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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических веществ в атмосферном воздухе населенных мест

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2283—07; 4.1.2291—07;
4.1.2333—08; 4.1.2345—08

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций химических веществ в атмосферном воздухе населенных мест: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.— 51 с.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Измерение концентраций метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2283—07 4

Измерение концентраций нафталевого ангидрида в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2291—07.....17

Измерение концентраций диквата в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2333—08 28

Измерение концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2345—08 41

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2345—08

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—11 с.

ISBN 5—7508—0737—1

1. Разработаны ФГУН «Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисманна» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, С. К. Рогачева, Л. В. Горячева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 6 декабря 2007 г. № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 февраля 2008 г.

4. Введены в действие с 18 мая 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 февраля 2008 г.
Дата введения: 18 мая 2008 г.

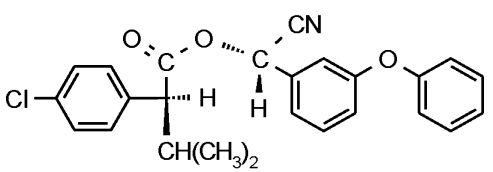
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2345—08

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0.00032 – 0.0032 мг/м^3.

(S)-α-циано-3-феноксибензил-(S)-2-(4-хлорфенил)-3-метилбутират (IUPAC)



$C_{25}H_{22}ClNO_3$
Мол. масса 419.9

Бесцветное кристаллическое вещество. Плотность 1,26 (при 4—26 °С). Температура плавления 59—60 °С, температура кипения 151—167 °С. Плохо растворим в воде – 0,002 мг/дм^3 (при 25 °С). Растворим в большинстве органических растворителей. Относительно стабилен при нагревании и на свету. Не подвержен гидролизу при pH 5, 7 и 9 (при 25 °С).

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 75—88 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов – > 2000 мг/кг, для крыс > 5 000 мг/кг.

Область применения:

Эсфенвалерат рекомендуется к применению в качестве инсектицида широкого спектра действия.

ОБУВ в атмосферном воздухе (среднесуточная) – 0,0004 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 эсфенвалерата выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ЭЗД).

Концентрирование эсфенвалерата из атмосферного воздуха осуществляют на фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтра проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,025 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 96,88 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электоронозахватным 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
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 °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, 10 $см^3$	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Эсфенвалерат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6 % (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7734—99
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
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 емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	

Ротационный вакуумный испаритель B-169
фирмы Buchi, Швейцария
Установка для перегонки растворителей
Фильтрадержатель
Хроматографическая колонка капиллярная
ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 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 органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб, 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 эсфенвалерата для градуировки (концентрация 250 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,025 г эсфенвалерата, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

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

7.2.2. Раствор № 1 эсфенвалерата для градуировки (концентрация 2,5 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора эсфенвалерата с концентрацией 250 мкг/см^3 (п. 7.2.1), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 эсфенвалерата для градуировки и внесения (концентрация 0.025—0.25 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2.0; 4,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 2.5 мкг/см^3 (п. 7.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией эсфенвалерата 0,025, 0,05, 0,1 и 0,25 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10-ти дней.

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации эсфенвалерата 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 8 % 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 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,50 мкм;
- температура детектора: 320 °С;
- испарителя: 290 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 220 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 ° в минуту до температуры 245 °С, выдержка 2.5 мин, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 1 мин.

Скорость газа 1 (азот): 30,0 см/с, давление 15.065 кПа, поток 4,12 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 5 ; сброс 20.62 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3.

Ориентировочное время выхода эсфенвалерата: 4 мин 48 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,025—0,25 нг.

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

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

Фильтры из 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.

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—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации эсфенвалерата на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха населенных мест необходимо отобрать 78 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 14 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр 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 5 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 1 $см^3$ 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 флуопикалида в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,25 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостых (контрольных) проб – экстрактов неэкспонированных фильтров и салфетки.

10. Обработка результатов анализа

Массовую концентрацию эсфенвалерата в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация эсфенвалерата 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.

$$V_t = 0{,}357 \cdot P \cdot ut/(273 + T), \text{ где}$$

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.

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

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

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

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

$d_{\text{отн.}}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 6 %).

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

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

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 эсфенвалерата в пробе атмосферного воздуха – менее 0,00032 мг/м^3»**

** – 0,00032 мг/м^3; - предел обнаружения при отборе 78 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».

gost.e-ecolog.ru