4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКЕТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1417 - 03; 4.1.1421 - 4.1.1425 -03;

4.1.1473 - 4.1.1477 - 03; 4.1.1785 - 4.1.1792 - 03

Выпуск 3
Часть 9

Издание официальное

Москва • 2007

gost.e-ecolog.ru

126

УТВЕРЖДАЮ

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

31.10.03 МУК 4.1. 1785-03

Дата введения: 01.02.2004 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций Пропамокарба гидрохлорида в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии для определения в нем массовой концентрации пропамокарба гидрохлорида в диапазоне 0,35 -4,2 мг/м^3.

Пропамокарб гидрохлорид - действующее вещество препарата ПРЕВИКУР, ВК (607 г/л), фирма- производитель АВЕНТИС КРОП САЙЕНС, Германия.

Пропил 3-(диметиламино)пропилкарбамат, гидрохлорид (IUPAC)

$$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2NHCOOCH_2CH_2CH_3 \times HCl$$

$C_9H_{21}ClN_2O_2$

Мол. масса 224,7

Бесцветное кристаллическое, гигроскопичное вещество, не имеет запаха. Температура плавления 45 -55° С. Давление паров при 25° С : 0,8 мПа. Растворимость в органических растворителях при 25°С (г/дм^3): метанол - более 500; дихлорметан - 430; изопропиловый спирт - более 300; гексан, толуол - менее 0,1. Растворимость в воде при 25° С (г/дм^3): 867. Коэффициент распределения н-октанол - вода K_{ow} 0,0018. Гидролитически и фотолитически стабильное вещество, устойчиво к окислению в пределах 25-400° С.

Может присутствовать в воздухе рабочей зоны в виде аэрозоля и паров.

127

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 8000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 3000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс - более 3960 мг/м^3.

Область применения препарата

Пропамокарб гидрохлорид - системный фунгицид, рекомендуемый для борьбы с корневыми гнилями, фитофторозом,пероноспорозом овощных, декоративных культур и табака путем внесения в почву, опрыскиванием вегетирующих растений и обработкой семян, корней рассады, клубней, клубнелуковиц перед посадкой.

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны - 0,7 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью (δ), не превышающей ±18,2%, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций пропамокарба гидрохлорида выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование пропамокарба гидрохлорида из воздуха осуществляют на последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и поглотитель, содержащий этиловый спирт.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы - 2,5 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф "Цвет-500 М", термоионный детектор (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле 1,5 x 10^{-12} г/см^3	ГОСТ 26703
Микрошприцы типа МШ-1М вместимостью 1мм^3	ТУ 2.833.105

Аспирационное устройство ОП-442 ТЦ	ИРМБ 418.311.001 ТО
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-80Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	ТУ 215-73Е
Мерные колбы вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Пипетки: вместимостью 1, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29287-91
вместимостью 15 $см^3$	ГОСТ 1770-74

Допускается использование средств измерений с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пропамокарб гидрохлорид с содержанием действующего вещества 74,4% (Авентис Кроп Сайенс)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293-79
Метиловый спирт, хч	ГОСТ 6995-77
Натрия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 4221-76
Хромосорб W-HP с 3% OV-1+ 7,5% QF-1 + 3% XE-60 (0,16-0,20 мм), ЗАО "Предприятие Химресурс", Россия	
Хроматон N-AW-HMDS с 3% Карбовакса 20 М (0,20 - 0,25 мм), Хеманол, Чехия	
Этиловый спирт	ГОСТ 5964-67

3.3. Вспомогательные устройства

Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки химические, конусные, диаметром 34-40 мм	ГОСТ 25336-82Е
Груша резиновая	
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 10394-72
Поглотительные приборы	
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169	ТУ 25-11-917-76

фирмы Buchi, Швейцария

Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$ ГОСТ 25336-82Е

Стеклянные палочки

Фильтродержатели пластмассовые, диаметром 18 - 20 мм

Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм

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

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1005-88.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового 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 лиц, 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 в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150-69 при температуре воздуха $(20\pm10)^0$С, атмосферном давлении 630 - 800 мм рт. ст. и 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 следующие работы: приготовление растворов гидроксида натрия, стандартных растворов пропамокарба гидрохлорида,

подготовку хроматографической колонки и бумажных фильтров для отбора проб, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7. 1. Приготовление растворов гидроксида натрия

7.1.1. 0,1 н раствор гидроксида натрия. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,400 г гидроксида натрия, доводят объем до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

7.1.2. 0,01 н раствор гидроксида натрия. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 0,1 н раствора гидроксида натрия, доводят объем до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

7. 2. Приготовление стандартных растворов

7.2.1. Исходный раствор пропамокарба гидрохлорида для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0135 г пропамокарба гидрохлорида (содержание основного вещества 74,4%), растворяют в 50-70 см^3 метанола, добавляют 1 см^3 0,1 н раствора едкого натра в метаноле, тщательно перемешивают, затем доводят метанолом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.2.2. Рабочие растворы №№ 1-5 для градуировки (концентрации 2,5-30,0 мкг/см^3). В мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят по 2,5; 5,0 и 10 см^3 исходного стандартного раствора (п. 7.2.1.) с концентрацией 100 мкг/см^3, доводят объем до метки метанолом. Получают растворы №№ 1-3 с концентрациями 2,5; 5 и 10 мкг/см^3. Для приготовления растворов №№ 4 и 5 с концентрациями 20 и 30 мкг/см^3 в мерные колбы вместимостью 50 см^3 вносят 10 и 15 см^3 исходного стандартного раствора (п. 7.2.1.) с концентрацией 100 мкг/см^3, соответственно, доводят объем до метки метанолом. Растворы хранятся в холодильнике в течение недели.

