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 диквата в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2333—08

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций диквата в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—13 с.

ISBN 5—7508—0737—1

1. Разработаны ФГУН «Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Т.В. Юдина, Н.Е. Федорова, В.Н. Волкова).

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 15 февраля 2008 г.

4. Введены в действие с 10 апреля 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
15 февраля 2008 г.
Дата введения: 10 апреля 2008 г.

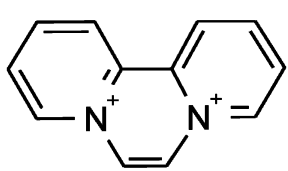
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

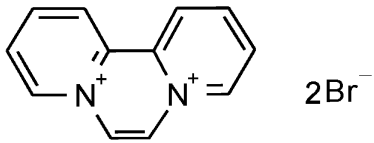
Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации диквата в атмосферном воздухе в диапазоне 0,003—0,06 мг/м^3.

Дикват

1,1'-этилен-2,2'-дипиридилий; 9,10-дигидро-8а,10а-диазонийфенантрен; (ИЮПАК)



$C_{12}H_{12}N_2$
Мол. масса 184,2
1,1'-этилен-2,2'-дипиридилий используется в виде дибромида:
1,1 -этилен-2,2-дипиридилий дибромид (ИЮПАК)



$C_{12}H_{12}N_2Br_2$
Мол. масса 344,1

Химически чистый дикват дибромид представляет собой гигроскопическое белое кристаллическое вещество с температурой разложения 300 °С. Давление паров: менее 0,01 мПа (моногидрат). Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = -4,60 (25 °С).

Хорошо растворим в воде (700 г/дм^3), плохо в спиртах и практически нерастворим в неполярных органических растворителях.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль и пары.

Вещество стабильно в нейтральном и кислом растворах, но легко гидролизуется в щелочной среде. Разлагается под действием УФ-облучения (DT_{50} менее недели).

Сильно связывается почвами и быстро разрушается почвенными микроорганизмами (DT_{50} не адсорбированного диквата менее недели).

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 408, для мышей – 234 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс >800 мг/кг. Вызывает раздражение кожи и глаз у кроликов. Мало токсичен для птиц, рыб, пчел, дождевых червей и водорослей.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,004 мг/м^3.

Область применения препарата

Дикват дибромид – контактный гербицид сплошного действия. Используется для уничтожения однолетних широколистных сорняков в виноградниках, садах, посевах овощных и декоративных культур, водной растительности в водоемах, а также для предуборочной десикации семенников сахарной свеклы, клевера, сорго, подсолнечника, льна, хлопчатника, рапса, сои, риса. Применяется в дозах от 0,4 до 1,0 кг/га.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций диквата выполняют методом ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование диквата из воздуха осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и поглотитель Рыхтера, заполненный дистиллированной водой, экстракцию с фильтров проводят водой.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 нг. Средняя полнота извлечения – 94,1 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный 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 °С	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 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Дикват дибромид (моногидрат) с содержанием д.в. 99,7 % (50,9 % катионов) (Зенека, Великобритания)

Аммония хлорид, хч	ГОСТ 3773
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода дистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6702
Диэтиламин для хроматографии, в ампулах	ТУ 6-09-4356—77
Кислота орто-фосфорная, хч	
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
1-октансульфонат натрия	

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
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
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пинцет	
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Патроны для твердофазной экстракции – Waters Oasis MCS 6cc 500 mg LP Extraction Cartriges	
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136—75
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 Zorbax ODS, зернением 5 мкм
Хроматографическая колонка стальная,
длиной 25 см, внутренним диаметром 2,0 мм,
содержащая Spherisorb S5 ODS2, зернением 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного
хроматографа вместимостью 50—100 мм^3
Шприц медицинский с разъемом Льюера,
одноразовый

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 ± 5) °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 ацетонитрила (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и поглотителей для отбора проб, патронов для концентрирования и очистки образцов, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила

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 патрона Oasis MCS для очистки образцов

Концентрирующий патрон промывают с помощью медицинского шприца 10 $см^3$ насыщенного раствора хлорида натрия, затем 10 $см^3$ дистиллированной воды со скоростью прохождения растворителя через патрон 4—5 $см^3$/мин. Патрон подготавливают непосредственно перед использованием.

