Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций прометрина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2539—09

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

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

4.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций прометрина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2539—09

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций прометрина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии:.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—12 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (авторы Юдина Т. В., Ларькина М. В., Рогачева С. К.)

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 25 июня 2009 г.).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 4 сентября 2009 г.

4. Введены в действие с 4 ноября 2009 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Подписано в печать 01.12.09

Формат 60x88/16 **Печ. л. 0,75**

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

Содержание

1. Погрешность измерений 5
2. Метод измерений 5
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 5
3.1. Средства измерений 5
3.2. Реактивы 6
3.3. Вспомогательные устройства, материалы 6
4. Требования безопасности 7
5. Требования к квалификации операторов 7
6. Условия измерений 7
7. Подготовка к выполнению измерений 8
7.1. Очистка ацетона 8
7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения 8
7.3. Установление градуировочной характеристики 9
7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха 9
8. Отбор и хранение проб воздуха 10
9. Выполнение измерений 10
10. Обработка результатов анализа 11
11. Оформление результатов измерений 12
12. Контроль погрешности измерений 12
13. Разработчики 12

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
4 сентября 2009 г.
Дата введения: 4 ноября 2009 г

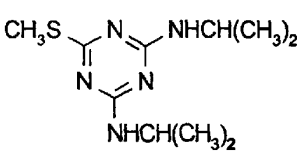
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций прометрина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2539—09

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации прометрина в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,0066—0,066 мг/м^3.

N^2N^4-ди-изопропил-6-метилтио-1,3,5-триазин-2,4-диамин



$C_{10}H_{19}N_5S$.

М.в. 241,4.

Белый порошок. Температура плавления 118—120 °С. Давление паров 0,165 мПа (при 25 °С). Растворимость в воде 33 мг/л (25 °С, pH 7). Хорошо растворим в большинстве органических растворителях. Устойчив к гидролизу при 20 °С, в нейтральной, слабокислой или слабоще-

лочной среде. При повышенных температурах гидролизуется кислотами и щелочами. Разлагается на свету. pKa 4.1, слабое основание.

Краткая токсикологическая характеристика.

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 3 100 мг/кг, для кроликов – > 2 020.

Область применения.

Прометрин – гербицид из группы производных 1,3,5-триазина системного почвенного действия с длительным защитным эффектом, может проникать через листья растений, передвигаясь по ксилеме. Высокоэффективен против малолетних злаковых и двудольных сорняков в период их прорастания в посевах хлопчатника, зернобобовых, подсолнечника, сои, моркови и других зонтичных.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций прометрина выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование прометрина из воздушной среды осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» + фильтр из пенополиуретана (ППУ), экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 92,91 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2 000 М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328

Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ТУ 2.833.105
Аспирационное устройство ОП-442ТЦ Зав номер 793-2-06	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2 класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см^3	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Прометрин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6 %, (фирма «Сибагрохим»)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

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
Баня водяная	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 150 см^3	ГОСТ 9737
Механическая (бытовая) ломтерезка фирмы BOSCH (Германия) MAS 4600	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пенополиуретан ППУ –ЭО-130	ТУ 2254-018-329-57768—2002
Пинцет	

Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$ ГОСТ 25336
Стекловата
Стеклянные палочки
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария
Установка для перегонки растворителей
Фильтродержатель
Хроматографическая колонка капиллярная VF-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Допускается применение другого оборудования 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, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией "лаборант", имеющего опыт работы в химической лаборатории.

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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров «синяя лента» и ППУ, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 3 мес.

7.2.2. Раствор № 1 прометрина для градуировки (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор № 1 с концентрацией прометрина 10,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 2 недель.

7.2.3. Раствор № 2 для внесения (концентрация 2 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор № 2 с концентрацией прометрина 2,0 мкг/см^3, который используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

Хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.2.4. Рабочие растворы № 3—6 прометрина для градуировки (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно пере-

мешивают, получают рабочие растворы № 3—6 с концентрацией прометрина 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3.

Растворы № 3—6 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации прометрина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков, на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 12 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования. Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором («Кристалл-2 000 М»)

Колонка капиллярная VF-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 320 °С.

Температура испарителя: 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 20 °С/мин до температуры 260 °С, выдержка 4 мин, нагрев колонки со скоростью 10 °С/мин до температуры 270 °С, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (азот): 26,42 см^3/сек, давление 60 кПа, поток 1,106 см^3/мин.

Газ 2 (азот): деление потока: 1 : 6.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3.

Ориентировочное время выхода прометрина: 8,07—8,08 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 .нг

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующий внутреннему диаметру фильтро-

держателя. Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из пенополиуретана и бумаги последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном порциями 25—30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

Для оценки квалификации растворителей применительно к задачам подготовки фильтров проводят контроль чистоты по процедуре пробоподготовки и измерения, изложенной в п. 7.1.

8. Отбор и хранение проб воздуха

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 3 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных фильтра «синяя лента» и фильтра ППУ, помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации прометрина на уровне предела обнаружения для атмосферного воздуха необходимо отобрать 30 $дм^3$ воздуха, для определения 0,8 ОБУВ отбирают 36 $дм^3$. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 14 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» и фильтр ППУ) переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию прометрина в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор 1,0 $мкг/см^3$, разбавляют ацетоном (не более, чем в 50 раз)

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = C \times \frac{W}{V_t}, \text{ где}$$

C – концентрация прометрина 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_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3.

$$V_t = R \times P \times \frac{u \times t}{(273 + T)}, \text{ где}$$

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.

За результат анализа ($\bar{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\bar{X} = \frac{(X_1 + X_2)}{2}$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$$|X_1 - X_2| \le d,$$

$$d = d_{отн} \times \frac{\bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{отн.}$ –норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 14 %).

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

Результат анализа $\bar{X}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (± 25 %), $P = 0{,}95$ или

$$\bar{X} \pm \Delta \text{ мг/м}^3,\ P = 0{,}95, \text{ где}$$

Δ – абсолютная погрешность.

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

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 прометрина в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0066 мг/м^3»

** - 0,0066 мг/м^3 – предел обнаружения при отборе 30 дм^3 атмосферного воздуха.*

12. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13. Разработчики

Юдина Т. В., Ларькина М. В., Рогачева С. К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru