ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XIУ-я

Москва - 1984

gost.e-ecolog.ru

"утверждаю"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

_____ А.И.Заиченко
"24" августа 1983г
№ 2863-83

Временные

Методические указания
по газохроматографическому определению концентраций препарата 242 и металлилхлорида /МХ/ в воздухе рабочей зоны и в воздухе безопасных зон разрыва от фумигируемых объектов

Препарат 242 – бесцветная маслянистая жидкость с резким специфическим запахом, летучесть 164мг/л при 20°С, d_4^{20}= 1,651г/см^3, температура кипения 112°С, в воде не растворим, хорошо растворим в этаноле, эфире. Выпускается в форме технического продукта, содержащего не менее 96% д.в. При применении может находиться в воздухе в виде паров и аэрозоля.

$CH_2=C(CH_3)-CH_2Cl$

М.м. 90,55

Металлилхлорид /действующее начало – 2 – метил-3-хлорпропен-1/ – бесцветная жидкость с резким запахом, d_4^{20}= 0,933г/см^3, температура кипения 69-72°С. Растворимость в воде 0,1%, хорошо смешивается со всеми органическими растворителями, упругость паров при 0°С – 4, 20°– 102,3-110, 40° – 250 мм.рт.ст. Очень летучее, высокоогнеопасное вещество, умеренно стойкое во внешней среде /разлагается в течение 6 месяцев/. Выпускается в виде 93%-го технического продукта. При применении может находить-

ся в воздухе в виде паров и аэрозоли.

I. Характеристика метода

1. Определение основано на использовании газожидкостной хроматографии на приборе с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР - вариант ДЗЗ).
2. Отбор проб проводится без концентрирования.
3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,0006нг (ХП), 0,009нг (МХ)
4. Предел измерения в воздухе -0,00013мг/м^3 (ХП), 0,0018мг/м^3 (МХ).
5. Диапазон измеряемых концентраций -0,00013-0,033мг/м^3 (ХП), 0,0018-0,4665мг/м^3 (МХ)
6. Определению не мешают другие галогенсодержащие фумиганты.
7. Граница суммарной погрешности измерения - ± 10,5% (ХП), ± 9,42% (МХ)
8. ПДК ХП в воздухе рабочей зоны не установлен; в атмосферном воздухе: макс.раз. 0,01мг/м^3; ср.сут. 0,007мг/м^3 (расч.). ПДК МХ в воздухе рабочей зоны - 1мг/м^3; в атмосферном воздухе: макс.раз. - 0,02мг/м^3; ср.сут. - 0,01мг/м^3 (расч.).

II. Реактивы, растворы, материалы

Препарат 242, свежеперегнанный, ГОСТ 12263-77

Металлилхлорид, свежеперегнанный, ГОСТ 20273-74

Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78

Хроматографическая насадка - хроматон N-AW, силанизированный ГМДС с 5% SE-30 /0,20-0,25мм/

Газообразный азот (осч) в баллонах с редуктором, ГОСТ 9293-74

III. Приборы и посуда

Хроматограф "Цвет - 106" с детектором постоянной скорости рекомбинации или иной хроматограф снабженный аналогичным детектором

Стеклянная хроматографическая колонка 3000х3мм

Аспирационное устройство, ТУ 64-1-862-77
Шприцы стеклянные, на 5мл с ценой деления 0,5мл, ТУ 64-1--863-79
Микрошприцы МШ-10 с ценой деления 0,2мкл
Секундомер, ГОСТ 5072-72
Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75
Колбы мерные, на 100, 1000мл, ГОСТ 1770-74
Газовые пипетки на 1л, 0,5л, 0,1л, ГОСТ 18954-73
Бутыли стеклянные, на 10л

IУ. Условия отбора проб воздуха

Отбор проб воздуха проводят в газовые пипетки емкостью 0,5л обычными методами (электроаспирация, жидкостная аспирация, предварительное вакуумирование пипеток). Пробы воздуха для хроматографирования отбирают медицинским шприцем емкостью 5мл путем прокола резины заглушки газовой пипетки. Анализы рекомендуется проводить в день отбора проб. Смазывать поршень шприца вазелином или другим жиром не следует.

У. Условия анализа:

Длина колонки – 3000мм
Диаметр колонки – 3мм
Твердый носитель – Хроматон N-AW
Жидкая фаза – 5% SE-30
Температура колонки – 70°С
Температура испарителя – 110°С
Температура детектора – 130°С
Газ носитель – азот
Скорость на выходе из колонки – 20мл/мин
Скорость газа для поддувки детектора – 200мл/мин
Скорость диаграммной ленты – 720мм/час
Объем вводимой пробы – 0,5-5,0мл
Время удерживания воздуха – 1мин 32сек.
Время удерживания МХ – 4мин 45сек
Время удерживания – 9мин 9сек.

Продолжительность анализа - 12мин.

Хроматографируемые пробы воздуха вводят через самоуплотняющуюся мембрану медицинским шприцем на 5мл. Необходимо всю серию анализов проводить с одним и тем же шприцем, скорость ввода пробы должна бы ь постоянной.

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки.

Для построения калибровочной кривой готовят калибровочные смеси.

