Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2408—08

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. Методы контроля. Химические факторы

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

Методические указания
МУК 4.1.2408-08

ББК 51.21
И-37

И-37 **Измерение** концентраций флутриафола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 11 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 от 3.07.2008 № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 17 июля 2008 г.

4. Введены в действие с 1 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

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.

Тиражировано 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

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный Государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г.Г. Онищенко
17 июля 2008 г.
Дата введения: 1 сентября 2008 г.

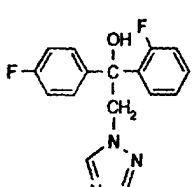
4.1. Методы контроля. Химические факторы

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

Методические указания МУК 4.1.2408-08

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации флутриафола в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0.004 – 0.04 мг/м^3.

Флутриафол (*RS*)-2,4-дифторо-α- (1*H*-1,2,4-триазол-1-илметил)бензгидриловый спирт (ИЮПАК)



$C_{16}H_{13}F_2N_3O$
М.в. 301.3

Белые кристаллы. Температура плавления 130^{0}С. Плотность 1,41 г/см^3 при 25^{0}С. Давление паров 7.1 х 10^{-6} мПа (при 20°С). Раство-

римость в воде 130 мг/л (20°С, pH 7). Хорошо растворим в большинстве органических растворителях.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 1140 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - > 1000 мг/кг.

Область применения:

Флутриафол – контактный и системный фунгицид широкого спектра действия на посевах зерновых против мучнистой росы, ржавчины, септориоза, фузариоза и других.

ОБУВ в атмосферном воздухе – **0,005 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 флутриафола выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование флутриафола из воздушной среды осуществляют на фильтры "синяя лента", экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 96,86 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф "Кристалл-2000М", снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по линдану 5 х 10^{-14} г/с, предназначеиный 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
Аспиратор ПУ-4Э исп.1 ЕВКН 4.471.023 (-01) РЭ	Номер Госреестра 14531-03
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-го 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

Флутриафол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 95,6% , (АгрусХим, Блок -1)	
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
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
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 ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,5 мм, толщина пленки сорбента 0,53 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 $(20\pm5)^0$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», 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 флутриафола для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г флутриафола, растворяют в 50 - 60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С не более 3-х месяцев.

7.2.2. Рабочие растворы №1-4 для градуировки (концентрация 0,5-5,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5; 1.0; 2.0 и 5.0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 1-4 с концентрацией флутриафола 0, 5; 1,0; 2,0 и 5,0 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение месяца.

Эти растворы флутриафола используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом “внесено-найдено”.

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 6 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф "Кристалл-2000М", снабженный термоионным детектором

Колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,5 мм, толщина пленки сорбента 0,53 мкм.

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 240 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 30 сек, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 180°С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 40 градусов в минуту до температуры 260°С, выдержка 2 мин 30 сек.

Скорость газа 1 (азот): 40.0 см/сек, давление 17,235 кПа, поток 5.554 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1:2; сброс 11.10 см^3/мин;

Скорость потока водорода 11 см^3/мин;

Скорость потока воздуха 200 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 2 мм^3

Ориентировочное время выхода флутриафола: 4.14 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0.5 – 5.0 нг

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра "синяя лента" должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры 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, изложенных в п.п.10.1, 10.2 и 7.3.1.

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 5 $дм^3$/мин аспирируют через фильтры «синяя лента», помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации флутриафола на уровне 0.8 ОБУВ (предел обнаружения) для атмосферного воздуха необходимо отобрать 125 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4-6 °С - 30 дней.

10. Выполнение измерений

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

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 1 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

11. Обработка результатов анализа

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

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

С - концентрация флутриафола 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.

$$V_t = R \cdot P \cdot ut/(273+T),$$

где Т - температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), град.С,

Р - 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 ($\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

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

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

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

$d_{отн.}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 8 %).

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\bar{X}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % (± 25%), Р = 0,95 или

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

где Δ - абсолютная погрешность.

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

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 флутриафола в пробе атмосферного воздуха – менее 0.004 мг/м^3

** -0.004 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 125 дм^3 атмосферного воздуха.*

13. 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".

14. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru