УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель министра здравоохранения
Российской Федерации
Г.Г. Онищенко
12.12.2005
МУК 4.1.1823-03
Дата введения: с 1 апреля 2004 г.

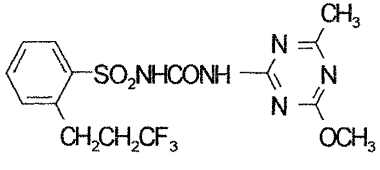
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций просульфурона в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации просульфурона в диапазоне 0,1 - 1,0 мг/м^3.

Просульфурон - действующее вещество препарата Пик (750 г/кг), ВДГ , фирма производитель ООО Сингента, Россия.

1-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)-3-[2-(3,3,3-трифторпропил)фенил-сульфонил]мочевина (IUPAC)



$C_{15}H_{16}F_3N_5O_4S$

Мол. масса 419,4

Кристаллическое вещество белого цвета, без запаха. Температура плавления: 155^{0}C (с разложением). Давление паров при 25^{0}C < 3,5×10^{-3} мПа. . Растворимость в органических растворителях при 25^{0}C (г/л): ацетон – 160; гексан – 0,0064; дихлорметан – 180; н-октанол – 1,4; толуол – 6,1; этанол – 8,4; этилацетат – 56. [illegible]ь в воде при 25^{0}C (pH 4,5) - 29 мг/л. Вещество быстро гидролизуется

gost.e-ecolog.ru

при pH5, DT_{50} 5-10 дней (20^0C), очень медленно - при pH 7 и 9. Не подвержено фотолитическому разложению

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс- 986 мг/кг; для мышей 1247 мг/кг, острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 5000 мг/м^3.

Область применения препарата

Просульфурон рекомендуется в качестве гербицида для борьбы

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) просульфурона в воздухе рабочей зоны – 0,6 мг/м^3 .

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций просульфурона выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование просульфурона из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента", экстракцию с фильтра проводят этанолом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны

Весы аналитические ВЛА-200 ГОСТ 24104

Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК",

г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0C, пределы измерения 0 - 55^0C	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 500 и 1000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Просульфурон с содержанием действующего вещества 99,5% (Сингента)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995
Этиловый спирт (этанол)	ГОСТ Р 51652

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 7 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 работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1005-88.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

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

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

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетонитрила (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. 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.

7.2. Приготовление 0,01 М раствора орто-фосфорной кислоты

Для приготовления 0,01 М раствора орто-фосфорной кислоты в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 0,69 $см^3$ орто-фосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 450 $см^3$ 0,01 М орто-фосфорной кислоты, добавляют 550 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.3.) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1,0 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор просульфурона для градуировки (концентрация 1 мг/$см^3$) В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1 г просульфурона, доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев.

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.5.2. Раствор № 1 просульфурона для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного стандартного раствора просульфурона с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.5.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение 1 месяца.

7.5.3. Рабочие растворы № 2 -5 просульфурона для градуировки (концентрация 0.1 - 1.0 мкг/см^3) В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 см^3 стандартного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2.), доводят до метки подвижной фазой (подготовленной по п. 7.3.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией просульфурона 0.1, 0.25, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение недели.

7.6. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны".

В течение 15 минут последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух аспирируют в течение 5 минут с объемным расходом 1-5 дм^3/мин через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации просульфурона на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 1,7 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4^{0}С - 5 дней.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации просульфурона в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 - 5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика просульфурона.

7.7.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 7 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: 0,01 М орто-фосфорная кислота -ацетонитрил (45:55, по объему)

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

Рабочая длина волны: 240 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода просульфурона: 6,7 – 6,9 мин

Линейный диапазон детектирования: 2 - 20 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор имазамокса с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой (подготовленной по п. 7.3).

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х стандартных растворов различной концентрации. Если значения площади отличаются более, чем на 6% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 10 $см^3$ этанола, выдерживают 10 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 10 $см^3$.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^0С досуха, остаток растворяют в 5 $см^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.3.) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.7.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию просульфурона в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированного фильтра.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию просульфурона в пробе воздуха рабочей зоны X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_{20}, \text{ где}$$

C - концентрация просульфурона в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

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

V_{20} - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным (давление 760 мм рт.ст., температура 20° С) условиям

$$V_{20} = 0{,}386 * P * ut/(273+T),$$

где Т - температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.С,

P - атмосферное давление при отборе пробы, мм рт.ст.

u - расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин,

t - длительность отбора пробы, мин.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации просульфурона в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d): $|X_1 - X_2| \le d$.

$$d = d_{отн.} * \overline{X}/100, \text{ мг/м}^3,$$

где d -норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{отн.}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15%).

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, %, P = 0,95 или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, P = 0,95, где

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

11. 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.

12. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

gost.e-ecolog.ru