УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 июня 2003 г.
Дата введения: 30 июня 2003 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерения концентраций тирама в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

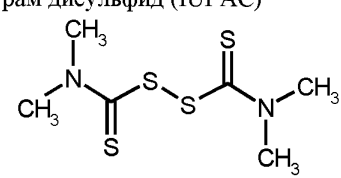
Методические указания МУК 4.1.1418—03

Вводная часть

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе массовой концентрации тирама в диапазонах 0,05—0,75 мг/м^3 (воздух рабочей зоны); 0,0008—0,0120 мг/м^3 (атмосферный воздух).

Тирам – действующее вещество препарата ВИТАРОС, ВСК (198 г/л тирама + 198 г/л карбоксина), фирма производитель Август, Россия.

Тетраметилтиурам дисульфид (IUPAC)



C6H12N2S4
Мол. масса 240,4.
Бесцветное кристаллическое вещество.
Температура плавления 155—156 °С.
Давление паров при 25 °С: 2,3 мПа.

Растворимость в органических растворителях при 20—25 °С (г/дм^3): хлороформ – 230; дихлорметан – 170; толуол – 18; ацетон – 80; этанол – менее 10; изопропанол – 0,7; ацетонитрил; гексан – 0,04.

Растворимость в воде при комнатной температуре – 18 мг/дм^3.

Коэффициент распределения н-октанол – вода: K_{OW} logP = 1,73.

Разрушается в кислой среде.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль и пары.

Область применения препарата Тирам рекомендуется к применению в качестве фунгицида для протравливания семян пшеницы и ячменя.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3, ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в атмосферном воздухе – 0,001 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Метод основан на газохроматографическом (ГЖХ) измерении концентраций сероуглерода в равновесной паровой фазе, образующегося в результате кислотного гидролиза пробы, помещенной в герметически закрытый сосуд при температуре 80 °С, с учетом его фоновых значений.

Концентрирование тирама из воздуха осуществляют на фильтры из пенополиуретана, экстракцию с фильтра проводят раствором бикарбоната натрия.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме пробы – 0,5 мкг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы, а также пестициды других групп.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет-800» (Россия) с детектором электронного захвата (ДЭЗ) (ДПР) с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см^3	ГОСТ 26703
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104

Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414—78
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
Мерные колбы, вместимостью 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1; 0,2; 1; 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Шприц медицинский, вместимостью 1 и 5 $см^3$	ГОСТ 22090

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Тирам с содержанием действующего вещества 99,3 % (ВНИИХСЗР)	
Азот газообразный, оч из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, чда	ГОСТ 2603
Вода бидистиллированная или деионизированная	ГОСТ 6709
н-Гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118
Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат), хч	ГОСТ 4201
Натрия гидроксид (едкий натр), хч	ГОСТ 4328
Олово двухлористое, 2-водное	ГОСТ 36
Хроматон N-AW-DMCS с 5 % Апиезона L (0,16—0,20 мм)	
Этиловый спирт, ректификованный	ГОСТ Р 51652

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства

Баня водяная	
Воронки химические конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336
Колонка стеклянная для газовой хроматографии длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	

Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пенополиуретан пористый ППУ	ТУ 2254-153-04691277—95
Термостат суховоздушный	
Флаконы стеклянные, вместимостью 250 $см^3$ с эластичной пробкой и крышкой с отверстием	
Груша резиновая	
Стеклянные палочки	

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1005.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

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

Перед выполнением измерений проводят приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление 0,1 N раствора гидроксида натрия

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 1 г едкого натра, растворяют в 100—150 см^3 дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.2. Приготовление 2 %-го раствора бикарбоната натрия

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 20 г бикарбоната натрия, растворяют в 500—600 см^3 дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 1,5 %-го раствора двухлористого олова

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают навеску двухлористого олова массой 15 г, растворяют ее в 100 см^3 концентрированной соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Раствор охлаждают и доводят водой до метки.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор тирама для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г тирама, растворяют в 50—70 см^3 0,1 N гидроксида натрия, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор используют в течение рабочего дня.

Рабочие градуировочные растворы тирама готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.4.2. Растворы № 1–5 тирама для градуировки (концентрация 0,5—7,5 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 и 7,5 см^3 исходного стандартного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1), доводят до метки 0,1 N раствором гидроксида натрия, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 1—5 с концентрацией тирама по 0,5; 1,0; 2,5, 5,0 и 7,5 мкг/см^3, соответственно. Растворы готовят непосредственно перед работой.

