Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2210—07

Издание официальное

Москва • 2009

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

4.1. Методы контроля. Химические факторы

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

Методические указания
МУК 4.1.2210-07

ББК 51.21
И-37

И-37 **Измерение** концентраций тебуконазола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 12 с.

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

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.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

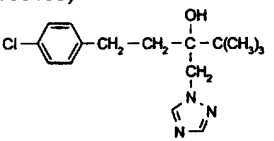
Измерение концентраций тебуконазола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2210-07

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации тебуконазола в атмосферном воздухе в диапазоне 0,004 - 0,08 мг/м^3.

Тебуконазол - действующее вещество препарата ВИАЛ-ТТ, ВСК (д.в. 80 г/л тиабендазола + 60 г/л тебуконазола), производитель ЗАО «Фирма «Август».

(*R,S*)-1-*p*-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1*H*-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ол (IUPAC)



$C_{16}H_{22}ClN_3O$
Мол. масса 307,8

Рацемат. Бесцветное кристаллическое вещество (технический продукт бесцветный или слегка коричневый порошок). Температура плавления: 105^{0}С. Давление паров: 1,7*10^{-3} мПа (20^{0}С). Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} logP = 3,7 (20^{0}С). Плотность 1,25 (26^{0}С). Растворимость в воде 36 мг/дм^3 (pH 5-9, 20^{0}С). Растворимость в органических растворителях, г/дм^3 (20^{0}С): дихлорметан - более 200, изопропанол, толуол –50-100; гексан – менее 0,1.

Устойчив при комнатной температуре и к фотолизу и гидролизу в чистой воде, при стерильных условиях; DT_{50}> 1 года (pH 4-9, 22^{0}С).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 4000 мг/кг (самцы), 1700 мг/кг (самки); мышей – 3000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 5000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс (4 часа) – 0,37 мг/дм^3 воздуха (аэрозоль), более 5,1 мг/ дм^3 (пыль).

Область применения препарата

Тебуконазол – системный фунгицид, обладающий защитным, лечебным и искореняющим действием.

Препарат ВИАЛ-ТТ, ВСК (80 + 60 г/л), д.в. тиабендазол + тебуконазол, рекомендуется для обработки (протравливания перед посевом или заблаговременно) семян хлебных зерновых культур (пшеницы, ячменя, риса, овса), а также подсолнечника.

ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,005 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 тебуконазола выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование тебуконазола из воздуха осуществляют на фильтр “синяя лента”, экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,25 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров - 95,1%.

Определению не мешают, второе действующее вещество препарата – тиабендазол, а также компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5 x 10^{-13} 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 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	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
Цилиндры мерные с пришлифованной пробкой вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Тебуконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,0% (НИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7669-99
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
Генератор водорода	
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737
Компрессор	
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 B-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	
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-50, 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 $(20\pm5)^0$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 тебуконазола для градуировки (концентрация 1 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г тебуконазола, 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 тебуконазола для градуировки (концентрация 50 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора тебуконазола 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 тебуконазола для градуировки и внесения (концентрация 0.25 - 5.0 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5, 1.0, 5.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора № 1 тебуконазола с концентрацией 50 мкг/см^3 (п. 7.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией тебуконазола 0.25, 0.5, 2.5 и 5.0 мкг/см^3, соответственно.

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

Эти растворы тебуконазола 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 тебуконазола 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. 7.3.1.1. или 7.3.1.2. 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 14% 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 термоионным детектором

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

Температура детектора: 300^{0}С
испарителя: 240^{0}С
колонки: 230^{0}С

Скорость газа 1 (азот): 25 см/сек, давление 12,808 кПа, поток 3,4012 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 2,94; сброс 10 см^3/мин

Скорость воздуха 200 см^3/мин; водорода 12,5 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода тебуконазола: 6 мин 5 сек.

7.3.1.2. Колонка капиллярная ZB-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Температура детектора: 350^{0}С
испарителя: 270^{0}С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 250°С, выдержка 30 сек мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 280°С.

Скорость газа 1 (азот): 31,652 см/сек, давление 80 кПа, поток 1,247 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 8; сброс 10 см^3/мин

Скорость воздуха 200 см^3/мин; водорода 12 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода тебуконазола: 8 мин 24 сек.
Линейный диапазон детектирования: 0.25 – 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 тебуконазола 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^{0}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^{0}С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.1. или 7.3.1.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию тебуконазола 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 тебуконазола в пробе атмосферного воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_t, \text{ где}$$

C - концентрация тебуконазола 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):

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

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

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

$d_{отн.}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15%).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации тебуконазола 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 тебуконазола в пробе атмосферного воздуха - менее 0,004 мг/м »**

** - 0,004 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., Рогачева С.К., Горячева Л.В. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).