УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций Тритиконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1436а—03

1. Вводная часть

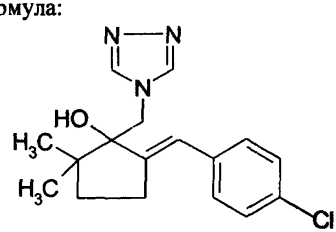
Фирма-производитель: Байер КропСайенс.

Торговое название: Премис.

Название действующего вещества по ИСО: Тритиконазол.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (1RS)-(E)-5-[(4-хлорфенил)метилен]-2,2-диметил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)-циклопентан-1-ол (ИЮПАК).

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{17}H_{20}ClN_3O$.

Молекулярная масса: 317,82.

Белый порошок без запаха.

Температура плавления: 139,0—140,5 °С.

Плотность при 20 °С: 1,324—1,366 кг/м^3.

Давление паров при 50 °С: менее 0,1 × 10 гПа.

gost.e-ecolog.ru

Хорошо растворим в дихлорметане, ацетоне, этилацетате, плохо – в гексане, растворимость в воде при 20 °С – 8,5 мг/л.

Стабилен в водных растворах.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля.

Краткая токсикологическая характеристика. Тритиконазол относится к веществам, опасным по ингаляционной токсичности ($ЛК_{50}$ крысы – 1 400 мг/м^3), малоопасным по острой пероральной ($ЛД_{50}$ крысы – более 2 000 мг/кг) и дермальной токсичности ($ЛД_{50}$ крысы – более 2 000 мг/кг).

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

ДСД – 0,005 мг/кг массы человека;

ОБУВ в воздухе рабочей зоны при применении – 1,0 мг/м^3;

ОБУВ в воздухе атмосферы при применении – 0,01 мг/м^3.

*Область применения препарата.*Тритиконазол – фунгицид контактного и системного действия, рекомендуемый для обработки семян пшеницы против многих грибов и ряда лиственных патогенов, таких как ржавчина, мучнистая роса, пятнистость, болезни всходов, колосковая головня. Расход препарата от 25 до 50 г д.в. на тонну зерна.

Зарегистрирован в России в качестве фунгицида под фирменными названиями Премис двести, кс (200 г/л), Премис, кс (25 г/л) – против головни, ржавчины, корневых гнилей, септориоза, мучнистой росы зерновых культур, с нормой расхода 0,15—0,25 л/т.

2. Методика измерения концентраций Тритиконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на определении Тритиконазола с помощью газожидкостной хроматографии с детектором постоянной скорости рекомбинации. Отбор воздуха осуществляется концентрированием аэрозоля на бумажные фильтры «синяя лента».

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.1.2. Избирательность метода

В предлагаемых условиях метод специфичен в присутствии компонентов препаративной формы, а также пестицидов, применяемых в интенсивной технологии выращивания зерновых культур.

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

Число параллельных определений – 10.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме – 0,5 нг.

Предел обнаружения в воздухе – 0,007 мг/м^3 (при отборе 75 л воздуха).

Диапазон определяемых концентраций – 0,007—0,112 мг/м^3.

Среднее значение определения – 94,4 %.

Стандартное отклонение (S) – 8,98 %.

Относительное стандартное отклонение (DS) – 2,84 %.

Доверительный интервал среднего – 6,42 %.

Суммарная погрешность измерения не превышает 13 %.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Тритиконазол с содержанием д.в. 99,3%	
Азот, осч	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Бумажные фильтры «синяя лента», предварительно промытые ацетоном	
Хромасорб W-HD с 3 % OV-101 (0,12—0,16 мм)	
Хроматон N-AW с 5 % SE-30 (0,16—0,20 мм),	
Хемапол	

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф «Цвет» или аналогичный, снабженный детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) с пределом детектирования по линдану $4 \cdot 10^{-14}$ г/см^3	
Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 2—3 мм	
Аспирационное устройство достаточной разрешающей способности типа ЭА-1	ТУ 25-11-1414—78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200 или аналогичные	ГОСТ 34104—80Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394—72
Колбы мерные, вместимостью 100 мл	ГОСТ 1770—74
Пипетки, вместимостью 0,1 и 1 мл	ГОСТ 20292—74
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или аналогичный	ТУ 25-11-917—74
Стаканы химические, вместимостью 100 мл	ГОСТ 25336—82Е
Стеклянные палочки	

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С ГОСТ 215—73Е
Фильтродержатель
Цилиндры мерные, вместимостью 10 мл ГОСТ 1770—74Е

