

181

## УТВЕРЖДАЮ

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

Онищенко

18.12.2003  
МУК 4.1.1820.03  
Дата введения: 2 января 2004 г.

### МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

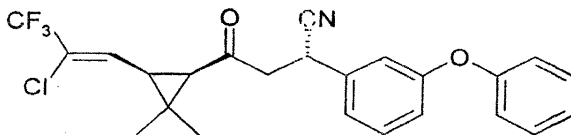
по измерению концентраций гамма-цигалотрина в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

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<sup>3</sup> (воздух рабочей зоны) и 0,0005 - 0,005 мг/м<sup>3</sup> (атмосферный воздух).

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

фирма производитель Дау АгроСаенсес, Австрия

(R)- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзил-(Z)-(1S,3S)-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпроп-1-енил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат



C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>

Мол. масса 449,86

Белый порошок без запаха. Температура плавления: 55,6<sup>0</sup>С. Давление паров при 20<sup>0</sup>С : 1,03 x 10<sup>-4</sup> мПа. Плотность при 20<sup>0</sup>С: 1,319 г/ см<sup>3</sup>. Коэффициент распределения октанол/вода: logK<sub>ow</sub> = 4,96 (19<sup>0</sup>С) Растворим в большинстве органических растворителей: этилацетат, ацетон - более 500 г/кг, метанол - 0,138 г/см<sup>3</sup>.

Период полураспада в почве –  $DT_{50} = 28 - 37$  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<sup>3</sup>.

*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  $\pm 25\%$ , 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 $5 \times 10^{-14}$ 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 $1^{\circ}\text{C}$ , пределы измерения $0 - 55^{\circ}\text{C}$	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 $\text{cm}^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $\text{cm}^3$	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 АБУ-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 $\text{cm}^3$	ГОСТ 10394
Насос водоструйный	ГОСТ 10696

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ТУ 25-11-917-74  
ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Vuchi,  
Швейцария

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

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  $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  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  $\text{KMnO}_4$  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  $270^\circ\text{C}$  в течение 8-10 часов.

### 7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. *Исходный раствор гамма-цигалотирна для градуировки (концентрация  $100 \text{ мкг/см}^3$ ).* В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $0,0100 \text{ г}$  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  $10 \text{ мкг/см}^3$ ).* В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $10 \text{ см}^3$  исходного стандартного раствора гамма-цигалотрина с концентрацией  $100 \text{ мкг/см}^3$  (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  $0,05 - 0,5 \text{ мкг/см}^3$ ).* В 4 мерные колбы вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают по  $0,5, 1,0, 2,0$  и  $5,0 \text{ см}^3$  стандартного раствора №1 с концентрацией  $10 \text{ мкг/см}^3$  (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  $0,5 \text{ мкг/см}^3$ , 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<sup>3</sup>/мин через бумажный фильтр “синяя лента”, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации гамма-цигалотрина на уровне 0,05 мг/дм<sup>3</sup> необходимо отобрать 4 дм<sup>3</sup> воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4<sup>0</sup>С - 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<sup>3</sup>/мин аспирируют через бумажный фильтр “синяя лента”, помещенный в фильтродержатель.

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

#### **7.5. Установление градуировочной характеристики**

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

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> 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) -  $35 \pm 1$  см<sup>3</sup>/мин

Объем вводимой пробы - 1 мм<sup>3</sup>

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<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup>, заливают 10 см<sup>3</sup> ацетона, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см<sup>3</sup>.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35°С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 4 см<sup>3</sup> (воздух рабочей зоны) или 1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup>;

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

V<sub>20</sub> - 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<sup>3</sup>

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

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.

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 ( $\bar{X}$ ) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> ( $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$ ), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):  $|X_1 - X_2| \leq d$ .

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

где d - норматив оперативного контроля сходимости, мг/м<sup>3</sup>;

d<sub>отн.</sub> - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15%).

Результат количественного анализа представляют в виде:

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



189

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

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., Рогачева С.К. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).