Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2209—07

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 бентазона в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2209-07

ББК 51.21
И 37

И 37 **Измерение** концентраций бентазона в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной 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., Федорова Н.Е., Волкова В.Н.)

2. Рекомендованы к утверждению комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 1 от 29.03.2007).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 25 мая 2007 г.

4. 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

25 мая 2007 г.

Дата введения: 15 августа 2007 г.

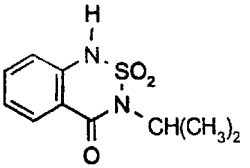
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерения концентраций бентазона в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2209 - 07

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации бентазона в атмосферном воздухе в диапазоне 0,005 - 0,1 мг/м^3.

Бентазон – антидот в составе препарата КОРСАР, ВРК (480 г/л), производитель ЗАО «Фирма «Август», Россия
3-изопропил-1Н-2,1,3-бензотиадиазин-4(3Н)-он, 2,2-диоксид (IUPAC)



$C_{10}H_{12}N_2O_3S$
Мол. масса 240,3

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 139,4-141°С. Плотность при 20°С - 1,41. Давление паров при 25°С: 0,17 мПа. Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20°С): ацетон - 1387, метанол – 1061, этилацетат – 582, дихлорметан – 206, н-гептан – $0,5*10^{-3}$. Растворимость в воде при 20°С - 570 мг/дм^3 (pH 7). Растворимость в воде натриевой соли бентазона – $2,3*10^3$ г/дм^3. Коэффициент распределения н-октанол/вода: Kow logP = 0,77 (pH 5), -0,46 (pH 7), -0,55 (pH 9).

Устойчив к гидролизу в кислой и щелочной средах. Разрушается на свету. pKa 3,3 (24°С).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль и пары.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая оральная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 1000 мг/кг, собак – более 500 мг/кг, кроликов – 750 мг/кг, кошек – 500 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 2500 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс - более 5,1 мг/дм^3 (4 часа).

Область применения препарата

Бентазон – селективный контактный гербицид класса бензотиадиазинона.

Препарат КОРСАР, ВРК (480 г/л), д.в. бентазон рекомендован в качестве гербицида для борьбы с однолетними двудольными сорняками в посевах зерновых, бобовых и других культур.

ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 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 бентазона выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование бентазона из воздуха осуществляют на последовательно соединенные фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, экстракцию с фильтров проводят смесью ацетон-вода.

Метод включает определение бентазона, присутствующего в воздухе в свободном виде и в виде солей.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров - 91,5%.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin-Elmer, США)	**Номер Госреестра 15945-97**
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Пробоотборное устройство **ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК",** г. Санкт-Петербург)	ГОСТ Р 51945-2002 Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 **см^3**	**ГОСТ 1770**
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см^3	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 см^3	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 500 и 1000 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Бентазон, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,8% (ф. "Riedel-de Haën")	ГСО 7713-99
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Кислота орто-фосфорная, ч., 85%	ГОСТ 6652

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
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Ворона 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
Ломтерезка механическая бытовая	
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пинцет	
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР-301	ТУ2254-018-329-57768-2002
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
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	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 8 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 $мм^3$	

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 жидкостной 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 жидкостном 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка растворителей

7.1.1. Ацетон

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

7.1.2. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 400 см^3 ацетонитрила, добавляют 600 см^3 деионизованной воды, вносят 0,5 см^3 орто-фосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2.) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1,0 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.4.1. Исходный раствор бентазона для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г бентазона, растворяют в 40 - 50 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

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

7.4.2. Раствор № 1 бентазона для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора бентазона с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение месяца.

Этот раствор бентазона используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.4.3. Рабочие растворы № 2 –5 бентазона для градуировки и внесения (концентрация 0.05 - 1 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5, 1.0, 5.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора № 1 бентазона с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2.), доводят до метки подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2.), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией бентазона 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 2-х недель.

7.5. Установление градуировочной характеристики

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

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. 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 10% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.5.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4,0 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 8 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил-вода-орто-фосфорная кислота (40:60:0,05, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 см^3/мин

Рабочая длина волны: 214 нм или 230 нм

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу
Объем вводимой пробы: 20 мм^3
Ориентировочное время выхода бентазона: 9,9 – 10,2 мин
Линейный диапазон детектирования: 1 - 20 нг

7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана с помощью автоматической ломтерезки нарезают фильтры толщиной 2 –2,5 мм, диаметром 48-50 мм, соответствующим 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, ацетоном, затем ацетонитрилом 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.

8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб 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 4 дм^3/мин аспирируют через пробоотборную систему - последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации бентазона на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха необходимо отобрать 12,5 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре +4-6^{0}С - 20 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + «пенополиуретан») переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 30 см^3 смесью ацетон-вода (9:1, по объему), помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями смеси ацетон-вода объемом 20 см^3, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45^{0}С

почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы (приготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

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

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1 мкг/$см^3$, разбавляют подвижной фазой (не более чем в 50 раз).

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированных фильтров.

10. Обработка результатов анализа

Массовую концентрацию бентазона в пробе атмосферного воздуха X, мг/$м^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_t, \text{ где}$$

C - концентрация бентазона 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), $дм^3$.

$V_t = 0{,}357 * P * ut/(273+T)$,

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, $дм^3$/мин,

t - длительность отбора пробы, мин.

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):

$|X_1 - X_2| \le d$.

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

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

$d_{отн.}$ - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 12%).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации бентазона 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 $\bar{X}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % ($\pm$ 25%), P = 0,95 или

$\bar{X} \pm \Delta$ мг/м^3, P = 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 бентазона в пробе атмосферного воздуха - менее 0,005 мг/м»**

** - 0,005 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 20 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., Федорова Н.Е., Волкова В.Н. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»)

gost.e-ecolog.ru