Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций карфентразон-этила в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2382—08

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 карфентразон-этила в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2382—08

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций карфентразон-этила в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—11 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (авторы Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, Л. В. Горячева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-гигиеническому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 1 от 3 апреля 2008 г.).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 16 июня 2008 г.

4. Вводятся в действие с 5 сентября 2008 г.

5. 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

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

© 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
16 июня 2008 г.
Дата введения: 5 сентября 2008 г.

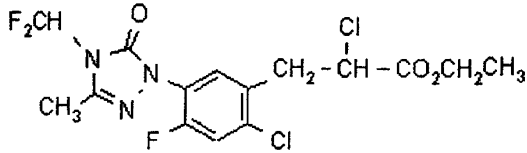
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций карфентразон-этила в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2382—08

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

Этиловый эфир (R,S)-2-хлор-3-[2-хлор-5-(4-дифторметил-4,5-дигидро-3-метил-5-оксо-1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-4-фторфенил]пропионовой кислоты



$C_{15}H_{14}Cl_2F_3N_3O_3$ Мол. масса 412,2

Химически чистый карфентразон-этил представляет собой вязкую желтую жидкость с легким нефтяным запахом. Плотность 1,457 (при 25 °С). Давление паров $7{,}2 \cdot 10^{-3}$ мПа (при 20 °С), $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ мПа (при 25 °С). Температура плавления –21,1 °С, температура кипения 350—355 °С. Растворимость в воде – 12 мкг/дм^3 (при 20 °С), 22 мкг/дм^3 (при 25 °С), 23 мкг/дм^3 (при 30 °С). Растворимость в органических раствори-

телях: толуол – 0,9, гексан – 0,03 (г/см^3), растворим во всех пропорциях в ацетоне, дихлорметане, этаноле и этилацетате. Коэффициент распределения н-октанол/вода K_{ow}logP = 3,36. Стабильность в водной среде: стабилен в водных растворах при pH 5, при pH 7 среднестабилен (DT_{50} 13,7 дней) при pH 9 – быстро гидролизуется (DT_{50} 5,1 ч).

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 5 000 мг/кг (самцы), 5 142 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 4 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 5,09 мг/дм^3.

Область применения

Карфентразон-этил рекомендуется к применению в качестве десиканта на подсолнечнике и рапсе (яровом и озимом).

ОБУВ в атмосферном воздухе (среднесуточная) – 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 карфентразон-этила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронзахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование карфентразон-этила из атмосферного воздуха осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретиана, экстракцию с фильтров проводят смесью гексан–ацетон (7 : 3, по объему).

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 90,94 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электоронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 5×10^{-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

Карфентразон-этил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 95,5 % (фирма «FMC»)	ГСО 7734—99
Азот, осч, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
Натрий углекислый, хч	ГОСТ 83
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	

Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 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 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 карфентразон-этила для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г карфентразон-этила, 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 карфентразон-этила для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора карфентразон-этила с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), разбавляют гексаном до метки.

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

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 карфентразон-этила для градуировки и внесения (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировоч-

ного раствора № 1 с концентрацией 2,5 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией карфентразон-этила 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

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

Эти растворы карфентразон-этила 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 · с) от концентрации карфентразон-этила 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 10 % 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 DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 310 °С

испарителя: 270 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 12,5 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 12,6 мин.

Скорость газа 1 (азот): 31,1 см/с, давление 119,0 кПа, поток 1,0 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 10 ; сброс 10,0 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм^3
Ориентировочное время выхода крфентразон-этила: 9 мин 10 с.
Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

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

Фильтры 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.

С целью оценки квалификации растворителей применительно к задачам подготовки фильтров проводят контроль чистых фильтров по процедуре пробоподготовки и измерения, изложенных в п.п. 7.3.1 и 9.

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 2,5—5 дм^3/мин аспирируют через пробоотборную систему состоящую из последовательно соединенных бумажного фильтра «синяя лента» и фильтра из пенополиурентана, помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации карфентразон-этила на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха населенных мест необходимо отобрать 25 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 15 см^3 смеси гексан–ацетон (7 : 3, по объему), помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями смеси гексан-ацетон 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 2 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 карфентразон-этила в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1.0 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация карфентразон-этила 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.

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

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.

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 5 %).

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, % (± 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 карфентразон-этила в пробе атмосферного воздуха – менее 0,008 мг/м^3»**

** – 0,008 мг/м^3 – предел обнаружения при отборе 25 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., Горячева Л. В. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru