Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2588—10

Издание официальное

Москва • 2010

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2588—10

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций оксифлуорфена в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—12 с.

1. Разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, С. К. Рогачева, М. В. Егорова).

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 03.12.2009 № 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 26 марта 2010 г.

4. Введены в действие с 26 марта 2010 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
26 марта 2010 г.
Дата введения: с момента утвердени

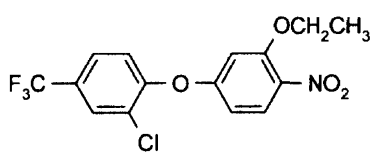
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.2588—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации оксифлуорфена в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,0008—0,008 мг/м^3.

2-Хлор-α,α,α-трифтор-*п*-толил-3-этокси-4-нитрофениловый эфир:



$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$
М.в. 361,7

Оранжевое кристаллическое вещество, температура плавления 84—85 °С. Давление паров 0,0267 мПа (при 25 °С). Растворимость в воде 0,116 мг/л (25 °С). Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Устойчив при нагревании, при действии разбавленных кислот и щелочей при комнатной температуре не разлагается.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и собак > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов – > 10 000; ингаляционная (LC_{50}) – > 5,4 мг/л.

Область применения

Оксифлуорфен применяется как гербицид для борьбы с сорными двудольными и злаковыми растениями. Рекомендуется опрыскивание почвы ранней весной до начала вегетации культуры, а также обработка по вегетирующим сорным растениям поздней весной или осенью.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,001 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций оксифлуорфена выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование оксифлуорфена из воздушной среды осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» + фильтр из пенополиуретана (ППУ), экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,02 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 96,45 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ 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
Аспирационное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭС», г. С.-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 класса точности, вместимостью 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Оксифлуорфен, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,0 % (фирма ЗАО «ФМРус»)	
Азот, осч, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка).

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
Механическая (бытовая) ломтерезка фирмы «BOSCH» (Германия)	MAS 4600
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР 301 Арктика	ТУ 2254-018-329-57768—002
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
Фильтродержатель
Хроматографическая колонка капиллярная
VF-5ms длиной 30 м, внутренним диаметром
0,32 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 ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров «синяя лента» и ППУ, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. 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.

7.1.2. Очистка гексана. Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор оксифлуорфена для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г оксифлуорфена, растворяют в 50—60 см^3 гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 3 месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 оксифлуорфена для градуировки (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают раствор № 1 с концентрацией оксифлуорфена 10,0 мкг/см^3.

7.2.3. Раствор № 2 для градуировки (концентрация 2 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают раствор № 2 с концентрацией оксифлуорфена 2,0 мкг/см^3.

7.2.4. Рабочие растворы № 3—6 оксифлуорфена для градуировки (концентрация 0,02—0,2 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1; 2; 5 и 10 см^3 раствора № 2 с концентрацией

2 мкг/см^3 (п. 7.2.3), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 3—6 с концентрацией оксифлуорфена 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/см^3.

Данные растворы используются при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено – найдено».

Растворы № 1—6 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации оксифлуорфена в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 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 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков, на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочные характеристики проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 12 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная DB-1701 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 300 °С,

испарителя: 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 220 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 240 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (азот): 37,703 см/с, давление 92 кПа, поток 1,651 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 7,0; сброс 11,6 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3.

Ориентировочное время выхода оксифлуорфена: 7,8 мин.
Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг.

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующий 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, затем очищенным 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 осуществляют 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 2,5 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных фильтра «синяя лента» и фильтра ППУ, помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации оксифлуорфена на уровне предела обнаружения необходимо отобрать 50 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 14 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» и фильтр ППУ) 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 10 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 2 $см^3$ гексана и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков действующего вещества, находят сренее зна-

чение, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию оксифлуорфена в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор 0,2 мкг/см^3, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Концентрацию оксифлуорфена в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

С – концентрация оксифлуорфена 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:

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

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

R – коэффициент, равный 0,357 для атмосферного воздуха.

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):

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

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

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

$d_{отн}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 14 %).

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 оксифлуорфена в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0008 мг/м^3»**

** 0,0008 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 прецезионность) методов и результатов измерений».

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

Методические указания
МУК 4.1.2588—10

Редакторы Л. С. Кучурова, Е. В. Николаева
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 22.10.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75
Тираж 100 экз. Заказ 86

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

gost.e-ecolog.ru