

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

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

**Сборник методических указаний**

**МУК 4.1.1417 - 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

126

## УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач  
Российской Федерации,  
Первый заместитель Министра здравоохранения  
Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

  
31.10.03 МУК 4.1.1485-03

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<sup>3</sup>.

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

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



C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

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<sup>3</sup>): метанол - более 500; дихлорметан - 430; изопропиловый спирт - более 300; гексан, толуол - менее 0,1. Растворимость в воде при 25° С (г/дм<sup>3</sup>): 867. Коэффициент распределения н-октанол - вода K<sub>ов</sub> 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<sup>3</sup>.

*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<sup>3</sup>.

**1. Погрешность измерений**

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью ( $\delta$ ), не превышающей  $\pm 18,2\%$ , при доверительной вероятности 0,95.

**2. Метод измерения**

Измерения концентраций пропамокарба гидрохлорида выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термомонным детектором (ГИД).

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",

термомонный детектор (ГИД) с пределом

детектирования по азоту в азобеззоне  $1,5 \times 10^{-12}$  г/см<sup>3</sup>

ГОСТ 26703

Микрошприцы типа МШ-1М

емкостью 1мм<sup>3</sup>

ТУ 2.833.105



фирмы Vuchi, Швейцария

Стаканы химические, вместимостью 100 см<sup>3</sup>

ГОСТ 25336-82E

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  $(20 \pm 10)^{\circ}\text{C}$ , 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 пронамокарба гидрохлорида,

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

### **7.1. Подготовка растворов гидроксида натрия**

7.1.1. *0,1 н раствор гидроксида натрия.* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора гидроксида натрия, доводят объем до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

### **7.2. Подготовка стандартных растворов**

7.2.1. *Исходный раствор пропанокарба гидрохлорида для градуировки (концентрация 100 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,0135 г пропанокарба гидрохлорида (содержание основного вещества 74,4%), растворяют в 50-70 см<sup>3</sup> метанола, добавляют 1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>).* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят по 2,5; 5,0 и 10 см<sup>3</sup> исходного стандартного раствора (п. 7.2.1.) с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>, доводят объем до метки метанолом. Получают растворы №№ 1-3 с концентрациями 2,5; 5 и 10 мкг/см<sup>3</sup>. Для приготовления растворов №№ 4 и 5 с концентрациями 20 и 30 мкг/см<sup>3</sup> в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят 10 и 15 см<sup>3</sup> исходного стандартного раствора (п. 7.2.1.) с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup> этилового спирта), после упаривания экстракта остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>/мин аспирируют в течение 7,5 минут через последовательно соединенные фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель, и поглотитель, содержащий 5 см<sup>3</sup> этилового спирта.

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

Срок хранения в холодильной камере при +4<sup>0</sup>С отобранных проб (фильтры помещены в закрытые боксы), - 10 дней.

#### **7.5. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки**

Готовую засадку (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<sup>0</sup>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<sup>3</sup>) и строится с использованием 5-ти стандартных растворов №№ 1-5, приготовленных по п. 7.2.2. В испаритель прибора вводят по 1 мм<sup>3</sup> 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),

132

Температура термостата колонки - 190°С  
детектора - 340°С  
испарителя - 200°С  
Скорость газа-носителя (азота) -  $30 \pm 1$  см<sup>3</sup>/мин  
Расход водорода -  $15 \pm 0,5$  см<sup>3</sup>/мин  
Расход воздуха -  $170 \pm 2$  см<sup>3</sup>/мин  
Рабочая шкала электрометра  $16 \times 10^9$  ом  
Скорость движения ленты самописца 240 мм/час  
Объем вводимой пробы - 1мм<sup>3</sup>  
Время удерживания пропамокарба -  $135 \pm 2$  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  $\pm 7\%$  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<sup>3</sup> и экстрагируют трижды порциями этилового спирта по 10 см<sup>3</sup> в течение 10 минут, периодически перемешивая. Объединенные экстракты и растворы из поглощительных сосудов сливают в грушевидные отгонные колбы, при этом поглощители трижды промывают этиловым спиртом порциями по 5 см<sup>3</sup>, фильтры отжимают стеклянной палочкой. Раствор упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 40°С почти досуха, оставшийся растворитель



отдувают потоком теплого воздуха. Сухой остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> (измерение по п. 7.6.1.), разбавляют этиловым спиртом.

### 9. Обработка результатов измерений

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

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

$X$  - содержание пропамокарба гидрохлорида в пробе воздуха, мг/м<sup>3</sup>;

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

$W$  - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

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

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

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<sup>3</sup>/мин,

$t$  - длительность отбора пробы, мин.

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

### 10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ( $\bar{X}$ ) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$  ( $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$ ), расхождение между которыми

134

не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости ( $d$ ):  $|X_1 - X_2| \leq d$ .

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

где  $d$  -норматив оперативного контроля сходимости,  $\text{мг/м}^3$ ;

$d_{\text{опн}}$  -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  $\bar{X}$  ( $\text{мг/м}^3$ ), характеристика погрешности  $\delta$ , %,  $P = 0,95$  или  $\bar{X} \pm \Delta$   $\text{мг/м}^3$ ,  $P = 0,95$ , 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.)