСС, ВГР (д.в. 92 г/л хлорсульфоксима к-ты + 47 г/л хлорсульфурона к-ты) рекомендуется в качестве гербицида для борьбы с сорной растительностью на посевах зерновых колосовых культур и льна с нормой расхода 100 –150 мл/га.

ПДК хлорсульфоксима в воде водоемов – 0,001 мг/дм^3.

1. Метрологические характеристики метода (P = 0,95, n = 24)

Предел обнаружения: 0,0005 мг/дм^3

Диапазон определяемых концентраций: 0,0005 - 0,01 мг/дм^3

Среднее значение извлечения: 86,32%

Стандартное отклонение: 5,74%

Доверительный интервал среднего результата: ± 8,62%

Таблица

Полнота извлечения хлорсульфоксима из воды

(6 повторностей для каждой концентрации, P = 0,95)

Среда	Внесено хлорсульфоксима, мг/дм^3	Обнаружено хлорсульфоксима, мг/дм^3	Полнота извлечения, %
Вода	0,0005	$4,2898*10^{-4} \pm 5,9313*10^{-5}$	85.80
	0,001	$8,6105*10^{-4} \pm 1,5215*10^{-4}$	86.10
	0,005	$4,3115*10^{-3} \pm 7,5397*10^{-4}$	86.32
	0,01	$8,7160*10^{-3} \pm 1,5693*10^{-3}$	87,16

2. Метод измерений

Методика основана на определении вещества с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после экстракции из анализируемой пробы воды (после подкисления) – хлористым метиленом, очистки экстракта перераспределением между двумя несмешивающимися фазами.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	Номер Госреестра 15945-97
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Весы лабораторные общего назначения, с наибольшим пределом взвешивания до 500 г и пределом допустимой погрешности +/- 0,038 г	ГОСТ 7328
Иономер ЭВ-74	ГОСТ 22261
Колбы мерные 2-100-2, 2-250-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10, 25, 50, 100, 200, 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Хлорсульфоксим с содержанием действующего вещества 98% (ОАО «Химпром», Россия)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Кислота орто-фосфорная, хч, 85%	ГОСТ 6552

Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794
Натрий гидроксид (натр едкий), чда	ГОСТ 4328
Натрий сернокислый, безводный. хч	ГОСТ 4166
Натрий фосфорнокислый однозамещенный. 2-водный ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$), чда	ГОСТ 245

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумажные фильтры "красная лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Вата хлопковая	
Воронки делительные вместимостью 500 $см^3$	ГОСТ 25336
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы плоскодонные вместимостью 300 – 400 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 200 $см^3$	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi. Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100, 400 и 1000 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 8 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 $мм^3$	

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$С и относительной влажности не более 80%.

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

7.1. Подготовка органических растворителей

7.1.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.2. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление 1 N раствора гидроксида натрия

В мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 10 г едкого натра, растворяют в 100 – 150 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 1М раствора орто-фосфорной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 6.9 $см^3$ орто-фосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.4. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 500 $см^3$ ацетонитрила, 500 $см^3$ деионизованной воды и 0,5 $см^3$ 85%-ной орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.5. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.4) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.6. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.6.1. Исходный раствор хлорсульфоксима для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$) В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0.01 г хлорсульфоксима, растворяют в 50-70 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1-6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного градуировочного раствора.

7.6.2. Раствор № 1 хлорсульфоксима для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/$см^3$) В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ исходного градуировочного раствора с концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 7.6.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения хлорсульфоксима из исследуемых образцов.

7.6.3. Рабочие растворы № 2 -6 хлорсульфоксима для градуировки (концентрация 0.05 - 1.0 мкг/см^3)

В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.6.2.), доводят до метки подвижной фазой (приготовленной по п. 7.4.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 6 с концентрацией хлорсульфоксима 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике не более суток.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации хлорсульфоксима в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5-ти растворам для градуировки №№ 2 - 6.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 9.2. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

8. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с правилами, определенными ГОСТ Р 51592-2000.

Отобранные пробы воды анализируют в день отбора или хранят при 4^{0}С в течение 3-х дней. Для длительного хранения пробы замораживают и хранят в морозильной камере при температуре ниже - 12^{0}С.

9. Выполнение определения

9.1. Экстракция и очистка экстракта

Анализируемый образец воды объемом 200 см^3 помещают в коническую колбу вместимостью 300–400 см^3, вносят 1,18 г однозамещенного фосфата натрия ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$), перемешивают до полного растворения соли, с помощью 1 N едкого натра доводят pH раствора до 10, осуществляя его контроль по иономеру. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, добавляют 50 см^3 смеси гексан-хлористый метилен (20:80, по объему), интенсивно встряхивают в течение 2-х мин. После полного разделения фаз нижний органический слой сливают и отбрасывают. Операцию промывки водного раствора смесью гексан-хлористый метилен (20:80) повторяют еще дважды порциями по 30 см^3.

Водную фазу переносят в коническую колбу вместимостью 300-400 $см^3$, подкисляют с помощью 1 М орто-фосфорной кислоты до pH 3, контролируя его значение по иономеру. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ хлористого метилена, интенсивно встряхивают воронку в течение 2-х мин. Нижний органический слой собирают в коническую колбу вместимостью 200 $см^3$. Операцию экстракции повторяют еще дважды, используя по 30 $см^3$ хлористого метилена. Объединенную органическую фазу фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенный в конусную химическую воронку на бумажном фильтре «красная лента», в круглодонную колбу и упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35^{0}С. Сухой остаток в колбе растворяют в 1 $см^3$ ацетонитрила, добавляют 1 $см^3$ подвижной фазы, перемешивают и анализируют содержание хлорсульфоксима по п. 9.3.

9.2. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США)

Колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С 18, зернением 8 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода - орто-фосфорная кислота (50:50:0,05, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 230 нм

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода хлорсульфоксима: 7,3 - 7,5 мин

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор хлорсульфурона с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой.

10. Обработка результатов анализа

Содержание хлорсульфоксима в пробе воды рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \times V}{m}$$, где

X - содержание хлорсульфоксима в пробе, мг/кг;

A - концентрация хлорсульфоксима, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

m - объем анализируемого образца, см^3.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики.

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н. - Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана)

gost.e-ecolog.ru