Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций лямбда-Цигалотрина в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2212—07

Издание официальное

gost.e-ecolog.ru

Москва • 2009

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций лямбда-цигалотрина в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2212-07

ББК 51.21

И 37

И 37 **Измерение** концентраций лямбда-Цигалотрина в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Рос потребнадзора, 2009. – 12 с.

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

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.

Измерение концентраций лямбда-Цигалотрина в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2212-07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации лямбда-Цигалотрина в диапазоне 0,0024 – 0,024 мг/м^3.

Фирма производитель: ЗАО Фирма «Август»

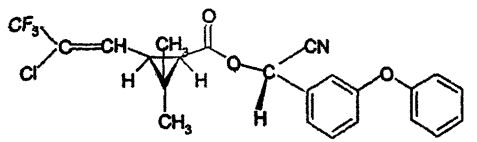
Торговое название: Брейк, МЭ

Название действующего вещества по ИСО: лямбда-Цигалотрин.

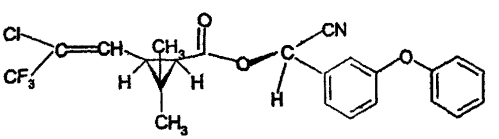
Название действующего вещества по ИЮПАК: (S,R)-α-циано-3-феноксибензил (1R,1S)-цис-3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (1:1).

Структурная формула:

(S) (Z)-(1R)-cis-



(R) (Z)-(1S)-cis



Эмпирическая формула: $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$.
Молекулярная масса: 449,9.

Бесцветная паста. Температура плавления: 49,2°С. Давление насыщенных паров: 2 х 10^{-4} мПа (20°С). Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow} log P= 7 (20°С). Растворимость при 20 °С: ацетон, гексан, метанол, толуол, этилацетат – 500 г/л; вода – 0,005 мг/дм^3 (pH6,5); 0,004 мг/дм^3 (pH5,0). Устойчив на свету. Стабилен при хранении 6 месяцев при температуре 15-25°С. Относительная плотность 1,33 г/мм^3 при 25 °С.

Агрегатное состояние в воздухе - пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Лямбда-цигалотрин относится к веществам опасным по острой пероральной

(LD_{50} крысы – 56-79 мг/кг), малоопасным по дермальной (LD_{50} крысы – 1293-1507 мг/кг, кролики – более 2000 мг/кг) и опасным по ингаляционной токсичности (LD_{50} крысы – 4 часа-более 0,06 мг/дм^3). Отрицательные побочные эффекты не обнаружены.

Область применения препарата

Лямбда-циперметрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, обладающий слабым репеллентным эффектом. Используется для применения на зерновых и зернобобовых культурах, кукурузе, сое, сахарной свекле, картофеле, капусте, томатах, хмеле, льне-долгунце, многолетних бобовых травах, крестоцветных культурах, на плантациях винограда, плодовых, ягодных, лекарственных и декоративных культур с нормой расхода препарата от 0,1-0,8 л/га (до 2-х обработок за сезон).

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерения концентраций лямбда-цигалотрина выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР).

Концентрирование лямбда-цигалотрина из воздуха осуществляют на последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, экстракцию вещества с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет 800», снабженный детектором электронного захвата (ДЭЗ) с пределом детектирования по линдану 4 х 10^{-14} г/см^3.	Номер в Госреестре 15311-02
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104

Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-10М, вместимостью 10 мм^3	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С, пределы измерения 0 - 55^{0}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; 10 см^3	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Лямбда-цигалотрин с содержанием действующего вещества не менее 95% (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	
Ацетон, о.с.ч.	ТУ 6-09-3513-86
Н-Гексан	ТУ 6-09-3375-78
Хромосорб W-HP (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-61+7,5%QF-1+3%XE-60	
Этиловый спирт (этанол) 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
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см^3	ГОСТ 10394
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР-301	ТУ 2254-018-329-57768-2002
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм	

Допускается применение хроматографических колонок и 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

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетона (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (Хромосорб W-HP с 3% OV-61+7,5%QF+3% XE-60) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 270°С в течение 8-10 часов.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор лямбда-цигалотрина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0105 г лямбда-цигалотрина, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев.

Растворы № 1-4 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.3.2. Раствор № 1 лямбда-цигалотрина для градуировки (концентрация 10.0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10.0 см^3 исходного градуировочного раствора *лямбда-цигалотрина* с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1.), разбавляют смесью ацетон:гексан 1:1. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.3. Рабочие растворы № 2 –5 лямбда-цигалотрина для градуировки (концентрация 0.1 – 1.0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1; 2; 5.0 и 10 см^3 градуировочного раствора №1 с концентрацией 10.0 мкг/см^3 (п. 7.3.2.), доводят до метки

смесью ацетон:гексан 1:1, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией лямбда-цигалотрина 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Эти растворы лямбда-цигалотрина используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

Растворы хранятся в холодильнике в течение 5-ти дней.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации *лямбда-цигалотрина* в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2-5.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют по п.7.4.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерения. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х градуировочных растворов различной концентрации. Если значения площадей отличаются более, чем на *% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Цвет-800» с детектором электронного захвата ионов.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хромосорбом W-HP (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-61+7,5%QF-1+3%ХЕ-60.

Температура термостата колонки - 230°С

детектора - 320°С

испарителя - 250°С

Скорость газа-носителя (азота) - 30 ± 1 см^3/мин

Объем вводимой пробы - 1 мм^3

Ориентировочное время удерживания *лямбда-цигалотрина*: 2 мин 10 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,1 – 1,0 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор лямбда-цигалотрина с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют смесью ацетон:гексан 1:1.

7.5. Приготовление фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2-2,5 мм, диаметром 48-50 мм, соответствующий внутреннему диаметру фильтродержателя. Диаметр фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из пенополиуретана и бумаги и последовательно по три раза промывают на воронке Бюхнера сначала этанолом, затем ацетоном порциями по 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.

7.6.Отбор проб

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 6 дм^3/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации лямбда-цигалотрина на уровне 0,8 ОБУВ необходимо отобрать 42 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4 ^{0}С - 10 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + пенополиуретан) переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 20 см^3 ацетона, стакан закрывают пластинкой из фторопласта и помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают в грушевидную колбу, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона по 20 см^3, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^{0}С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1,0 см^3 смеси ацетон:гексан 1:1 и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию лямбда-цигалотрина в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированных фильтров.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию лямбда-цигалотрина в пробе атмосферного воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_0, \text{ где}$$

C - концентрация лямбда-цигалотрина 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_0 - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0° С)

$$V_0 = 0{,}386 * P * ut/(273+T),$$

где Т - температура воздуха при отборе пробы (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.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации лямбда-цигалотрина в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

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): $|X_1 - X_2| \leq d$.

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

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

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

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа $\bar{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, % (равна 25%), P = 0,95 или $\bar{X} \pm \Delta$ мг/м^3 , P = 0,95, где Δ - абсолютная погрешность

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

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

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

*«содержание лямбда-цигалотрина в пробе воздуха менее 0.0024 мг/м3»**

0.0024 мг/м3-предел обнаружения при отборе 42 дм^3 воздуха

11. 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».

12. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Ларькина М.В., Волчек С.И. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Мос-

gost.e-ecolog.ru