7.3. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ помещают 405 $см^3$ деионизованной воды, 95 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр. В раствор вносят 5 $см^3$ орто-фосфорной кислоты, 5 $см^3$ диэтиламина, 0,5 г октансульфоната натрия, перемешивают и помещают на ультразвуковую баню на 2 мин.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.3) при скорости подачи растворителя 1,0 или 0,3 $см^3$/мин не менее 2-х часов до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.5.1. Исходный раствор диквата для градуировки (концентрация катиона диквата 1 мг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,1965 г диквата дибромида моногидрата (молекулярная масса 362,1, содержание катиона 50,9 %), растворяют в 40—50 $см^3$ насыщенного водного раствора хлорида аммония, доводят насыщенным раствором хлорида аммония до метки, тщательно перемешивают.

7.5.2. Раствор диквата № 1 для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора диквата с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.5.1), разбавляют насыщенным раствором хлористого аммония до метки.

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

Растворы хранят при комнатной температуре в темноте в течение 12-ти месяцев.

7.5.3. Рабочие растворы № 2 –6 диквата для градуировки (концентрация 0.05 – 1,0 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2), доводят до метки насыщенным раствором хлорида аммония, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—6 с концентрацией диквата 0,05, 0,1, 0,25, 0.5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. ед.) от концентрации диквата в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5-ти растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1 или 7.5.1.2. 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 (фирмы Perkin-Elmer, США).

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода (19 : 81, по объему)
+ 0,1 % (вес/объем) 1-октансульфонат натрия

+ 1,0 % (по объему) диэтиламин
+ 1,0 % (по объему) орто-фосфорная кислота.

Рабочая длина волны: 310 нм.

Чувствительность: 0,01 ед. абсорбции на шкалу.

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

7.5.1.1. Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Zorbax ODS, зернением 5 мкм.

Скорость потока элюента: 1,0 см^3/мин.

Ориентировочное время выхода диквата: 3,4—4,2 мин.

Линейный диапазон детектирования 1—20 нг.

7.5.1.2. Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм.

Скорость потока элюента: 0,3 см^3/мин

Ориентировочное время выхода диквата: 4,7—5,3 мин.

Примечание: Ежедневно после завершения работы колонку необходимо промывать не менее 30 мин подвижной фазой метанол-вода (9 : 1, по объему), затем водой. Не рекомендуется оставлять на ночь в хроматографической системе фазу, содержащую комплекс ион-парных реагентов. Ежедневно перед началом работы до ввода в инжектор градуировочного раствора хроматографируют насыщенный раствор хлорида аммония. Эту операцию рекомендуется также осуществлять в течение рабочего дня после 4-х – 5-ти вводов аналитических образцов или градуировочных растворов.

После осуществления 5—6-ти вводов образцов необходимо хроматографировать аналитический стандарт.

7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

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

Фильтры 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.

7.7. Подготовка поглотительных приборов для отбора проб воздуха

В поглотительные приборы Рыхтера помещают по 10 см^3 дистиллированной воды, герметизируют заглушками.

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 3 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему – последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель, и поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 10 $см^3$ дистиллированной воды.

Для измерения концентрации диквата на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха необходимо отобрать 50 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб (фильтров, помещенных в полиэтиленовые пакеты, и поглотительных приборов, герметизированных заглушками) при комнатной температуре в темноте – 30 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр («синяя лента») переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 30 $см^3$ дистиллированной воды, помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями воды объемом 20 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

Экстракты объединяют в химическом стакане вместимостью 150 $см^3$.

Содержимое поглотительного прибора переносят в тот же химический стакан, поглотитель дополнительно обмывают 2—3 $см^3$ дистиллированной воды, которую также переносят в стакан.

Объединенные экстракт и поглотительный раствор вносят с помощью медицинского шприца на концентрирующий патрон Oazis MCX, подготовленный по п. 7.2, со скоростью пропускания раствора 4—5 капли в сек, при нанесении последней порции продавливают растворитель до нижнего края сорбента. Вещество элюируют с патрона 3 $см^3$ насыщенного раствора хлорида аммония, собирая элюат в пробирку с пришлифованной пробкой, перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.1 или 7.5.1.2.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию диквата 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 неэкспонированного фильтра.

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация диквата 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 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): $|X_1 - X_2| \le d$.

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

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

$d_{\text{отн.}}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 13 %).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации диквата 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

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

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 диквата в пробе атмосферного воздуха – менее 0,003 мг/м^3»*

* – 0,003 мг/м^3 – предел обнаружения при отборе 50 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