2.4. Отбор проб

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

Воздух с объемным расходом 5,0 $дм^3$/мин аспирируют в течение 15 мин через фильтр «синяя лента». Фильтры с отобранными пробами, упакованные в полиэтиленовые пакеты, можно хранить при комнатной температуре в течение 30 дней.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (5 % SE-30 на Хроматоне N-AW) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 10—12 ч. Затем колонку подсоединяют к детектору, устанавливают параметры хроматографирования, указанные в п. 2.7.1, и проводят тренировку колонки в течение 8—10 ч, вводя в испаритель газового хроматографа по 1 мкл стандартного раствора Тритиконазола с концентрацией 100 мкг/мл.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор Тритиконазола с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г вещества в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранится в холодильнике в течение 6 месяцев.

Рабочие стандартные растворы с концентрациями 0,5; 1,5; 3,0; 5,0; 8,0 мкг/мл готовят из раствора, содержащего 100 мкг/мл Тритиконазола соответствующим разбавлением ацетоном. Растворы хранятся в холодильнике в течение 3 месяцев.

2.5.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика на определение Тритиконазола в испаритель хроматографа вводят по 1 мкл рабочего стандартного раствора с концентрациями 0,5; 1,5; 3,0; 5,0 и 8,0 мкг/мл.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение высоты хроматографического пика для каждой концентрации.

Строят градуировочный график зависимости высоты хроматографического пика в мм от содержания Тритиконазола в пробе в нг.

2.6. Описание определения

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, заливают 10 мл ацетона и оставляют на 4—5 мин. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 мл.

Далее объединенный экстракт упаривают в грушевидных колбах на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 45 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают током теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 мл ацетона и 1 мкл полученного раствора анализируют по п. 2.7.

2.7. Условия хроматографирования градуировочных и анализируемых растворов

Хроматограф газовый «Цвет-570», с детектором постоянной скорости рекомбинации.

2.7.1. Неподвижная фаза – 5 % SE-30 на Хроматоне N-AW (0,16—0,20 мм)

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра	64 · 10 Ом.
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч.
Температура термостата колонки	240 °С;
детектора	340 °С;
испарителя	390 °С.
Скорость газа-носителя (азот)	35 мл/мин.
Объем вводимой пробы	1 мкл.
Абсолютное время удерживания	1 мин 30 с.
Линейный диапазон детектирования	0,5—8,0 нг.

2.7.2. Альтернативная хроматографическая фаза

Неподвижная фаза – 3 % OV-101 на Хромасорбе W-HD (0,12—0,16 мм).

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра	$32 \cdot 10^{10}$ ом.
Скорость движения ленты самописца	240 мм/ч.
Температуры термостата колонки	235 °С;
детектора	340 °С;
испарителя	390 °С.
Скорость газа-носителя (азота)	30 мл/мин.
Объем вводимой пробы	1 мкл.
Абсолютное время удерживания	1 мин 32 с.
Линейный диапазон детектирования	0,5—8,0 нг.

Среднюю высоту пика вычисляют из результатов трех последовательных вводов пробы в испаритель хроматографа. Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор с концентрацией 8,0 мкг/мл, разбавляют ацетоном.

2.8. Обработка результатов анализа

Содержание Тритиконазола в воздухе рассчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$C = \frac{A \cdot B}{b \cdot V}, \text{ где}$$

C – содержание тритиконазола в воздухе, мг/м^3;

A – количество вещества, найденное по градуировочному графику в анализируемом объеме пробы, нг;

B – общий объем пробы для хроматографирования, мл;

b – объем пробы, вводимый в хроматограф, мкл;

V – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), л.

$$V = 0{,}383 \frac{P}{273 + T} ut, \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

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

t – длительность отбора пробы, мин.

3. Требования техники безопасности

При выполнении измерений концентраций Тритиконазола в воздухе необходимо соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях в соответствии с «Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемиологического режима и личной гигиены при работе в лечебных и санитарно-эпидемиологических учреждениях системы МЗ СССР» (№ 2455—81 от 20.10.81), а также требования, изложенные в документации на прибор.

4. Разработчики

Калинин В. А., проф., к. с-х. н.; Довгилевич Е. В., к. биол. н.; Калинина Т. С., к. с-х. н.; Довгилевич А. В., к. хим. н.

Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева.

Учебно-научный консультационный центр «Агроэкология пестицидов и агрохимикатов». 127550, Москва, Тимирязевская ул., д. 53/1. Телефон: (095) 976-37-68, факс: (095) 976-43-26.

gost.e-ecolog.ru