7.5. Отбор проб

7.5.1. Воздух рабочей зоны

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

Воздух со скоростью 2—5 дм^3/мин с помощью электроаспиратора протягивают через фильтр из пенополиуретана, закрепленный в фильт-

родержателе. Для измерения концентрации тирама на уровне ½ ПДК воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 10 $дм^3$ воздуха.

7.5.2. Атмосферный воздух

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

Воздух со скоростью 5 $дм^3$/мин с помощью электроаспиратора протягивают через фильтр из пенополиуретана, закрепленный в фильтродержателе.

Для измерения концентрации тирама на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 125 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при 4 °С – 5 дней.

7.6. Кондиционирование хроматографической колонки

Готовую насадку (Хроматон N-AW-DMCS с 15 % Апиезона L) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 10—12 ч.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади или высоты хроматографического пика (отн. единицы, мм) от содержания тирама в хроматографируемом объеме паровой фазы (мкг), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки № 1—5.

В 5 флаконов вместимостью 250 $см^3$ помещают по 1 $см^3$ стандартного раствора тирама № 1—5, вносят по 50 $см^3$ 2 %-го раствора бикарбоната натрия (п. 7.2) и 1,5 %-го раствора хлористого олова (п. 7.3). Флаконы закрывают герметичными крышками с самоуплотняющимися эластичными прокладками и помещают на 1 ч в термостат при 80 °С. Затем, не вынимая пробы из термостата, отбирают нагретым до 60 °С шприцем 1 $см^3$ парогазовой фазы, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

7.7.1. Условия хроматографического анализа

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Хроматограф газовый «Цвет-800», с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов.

Неподвижная фаза – Хроматон N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм) с 15 % Апиезона L.

Колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм.

Рабочая шкала электрометра 64×10^{10} ом.

Температура термостата колонки – 60 °С;
детектора – 150 °С;
испарителя – 120 °С.

Скорость газа-носителя (азот) – 40 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы – 1 $см^3$ (анализ воздуха рабочей зоны);
5 $см^3$ (анализ атмосферного воздуха).

Ориентировочное время удерживания сероуглерода – 45 с.

Линейный диапазон детектирования 0,5—7,5 мкг.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х стандартных растворов различной концентрации. Если получаемые результаты отличаются более, чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие стандартные растворы.

8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 25 $см^3$ 2 %-го раствора бикарбоната натрия (п.7.2), помещают на встряхиватель на 5 мин. Раствор сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями 2 %-го раствора бикарбоната натрия объемом 15 $см^3$.

Объединенный экстракт переносят во флакон вместимостью 250 $см^3$, вносят 50 $см^3$ 1,5 %-го раствора хлористого олова (п. 7.3). Флаконы закрывают герметичными крышками с самоуплотняющимися эластичнымв термостат при 80 °С. Затем, не вынимая пробы из термостата, отбирают с помощью шприца, нагретого до 60 °С, парогазовую фазу в объеме 1 $см^3$ (при анализе воздуха рабочей зоны), 5 $см^3$ (при анализе атмосферного воздуха), вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1. Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь (высоту) пика, с помощью градуировочного графика определяют содержание тирама в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированного фильтра.

9. Обработка результатов измерений

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

$$X = C \cdot \frac{W}{V_{20}}, \text{ где}$$

C – содержание тирама в хроматографируемом объеме паровой фазы, найденное по градуировочному графику в соответствии с величиной площади (высоты) хроматографического пика, мкг;

W – хроматографируемый объем воздуха, см^3;

V_{20} – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к стандартным (давление 760 мм рт.ст., температура 20 °С) или нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0 °С), дм^3.

$$V_{20} = 0{,}386 \cdot P \cdot \frac{ut}{273+T},$$

$$V_0 = 0{,}357 \cdot P \cdot \frac{ut}{273+T}, \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе пробы (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.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации тирама в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

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): $|X_1 - X_2| \le d$.

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

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

$d_{отн.}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10 %).

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении норматива d выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, %, P = 0,95 или

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

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с рекомендациями МИ 2335—95. «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

12. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волчек С. И. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).