181

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель министра здравоохранения
Российской Федерации
Г.Г. Онищенко
18.12.2003
МУК 4.1.1820-03
Дата введения: с 1 апреля 2004 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

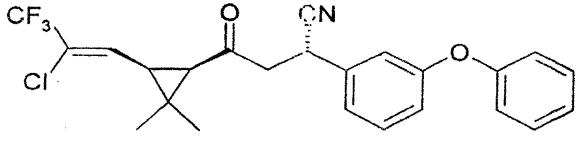
по измерению концентраций гамма-цигалотрина в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе массовой концентрации гамма-цигалотрина в диапазонах 0,05 - 0,5 мг/м^3 (воздух рабочей зоны) и 0,0005 – 0,005 мг/м^3 (атмосферный воздух).

Гамма-цигалотрин - действующее вещество препарата Вантекс, СК (60 г/л),

фирма производитель Дау АгроСаенсес, Австрия

(R)-α-циано-3-феноксибензил-(Z)-(1S,3S)-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпроп-1-енил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат



$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$
Мол. масса 449,86

Белый порошок без запаха. Температура плавления: 55,6^{0}C. Давление паров при 20^{0}C : 1,03 x 10^{-4} мПа. Плотность при 20^{0}C: 1,319 г/ см^3. Коэффициент распределения октанол/вода: $\log K_{ow}$ = 4,96 (19^{0}C) Растворим в большинстве органических растворителей: этилацетат, ацетон - более 500 г/кг, метанол – 0,138 г/см^3.

gost.e-ecolog.ru

Период полураспада в почве – $ДТ_{50}$ = 28 – 37 дней.

Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 50 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - 1500 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 0,028 – 0,04 мг/дм^3.

Область применения препарата

Гамма-Цигалотрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, отличающийся наличием только одного биологически активного изомера. Он эффективно подавляет развитие вредителей из отрядов жесткокрылых, перепончатокрылых, прямокрылых, двукрылых и чешуекрылых (имаго и личинки) в посевах зерновых культур, на плантациях картофеля, технических, ягодных и плодовых культур при норме расхода 5-12,5 г д.в./га. Проходит регистрационные испытания в России и странах СНГ под торговым названием Вантекс, 60 г/л, водная микрокапсулированная суспензия для применения на зерновых культурах, картофеле, на плантациях плодовых культур пастбищах с нормой расхода препарата 0,04 – 0,35 л/га (до 4-х обработок за сезон).

В России гигиенические нормативы не установлены.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерения концентраций гамма-цигалотрина выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов.

Концентрирование гамма-цигалотрина из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента", экстракцию с фильтра проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,05 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата (ДЭЗ) с пределом детектирования по линдану 5 х 10^{-14} г/с.	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95
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 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	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

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Гамма-цигалотрин с содержанием действующего вещества 99,7% (Дау Агросаенсес, Великобритания)	
Ацетон, о.с.ч.	ТУ-6-09-3513-86
Хромасорб W-HP (0,12 – 0,16 мм) с 3% OV-101	

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
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
Насос водоструйный	ГОСТ 10696

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
Хроматографическая колонка стеклянная длиной 1,5 м, внутренним диаметром 3 мм	
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.

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 ацетона (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (Хромасорб W-HP с 3% OV-101) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 270°С в течение 8-10 часов.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор гамма-цигалотирна для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г гамма-цигалотрина, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев.

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

7.3.2. Раствор № 1 гамма-цигалотирна для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного стандартного раствора гамма-цигалотрина с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1.), разбавляют ацетоном до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.3. Рабочие растворы № 2 -5 гамма-цигалотирна для градуировки (концентрация 0.05 - 0.5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0 см^3 стандартного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.3.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией гамма-цигалотрина 0,05, 0.1, 0.25 и 0.5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 5-ти дней.

7.4. Отбор проб

7.4.1. Воздух рабочей зоны

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-ти минут с объемным расходом 1-5 $дм^3$/мин через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации гамма-цигалотрина на уровне 0,05 $мг/дм^3$ необходимо отобрать 4 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при $+4^0C$ - 10 дней.

7.4.2. Атмосферный воздух

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02-81 "ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест". Воздух с объемным расходом 3-5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации гамма-цигалотрина на уровне 0,0005 $мг/дм^3$ необходимо отобрать 100 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при $+4^0C$ - 10 дней.

7.5. Установление градуировочной характеристики

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

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика гамма-цигалотрина.

7.5.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Кристалл-2000М» с детектором электронного захвата ионов.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хромасорбом W-HP (0,12 – 0,16 мм) с 3% OV-101

Температура термостата колонки - 230° С

детектора - 320° С

испарителя - 250° С

Скорость газа-носителя (азота) - 35 ± 1 $см^3$/мин

Объем вводимой пробы - 1 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания гамма-цигалотрина: 2 мин 24 сек – 2 мин 28 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,05 – 0,5 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор гамма-цигалотрина с концентрацией 0,5 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном.

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 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^{0}С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 4 $см^3$ (воздух рабочей зоны) или 1 $см^3$ ацетона (атмосферный воздух) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

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

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

9. Обработка результатов измерений

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

$$X = C * W/V_{20}, \text{ где}$$

C - концентрация гамма-цигалотрина 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) или нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0° С), дм^3

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

где T - 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.

K – коэффициент, равный 0,386 для воздуха рабочей зоны и 0,357 для атмосферного воздуха.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации гамма-цигалотрина 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., Рогачева С.К. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

gost.e-ecolog.ru