Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1802—4.1.1820—03;
4.1.1822—4.1.1826—03

Выпуск 5

Издание официальное

Москва • 2007

208

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель министра здравоохранения
Российской Федерации
Г.Г. Онищенко

18.12.03

МУК 4.1. 1824-03

Дата введения: с 1 апреля 2004 г.

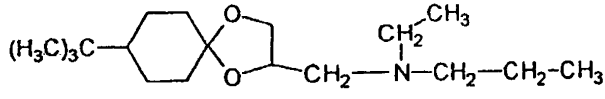
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций спироксамина в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

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

Спироксамин - действующее вещество препарата ФАЛЬКОН, КЭ(25 г/л спироксамина + 167 г/л тебуконазола + 43 г/л триадименола), фирма производитель Байер КропСайенс ГмбХ, Германия.

8-третбутил-1,4-диоксаспиро[4.5]декан-2-ил-метил(этил)(пропил)амин (IUPAC).



$C_{18}H_{35}NO_2$.

Молекулярная масса 297,5.

Существует в виде смеси диастереоизомеров 1:2=49-56% : 51-44%. Ниже приведены (если не указано особо) свойства для смеси диастереоизомеров.

Вязкая жидкость бледно желтого цвета без запаха. Температура кипения 120°С при 6,7 Па. Давление паров 9.7 mPa (20 °С) и 17 mPa (25°С) для изомеров 1 и 2, соответственно.

Хорошо растворим в органических растворителях. Растворимость при 20°С в ацетоне, ацетонитриле, дихлорметане, гексане, пропаноле, толуоле более 200 г/л.

Растворимость в воде при 20 °С (г/л): при pH 3 - > 200; при pH 7 - 0,470 (изомер 1) и 0,340 (изомер 2); при pH 9 - 0,014 (изомер 1) и 0,010 (изомер 2).

Коэффициент распределения в системе н-октанол - вода K_{ow} lgP = 2,79 (изомер 1) и 2,92 (изомер 2).

Спироксамин не разлагается в течение 30 дней при 25°С в водных растворах с диапазоном pH от 5 до 9. Период полураспада изомера 1 и изомера 2 в водных растворах с pH 2,1 при 37°С 6,1 и 15,4 ч, соответственно. Изомер 1 разрушается при повышенных температурах. Изомер 2 термостабилен.

Значения pK составляют 6,9 как для изомера 1, так и для изомера 2.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль + пары.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс: ~595 мг/кг (самцы), > 560 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 1600 мг/кг (самцы), ~ 1068 мг/кг (самки), острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс ~ 2772 мг/м^3 (самцы), ~ 1982 мг/м^3 (самки).

Область применения препарата

Фалькон, КЭ - комбинированный фунгицид широкого спектра действия на посевах зерновых культур и виноградниках, содержит спироксамина 250 мг/л + тебуконазола 167 г/л + триадименола 43 г/л.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) спироксамина в воздухе рабочей зоны – 0,3 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 спироксамина выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором.

Концентрирование спироксамина из воздуха осуществляют на фильтры из пенополиуретана, экстракцию с фильтра проводят этилацетатом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 3 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5 х 10^{-13} г/с.	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Микрошприц типа МШ-10М, вместимостью 10 $мм^3$	ТУ 2.833.105
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 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Спироксамин с содержанием действующего вещества 97,3% (Байер, Германия)	
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375-78
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), ч	ГОСТ 22300

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394
Колонка капиллярная НР-50, длиной 30 м, внутренним	

диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пенополиуретан ППУ	ТУ 2254-153-04691277-95
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	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737

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.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019 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 газовом 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят очистку гексана и этилацетата (при необходимости), приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Очистка н-гексана

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

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор спироксамина для градуировки (концентрация 100 мг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г спироксамина, доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев.

Растворы № 1-4 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.3.2. Рабочие растворы № 1-4 спироксамина для градуировки (концентрация 3.0 – 20 мкг/см^3) В 4 мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают по 1.5, 3.0, 5.0 и 10.0 см^3 стандартного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1 - 4 с концентрацией спироксамина 3.0, 6.0, 10.0 и 20.0 мкг/см^3, соответственно, что соответствует концентрации изомера № 1 и изомера № 2 спироксамина по 1.5; 3.0; 5.0 и 10.0 мкг/см^3.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 7-ми дней.

7.4. Приготовление фильтров из пенополиуретана для обора проб воздуха

Из пенопоиурстана вырезают фильтр толщиной 2 – 2,5 мм, диаметром 48-50 мм, соответсвующим внутреннему диаметру фильтродержателя. Фильтр 3 раза промывают этилацетатом порциями по 25-30 см^3 на воронке Бюхнера, сушат с помощью

разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре.

7.5. 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 4-6 $дм^3$/мин через фильтр из пенополиуретана, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации спироксамина на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 20 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4^{0}С - 10 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площадей пиков (отн. единицы) от концентрации изомеров № 1 и № 2 спироксамина в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 1 - 4.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков изомеров № 1 и № 2 спироксамина.

7.6.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Колонка капиллярная HP-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 350^{0}С

испарителя: 260^{0}С

Программированный нагрев колонки: 240^{0}С (4 мин), от 240 до 270 ^{0}С со скоростью 10 град./мин, 270^{0}С (2 мин).

Скорость воздуха 200 $см^3$ /мин; водорода 11,2 $см^3$/мин; газа 3 (азот) 30 $см^3$/мин

Скорость газа 1 (азот): 35 см/сек, давление 164,39 кПа, поток 1,8062 $см^3$/мин, деление потока 1 : 5,536, сброс 10 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода изомера №1 спироксамина: 2 мин 46 сек;

изомера № 2 спироксамина: 2 мин 57 сек

Линейный диапазон детектирования: 1,5 - 10 нг (по каждому из изомеров)

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор спироксамина с концентрацией 20 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х стандартных растворов различной концентрации. Если значения площади отличаются более, чем на 7 % 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 $см^3$ этилацетата, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этилацетатаа объемом 10 $см^3$.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45^0С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1 $см^3$ гексана и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков изомера № 1 и изомера № 2, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию изомеров спироксамина в хроматографируемом растворе.

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

9. Обработка результатов измерений

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

$$X = (C_1 + C_2) * W/V_{20}, \text{ где}$$

C_1 и C_2 - концентрация изомеров № 1 и № 2 спироксамина (соответственно) 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,

Р - 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 спироксамина 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): $|X_1 - X_2| \leq d$.

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

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, %, Р = 0,95 или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, Р = 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., Рогачева С.К. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).