Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2208—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 дифеноконазола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2208-07

ББК 51.21
И 37

И 37 **Измерение** концентраций дифеноконазола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. – 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., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., 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 № 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 дифеноконазола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

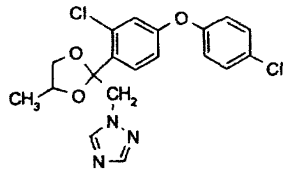
Методические указания
МУК 4.1. 2208-07

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации дифеноконазола в атмосферном воздухе в диапазоне 0,008 - 0,08 мг/м^3.

25 мая 2007 г.

Дифеноконазол - действующее вещество препарата РАЕК, КЭ (250 г/л), производитель ЗАО «Фирма «Август», Россия.

Цис,транс-3-хлор-4-[4-метил-2-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-1,3-диоксолан-2-ил-]фенил 4-хлорфениловый эфир (IUPAC)



$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$
Мол. масса 406,3

Кристаллическое вещество белого или бледно-бежевого цвета. Температура плавления 78,6^{0}С. Давление паров при 25^{0}С: 3,3х10^{-5} мПа. Ко-

эффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 4,2. Растворимость в органических растворителях при 25^{0}С (г/дм^3): ацетон - 610; этанол - 330; толуол – 490; н-октанол – 95; н-гексан – 3,4. Растворимость в воде при 25^{0}С (г/дм^3): 0,015.

Дифеноконазол стабилен на воздухе при температуре до 150^{0}С, а также в водных растворах.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 1453 мг/кг, для мышей > 2000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2010 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс ≥ 3300 мг/м^3.

Область применения препарата

Дифеноконазол - системный фунгицид, рекомендуемый к применению для борьбы с болезнями яблони, груши, свеклы и зерновых 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 дифеноконазола выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ДЭЗ).

Концентрирование дифеноконазола из воздуха осуществляют на фильтр "синяя лента", экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров - 94,5%.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата ионов с пределом детектирования по линдану $5x10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	ТУ 9443-001-12908609-95 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 1^0C, пределы измерения 0 - 55^0C	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

Дифеноконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4% (НИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7656-99
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
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

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	
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)^{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 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 дифеноконазола для градуировки (концентрация 1 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г дифеноконазола, растворяют в 40 - 50 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

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

7.2.2. Раствор № 1 дифеноконазола для градуировки (концентрация 50 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора дифеноконазола с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.2.1.), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 3-х месяцев.

7.2.3. Рабочие растворы № 2 –5 дифеноконазола для градуировки и внесения (концентрация 0.5 - 5.0 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 дифеноконазола с концентрацией 50 мкг/см^3 (п. 7.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией дифеноконазола 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 20-ти дней.

Эти растворы дифеноконазола 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 дифеноконазола 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 20% 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 детектором электронного захвата ионов

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

Температура детектора: 320^{0}С

испарителя: 270^{0}С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 240°С, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 270°С, выдержка 8 мин.

Скорость газа 1 (азот): 40 см/сек, давление 20,901 кПа, поток 5,6468 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 2,003; сброс 11,31 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода дифеноконазола: 4 мин 50 сек.

Линейный диапазон детектирования: 0.5 – 5 нг.

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Фильтры «синяя лента» промывают на воронке Бюхнера последовательно (по 3 раза) 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 дифеноконазола на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха необходимо отобрать 62,5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре +4-6°С - 20 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^0С 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 дифеноконазола в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 5 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированного фильтра.

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = C * W/V_t, \text{ где}$$

C - концентрация дифеноконазола 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 ($\overline{X}$) 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):

$$|X_1 - X_2| \le d.$$
$$d = d_{отн.} * \overline{X}/100, \text{ мг/м}^3$$

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

$d_{отн.}$ - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 16%).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации дифеноконазола 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, % (± 25%), P = 0,95 или

$\overline{X} \pm \Delta$ 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 дифеноконазола в пробе атмосферного воздуха - менее 0,008 мг/м»**

* - *0,008 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 62,5 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., Рогачева С.К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»)

gost.e-ecolog.ru