Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2404—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 пропиконазола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2404-08

ББК 51.21
И-37

И-37 **Измерение** концентраций пропиконазола 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.

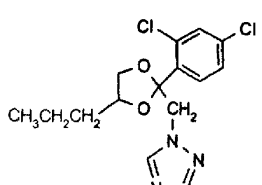
4.1. Методы контроля. Химические факторы

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

Методические указания
МУК 4.1.2404-08

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации пропиконазола в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0.008 – 0.08 мг/м^3.

Пропиконазол (±)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3.-диоксолан-2-илметил] -1*H*-1,2,4-триазол (ИЮПАК)



$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$
М.в. 342.2

Вязкая жидкость с умеренным масляно-сладким ароматом. Температура воспламенения >250^{0}С. Плотность 1,279 г/см^3 при 20^{0}С. Давление паров 5.6 х 10^{-2} мПа (при 25°С). Растворимость в воде 176,5 мг/л

(25°С, pH 7). Хорошо растворим в большинстве органических растворителях. Устойчив к гидролизу, при 150^0 не наблюдается разложения.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 1411 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - > 24471,2 мг/кг.

Область применения:

Пропиконазол - системный фунгицид широкого спектра действия на посевах зерновых против мучнистой росы, ржавчины, септориоза, фузариоза и других.

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 пропиконазола выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ЭЗД).

Концентрирование пропиконазола 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 – 0,05 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 94,31 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф "Кристалл-2000М", снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 5 х 10^{-14} 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
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

Пропиконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 96,4% , (фирма «Стрэнд Груп Холдингс Лтд», ЮАР)	
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 ПЕНОР-301	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 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» 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 пропиконазола для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пропиконазола, 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. Раствор №1 пропиконазола 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 пропиконазола 10.0 мкг/см^3 .

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

7.2.3. Раствор №2 для внесения (концентрация 1 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 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 пропиконазола 1.0 мкг/см^3.

Этот раствор пропиконазола используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом "внесено-найдено".

Раствор №2 хранят в холодильнике при температуре 4-6°С в течение 14-ти дней.

7.2.4. Рабочие растворы №3-6 пропиконазола для градуировки (концентрация 0,05-0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5; 1.0; 2.0 и 5.0 см^3 раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2-5 с концентрацией пропиконазола 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 мкг/см^3.

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации пропиконазола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м 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 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 13 % 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 электронозахватным детектором

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

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 260 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 260°С.

Скорость газа 1 (азот): 35.0 см/сек, давление 16,15 кПа, поток 4.8357 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1:4; сброс 19.34 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода пропиконазола: 3.56 мин.
Линейный диапазон детектирования: 0.05 – 0.5 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 фильтродержателя. 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, 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 1-2 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных фильтра «синяя лента» и фильтра ППУ, помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации пропиконазола на уровне 0.8 ОБУВ (предел обнаружения) для атмосферного воздуха необходимо отобрать 25 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4-6 °С - 14 дней.

10. 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 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 темпера-

туре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 4 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

11. Обработка результатов анализа

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

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C - концентрация пропиконазола 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 T - температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), град.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 ($\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$), 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 11 %).

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

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

где Δ - абсолютная погрешность.

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

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 пропиконазола в пробе атмосферного воздуха – менее 0 008 мг/м^3

** -0.008 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 25 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