

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 XIV-я

Москва - 1964

"утверждаю"

Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССРА.И. Заиченко

"24" августа 1983г

№ 2863-83

Временные

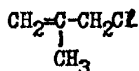
Методические указания

по газохроматографическому определению концентраций
препарата 242 и метилхлорида /МК/ в воздухе
рабочей зоны и в воздухе безопасных зон разрыва от
фумигируемых объектов

Препарат 242

- бес-

цветная маслянистая жидкость с резким специфическим запахом,
летучесть 164мг/л при 20°C, $d_4^{20} = 1,651\text{г/см}^3$, температура кипения 112°C, 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.



М.м. 90,55

Метилхлорид /действующее начало - 2 - метил-3-хлорпропен-1/ - бесцветная жидкость с резким запахом, $d_4^{20} = 0,933\text{г/см}^3$, температура кипения 69-72°C. Растворимость в воде 0,1%, хорошо смешивается со всеми органическими растворителями, упругость паров при 0°C - 4, 20°C - 102,30-110, 40°C - 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 находиться-

ся в воздухе в виде паров и аэрозолей.

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/м³ (ХП), 0,0018мг/м³ (МХ).
5. Диапазон измеряемых концентраций - 0,00013-0,033мг/м³ (ХП), 0,0018-0,4665мг/м³ (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/м³; ср.сут. 0,007мг/м³ (расч.). ПДК МХ в воздухе рабочей зоны - 1мг/м³; в атмосферном воздухе: макс.раз. - 0,02мг/м³; ср.сут. - 0,01мг/м³ (расч.).

II. Реактивы, растворы, материалы

Препарат 242, свежеперегнанный, ГОСТ 12263-77

Металлхлорид, свежеперегнанный, ГОСТ 20273-74

Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78

Хроматографическая насадка - хроматон М-АВ, силианизированный ГМС 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

Стеклоянная хроматографическая колонка 3000х3мм

Аспирационное устройство, ТУ 64-1862-77

Шприцы стеклянные, на 5мл с ценой деления 0,5мл, ТУ 64-I-863-79

Микрошприцы МШ-Ю 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

Бутылки стеклянные, на 10л.

IV. 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. Анализ 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 М-АV
Жидкая фаза	- 5% SE-30
Температура колонки	- 100°C
Температура испарителя	- 110°C
Температура детектора	- 130°C
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 - 12 мин.

Хроматографируемые пробы воздуха вводят через самоуплотняющуюся мембрану медяпинским шприцем на 5 мл. Необходимо все серии анализов проводить с одним и тем же шприцем, скорость ввода пробы должна бы в 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 бутылку емкостью 10 л вводят микрошприцем 4 мл препарата 242. Затем бутылку заполняют воздухом. Последовательно соединяют 3 бутылки с одинаковой концентрацией препарата. Через 2-3 часа из бутылки берут 1 мл 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 0,1 л, вводя в первую 1 мл смеси, а в другую 0,5 мл. 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 5 мл 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 бутылки, газовые пипетки следует попеременно нагреть и охладить. Отбор проб калибровочных смесей осуществляется при температуре 20°C. Калибровочную кривую необходимо строить не менее чем по 5 точкам, проводя 5 параллельных определений для каждой концентрации.

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

Таблица 1.

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
1.	$13,208 \cdot 10^{-7}$	0,5	$6,604 \cdot 10^{-7}$	22,5
2.	$13,208 \cdot 10^{-7}$	1,0	$13,208 \cdot 10^{-7}$	62,0
3.	$13,208 \cdot 10^{-7}$	2,0	$26,416 \cdot 10^{-7}$	175,0
4.	$13,208 \cdot 10^{-7}$	3,0	$39,624 \cdot 10^{-7}$	230,0
5.	$13,208 \cdot 10^{-7}$	4,0	$52,832 \cdot 10^{-7}$	320,0
6.	$13,208 \cdot 10^{-7}$	5,0	$66,040 \cdot 10^{-7}$	410,0
7.	$33,02 \cdot 10^{-7}$	3,0	$99,06 \cdot 10^{-7}$	640,0
8.	$33,02 \cdot 10^{-7}$	4,0	$132,08 \cdot 10^{-7}$	880,0
9.	$33,02 \cdot 10^{-7}$	5,0	$165,1 \cdot 10^{-7}$	1095,0

Таблица 2.

Данные построения калибровочного графика
для определения таллия хлорида

№ пп	:Концентрация калибровочной смеси, мкг/мл	:Количество смеси введенной в хроматограф, мл	:Количество таллия хлорида, мкг	:Средняя площадь пика, мм ²
1.	$18,66 \cdot 10^{-6}$	0,5	$9,33 \cdot 10^{-6}$	20,0
2.	$18,66 \cdot 10^{-6}$	1,0	$18,66 \cdot 10^{-6}$	30,0
3.	$18,66 \cdot 10^{-6}$	2,0	$37,32 \cdot 10^{-6}$	72,0
4.	$18,66 \cdot 10^{-6}$	3,0	$55,98 \cdot 10^{-6}$	120,0
5.	$18,66 \cdot 10^{-6}$	4,0	$74,64 \cdot 10^{-6}$	168,0
6.	$18,66 \cdot 10^{-6}$	5,0	$93,30 \cdot 10^{-6}$	208,0
7.	$46,65 \cdot 10^{-6}$	3,0	$139,95 \cdot 10^{-6}$	320,0
8.	$46,65 \cdot 10^{-6}$	4,0	$186,60 \cdot 10^{-6}$	468,0
9.	$46,65 \cdot 10^{-6}$	5,0	$233,25 \cdot 10^{-6}$	568,0

Концентрацию (X) в воздухе в мг/м³ вычисляют по формуле

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

- G - количество ХП или МХ, найденное в хроматографируемом объеме пробы (по калибровочному графику), мкг;
- Y_I - общий объем пробы, мл;
- Y₂₀ - объем роздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л;
- Y - объем пробы воздуха, вводимый в хроматограф, мл.

VI. Требования безопасности

При работе с металилхлоридом и препаратом 242 соблюдать особые меры предосторожности предусматриваемые при контакте с СДЯГ, 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 45 мин.

VII. Разработчики

Бунятян Ю.А., Мурадян А.Г.

Армянский филиал ВНИИГИНТОКС-а, г. Ереван