7.3 Подготовка бумажных фильтров

Бумажные фильтры "синяя лента" промывают дважды этиловым спиртом, помещая в емкость с растворителем, сушат. Для проверки чистоты неэкспонированный фильтр подвергают экстракции (трижды по 10 см^3 этилового спирта), после упаривания экстракта остаток растворяют в 2 см^3 0,01 н едкого натра в этаноле и

анализируют по п. 7.6.1. При наличии пиков, время выхода которых совпадает с временем удерживания пропамокарба, процедуру промывки повторяют.

7.4. 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 2 пробы, для чего воздух с объемным расходом 2 дм^3/мин аспирируют в течение 7,5 минут через последовательно соединенные фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель, и поглотитель, содержащий 5 см^3 этилового спирта.

Для измерения концентрации пропамокарба гидрохлорида на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 15 дм^3 воздуха.

Срок хранения в холодильной камере при +4^{0}С отобранных проб (фильтры помещены в закрытые бюксы), - 10 дней.

7.5. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки

Готовую насадку (3% OV-1+ 7,5% QF-1+ 3% XE-60 (0,16-0,20 мм) на Хромосорбе W-HP или 3% Карбовакса 20 М на Хроматоне N-AW-HMDS (0,20 - 0,25 мм) засыпают в стеклянную колонку длиной 2 м, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 5 часов.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах пропамокарба гидрохлорида. Она выражает зависимость высоты пика (мм) от концентрации пропамокарба гидрохлорида в растворе (мкг/см^3) и строится с использованием 5-ти стандартных растворов №№ 1-5, приготовленных по п. 7.2.2. В испаритель прибора вводят по 1 мм^3 данных градуировочных растворов и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1.

7.6.1. Условия хроматографирования

Хроматограф газовый серии "Цвет - 500" с термоионным детектором.

7.6.1.1. Хроматографическая колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хромосорбом W-HP с 3% OV-1+ 7,5% QF-1+ 3% XE-60 (0,16-0,20 мм),

Температура термостата колонки - 190° С

детектора - 340°С

испарителя - 200°С

Скорость газа-носителя (азота) - 30 ± 1 $см^3$/мин

Расход водорода -15 ± 0,5 $см^3$/мин

Расход воздуха - 170 ± 2 $см^3$/мин

Рабочая шкала электрометра 16×10^9 ом

Скорость движения ленты самописца 240 мм/час

Объем вводимой пробы - 1$мм^3$

Время удерживания пропамокарба - 135±2 сек

Линейный диапазон детектирования: 2,5 - 30,0 нг

7.6.1.2. Альтернативная колонка

Хроматографическая колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм, заполненная Хроматоном N-AW-HMDS с 3% Карбовакса 20 М (0,20 - 0,25 мм),

Температура термостата колонки - 190° С

детектора - 340°С

испарителя - 230°С

Прочие условия хроматографирования те же.

Градуировочную характеристику контролируют ежедневно по 1-2 -м стандартным растворам различной концентрации. Если получаемые результаты 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 $см^3$ и экстрагируют трижды порциями этилового спирта по 10 $см^3$ в течение 10 минут, периодически перемешивая. Объединенные экстракты и растворы из поглотительных сосудов сливают в грушевидные отгонные колбы, при этом поглотители трижды промывают этиловым спиртом порциями по 5 $см^3$, фильтры отжимают стеклянной палочкой. Раствор упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 40^0 С почти досуха, оставшийся растворитель

отдувают потоком теплого воздуха. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ 0,01 н раствора гидроксида натрия в этиловом спирте, хроматографируют в условиях, указанных в пп. 7.6.1.1. или 7.6.1.2.

Осуществляют не менее двух параллельных вводов пробы в инжектор хроматографа. Количественное определение пропамокарба гидрохлорида в пробе проводят по градуировочной характеристике.

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор с концентрацией 30,0 мкг/ $см^3$ (измерение по п. 7.6.1.), разбавляют этиловым спиртом.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию пропамокарба гидрохлорида в пробе воздуха, X, $мг/м^3$ рассчитывают по формуле:

$$X = C \times W/V_{20}, \text{ где}$$

X - содержание пропамокарба гидрохлорида в пробе воздуха, $мг/м^3$;

C - концентрация пропамокарба гидрохлорида в хроматографируемом растворе, установленная по градуировочной характеристике, $мкг/см^3$;

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

V_{20} - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 20 ° С), $дм^3$.

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

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.

Если пробоотборное устройство фиксирует объем воздуха (V, $дм^3$), в вышеприведенной формуле произведение ut заменяется на V.

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): $|X_1 - X_2| \le d$.

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

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

$d_{отн}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 13%).

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении норматива d выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

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

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., Волчек С.И., Волкова В.П. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.)

gost.e-ecolog.ru