Калибровочные смеси готовят многократным разбавлением аликвоты начальной стандартной смеси. В отвакуумированную бутыль емкостью 10л вводят микрошприцем 4мкл препарата242 Затем бутыль заполняют воздухом. Последовательно соединяют 3 бутыли с одинаковой концентрацией препарата. Через 2-3 часа из бутыли берут 1мл и вводят в 1 литровую отвакуумированную газовую пипетку, заполняя потом пипетку воздухом. Последовательно соединяют 3 газовые пипетки с одинаковой концентрацией препарата 242

Через 2-3 часа из пипетки отбирают 1,5 мл воздушной смеси и вводят в вакуумированные газовые пипетки на 0,5 и 0,1л, вводя в первую 1мл смеси, а в другую 0,5мл. В первой пипетке создается концентрация $13{,}208 \cdot 10^{-7}$мкг/мл, во второй $33{,}02 \cdot 10^{-7}$мкг/мл. В хроматограф вводят из первой пипетки ($13{,}208 \cdot 10^{-7}$мкг/мл) от 0,5 мл до 5мл и из второй пипетки ($33{,}02 \cdot 10^{-7}$мкг/мл) аликвоты от 3 мл до 5 мл. Строят калибровочную кривую отражающую зависимость площади пика от количества препарата 242.

При приготовлении вышеперечисленных смесей для лучшего перемешивания препарата 242 нижнюю часть бутылей, газовые пипетки следует попеременно нагреть и охладить. Отбор проб калибровочных смесей осуществлялся при температуре 20°С. Калибровочную кривую необходимо строить не менее чем по 5 точкам, проводя 5 параллельных определений для каждой концентрации.

Калибровочные смеси МХ готовят аналогично смесям 242. В отвакуумированную бутыль на 10л вводят микрошприцем 5 мкл металлилхлорида и впускают воздух, затем 4 мл полученной смеси вводят в газовую пипетку на 1л и также разбавляют воздухом. Из последней пипетки 5 мл вводят в газовую пипетку на 0,5л ($18{,}66 \cdot 10^{-6}$мкг/мл), а 2,5мл в 0,1л пипетку ($46{,}65 \cdot 10^{-6}$мкг/мл). Последние 2 смеси используют для градуировочной кривой МХ.

Таблица I.

Данные построения калибровочного графика для определения препарата 242.

№ пп	Концентрация калибровочной смеси, мкг/мл	Количество смеси введенной в хроматограф, мл	Количество препарата 242 мкг	Средняя площадь пика, $мм^2$
I.	$I3,208 \cdot I0^{-7}$	0,5	$6,604 \cdot I0^{-7}$	22,5
2.	$I3,208 \cdot I0^{-7}$	I,0	$I3,208 \cdot I0^{-7}$	62,0
3.	$I3,208 \cdot I0^{-7}$	2,0	$26,4I6 \cdot I0^{-7}$	I75,0
4.	$I3,208 \cdot I0^{-7}$	3,0	$39,624 \cdot I0^{-7}$	230,0
5.	$I3,208 \cdot I0^{-7}$	4,0	$52,832 \cdot I0^{-7}$	320,0
6.	$I3,208 \cdot I0^{-7}$	5,0	$66,040 \cdot I0^{-7}$	4I0,0
7.	$33,02 \cdot I0^{-7}$	3,0	$99,06 \cdot I0^{-7}$	640,0
8.	$33,02 \cdot I0^{-7}$	4,0	$I32,08 \cdot I0^{-7}$	880,0
9.	$33,02 \cdot I0^{-7}$	5,0	$I65,I \cdot I0^{-7}$	I095,0

Таблица 2.

Данные построения калибровочного графика для определения металлихлорида

№ пп	Концентрация калибровочной смеси, мкг/мл	Количество смеси введенной в хроматограф, мл	Количество металлихлорида, мкг	Средняя площадь пика, $мм^2$
I.	$I8,66 \cdot I0^{-6}$	0,5	$9,33 \cdot I0^{-6}$	20,0
2.	$I8,66 \cdot I0^{-6}$	I,0	$I8,66 \cdot I0^{-6}$	30,0
3.	$I8,66 \cdot I0^{-6}$	2,0	$37,32 \cdot I0^{-6}$	72,0
4.	$I8,66 \cdot I0^{-6}$	3,0	$55,98 \cdot I0^{-6}$	I20,0
5.	$I8,66 \cdot I0^{-6}$	4,0	$74,64 \cdot I0^{-6}$	I68,0
6.	$I8,66 \cdot I0^{-6}$	5,0	$93,30 \cdot I0^{-6}$	208,0
7.	$46,65 \cdot I0^{-6}$	3,0	$I39,95 \cdot I0^{-6}$	320,0
8.	$46,65 \cdot I0^{-6}$	4,0	$I86,60 \cdot I0^{-6}$	468,0
9.	$46,65 \cdot I0^{-6}$	5,0	$233,25 \cdot I0^{-6}$	568,0

Концентрацию (X) в воздухе в мг/м^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{G \cdot V_I}{V_{20} \cdot V}, \quad \text{где:}$$

G – количество ХП или МХ, найденное в хроматографируемом объеме пробы (по калибровочному графику), мкг;

V_I – общий объем пробы, мл;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л;

V – объем пробы воздуха, вводимый в хроматограф, мл.

УI. Требования безопасности

При работе с металлилхлоридом и препаратом 242 соблюдать особые меры предосторожности предусматриваемые при контакте с СДЯ, с взрывоопасными и высокоогнеопасными веществами. Все работы следует проводить под руководством специалиста с применением индивидуальных средств защиты: фильтрующий противогаз марки А или ГП-4У, при высоких концентрациях – шланговые изолирующие противогазы, спецодежда (резиновые перчатки, сапоги, прорезиненный фартук, комбинезон), герметичные очки (ПО-2, ПО-3). Спецодежда должна быть из тканей с пленочными хлорвиниловыми покрытиями. Время отбора проб воздуха внутри фумигируемых помещений и близ них в противогазах не должно превышать 45мин.

УII. Разработчики

Бунятян Ю.А., Мурадян А.Г.
Армянский филиал ВНИИГИНТОКС-а, г. Ереван

gost.e-ecolog.ru