Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций изоксафлютола в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3493—17

Издание официальное

Москва • 2018

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций изоксафлютола в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3493—17

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций изоксафлютола в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—14 с.

ISBN 978–5–7508–1640–8

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Н. Е. Федорова, А. А. Ивченкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24 ноября 2017 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978–5–7508–1640–8

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 декабря 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций изоксафлютола в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3493—17

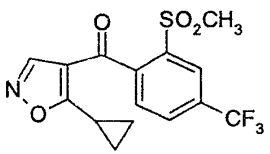
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации изоксафлютола в диапазоне 0,0008—0,016 мг/м^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Изоксафлютол

5-циклопропил-1,2-оксазол-4-ил-α,α,α-трифтор-2-мезил-п-толилкетон.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{12}F_3NO_4S$.

Молекулярная масса: 359,3.

Бесцветное или слегка желтоватое твердое вещество. Температура плавления 140 °С. Давление паров 3,22 × 10^{-4} МПа (25 °С). Плотность – 1,59 г/см^3. Растворимость в органических растворителях (при 20 °С, в г/дм^3): ацетон – 293; дихлорметан – 346; н-гексан – 0,1; метанол – 13,8; толуол – 31,2; этилацетат – 142. Растворимость в воде при 20 °С pH 5,5 – 6,2 мг/дм^3. Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода K_{ow} logP = 2,32.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль и пары.

Область применения. Изоксафлютол – системный гербицид, хорошо проникающий в растения через корни и листья. Эффективно подавляет развитие злаковых и двудольных сорняков.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %, ($P = 0,95$)
Атмосферный воздух	0,0008—0,016	21	6,9	9,6	20	27

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/м^3	диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Атмосферный воздух	0,0008	0,0008—0,016	97,8	6,9	3,7

2. Метод измерений

Измерения концентраций изоксафлютола выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором. Концентрирование изоксафлютола из воздуха осуществляют на сорбционные трубки, экстракцию выполняют ацетонитрилом.

Нижний предел измерения изоксафлютола в анализируемом объеме пробы – 2,5 нг. Средняя полнота извлечения с трубок – 97,8 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ±0,1 мг	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-го класса точности 2-100-2 вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное с диапазоном расхода 1,0—5,0 $дм^3$/мин	
Термометр лабораторный шкальный, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Изоксафлютол, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 98,5 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05

Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Баня водяная	
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Микрошприцы вместимостью 100 и 250 $мм^3$	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пробирки мерные с притертой пробкой 2-го класса точности вместимостью 10,0 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Стаканы химические с носиком вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные: длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм, заполненные пористым сорбентом на основе сополимера стирола и дивинилбензола, 100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник обратный	
Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм	

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—15. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на жидкостном хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

– выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетонитрила (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, приготовление смеси растворителей для приготовления рабочих растворов и растворения проб, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением

ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 530 см^3 ацетонитрила, добавляют 470 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1,0 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление смеси растворителей для приготовления рабочих растворов и растворения проб

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 530 см^3 ацетонитрила, добавляют 470 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор изоксафлютола для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г изоксафлютола, растворяют в 50—60 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

Растворы № 1—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.5.2. Раствор № 1 изоксафлютола для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора с концентрацией изоксафлютола 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» и контроля качества результатов измерений методом «добавок».

7.5.3. Рабочие растворы № 2—6 изоксафлютола для градуировки (концентрации 0,05—1,0 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного рас-

твора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2), доводят до метки смесью растворителей, приготовленной по п. 7.4, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией изоксафлютола 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 14 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики, условия хроматографирования

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мкВ · с) от концентрации изоксафлютола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки. В инжектор хроматографа вводят по 50 мм^3 каждого градуировочного раствора № 2—6 и анализируют в условиях хроматографирования, указанных ниже. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков изоксафлютола, на основании которых строят градуировочную зависимость.

Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны.

Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С8, зернение 5 мкм.

Рабочая длина волны: 280 нм.

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (53 : 47, по объему).

Скорость потока элюента: 1,0 см^3/мин.

Объем вводимой пробы: 50 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 2,5—50 нг.

8. Отбор и условия хранения проб

Отбор проб осуществляют 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 2 дм^3/мин аспирируют через сорбционные трубки.

Для измерения концентрации изоксафлютола на уровне предела обнаружения (0,0008 мг/м^3) необходимо отобрать 125 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб в холодильнике (4 ± 2) °С – 14 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при температуре (–18 ± 2) °С.

9. Выполнение измерений

Вещество с трубок экстрагируют следующим образом: содержимое сорбционной трубки (сорбент и стекловату) переносят в мерную пробирку вместимостью 10 см^3, заливают 5 см^3 ацетонитрила, помещают на ультразвуковую ванну на 30 мин. Растворитель декантируют в круглодонную колбу вместимостью 50 см^3, сорбент промывают новой порцией ацетонитрила объемом 5 см^3, выдерживая на ультразвуковой ванне 30 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха.

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 смеси растворителей (подготовленной по п. 7.4), тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.

10. Обработка результатов анализа

Концентрацию изоксафлютола в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot W}{V_t}, \text{ где}$$

A – концентрация изоксафлютола в хроматографируемом растворе, найденные по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем раствора, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3:

$$V_t = \frac{R \cdot P \cdot ut}{273 + T}, \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

R – коэффициент, равный 0,357 для атмосферного воздуха.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

результат анализа X в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % (табл.), $P = 0,95$ или

$(X \pm \Delta)$ мг/м^3, $P = 0,95$, где

X – результат определения, мг/м^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 1), %.

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание изоксафлютола в пробе атмосферного воздуха населенных мест – менее 0,0008 мг/м^3**».

* – 0,0008 мг/м^3 – предел обнаружения при отборе 125 дм^3 атмосферного воздуха населенных мест.

12. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание изоксафлютола в которых должно охватывать весь диапазон от 0,05 до 1,0 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого градуировочного раствора, используемого для контроля, сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где}$$

A – величина расхождения, %;

X – концентрация изоксафлютола в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация изоксафлютола в градуировочном растворе, взятом для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0,95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов изоксафлютола, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.6.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом «добавок».

Образцами для контроля являются реальные пробы воздушной среды. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора проб экстракт с трубки делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики, и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента ($C_д$) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/м^3.

При этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/ м^3:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно (мг/м^3).

Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \leq R, \text{ где} \quad (2)$$

R – предел воспроизводимости, мг/м^3.

$R = 0{,}13 \cdot \overline{X}$

$\overline{X} = {}^1/_2 (X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м^3.

Если выполняется условие (2), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

Измерение концентраций изоксафлютола в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3493—17

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 9.10.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 150 экз. Заказ 45

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

gost.e-ecolog.ru