Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций имазалила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2376—08

Издание официальное

Москва • 2009

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций имазалила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2376-08

ББК 51.21

И 37

И 37 **Измерение** концентраций имазалила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Рос потребнадзора, 2009. – 12 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана (авторы Юдина Т.В., Ларькина М.В., Рогачева С.К.)

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 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. Введены 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

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

16 июня 2008 г.

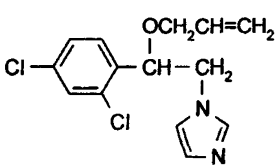
Дата введения: 5 сентября 2008 г.

Измерение концентраций имазалила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2376-08

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации имазалила в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе в диапазонах соответственно 0.01 – 1.0 мг/м^3; 0.0064 – 0.064 мг/м^3.

(±)-1-(в-аллилокси-2,4-дихлорфенилэтил) имидазол; (IUPAC)



$C_{14}H_{14}$ O N_2 Cl_2
Мол. масса 297,2

Имазалил представляет собой кристаллы от светложелтого до коричневого цвета. Плотность 1.348 (при 26°С). Температура кипения > 340°С. Температура плавления 52.7°С. Давление паров при 20°С: 0.158 мПа. Коэффициент распределение н-октанол/вода K_{ow}logP = 3.92

(pH буферного раствора 9.2). Растворимость в воде – 0.18 г/дм^3 (pH 7.6 при 20°С). Растворимость в ацетоне, дихлорметане, изопропаноле, толуоле, ксилоле > 500 г/л, гексане 19 г/л (20°С). Также растворим в гептане и петролейном эфире. Очень устойчив к гидролизу в разбавленных кислотах и щелочах при комнатной температуре в отсутствии света.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 227-343 мг/кг, для собак – 640 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – 4200-4880 мг/кг.

Область применения

Имазалил является синтетическим фунгицидом. Применяется в качестве системного фунгицида против мучнистой росы ячменя и овса, а также для борьбы с болезнями цитрусовых, бананов и других фруктовых при хранении.

ОБУВ воздуха рабочей зоны 0,2 мг/м^3, ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,008 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 имазалила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование имазалила из воздушной среды осуществляют на последовательно соединенные фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 95,72 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф "Кристалл-2000М", снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по линдану 5 х 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 1^0С, 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

Имазалил, аналитический стандарт аттестованным значением СОП 99.5 % (НИИХСЗР, НПК "Блок-1")	СОП 40-06
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р51652 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
Воронки конусные диаметром 40-45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	

Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см^3	ГОСТ 10394
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Ломтерезка механическая бытовая фирмы BOSCH MAS 4600 (Германия)	
Поглотительный прибор Рыхтера	ТУ 25-11-1081-75
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР-301	ТУ 2254-018-329-57768-2002
Пинцет	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 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, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка и кондиционирование хроматографической колонки Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение месяца.

7.2.2. Рабочие растворы № 1-4 имазалила для градуировки и внесения (концентрация 0.5 – 5.0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5, 1.0, 2.5 и 5.0 см^3 исходного раствора для градуировки с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1 - 4 с концентрацией имазалила 0.5, 1.0, 2.5 и 5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 10-ти дней.

Эти растворы имазалила 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 имазалила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-ти растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 2 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 6 % 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 ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0, 5 мкм

Температура детектора: 340^{0}С

испарителя: 240^{0}С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 160°С, выдержка 0.5 мин, нагрев колонки со скоростью 2 градуса в минуту до температуры 180°С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 30 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 0.5 мин.

Скорость газа 1 (азот): 30 см/сек, давление 13.232 кПа, поток 4.0895 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 1.222; сброс 5.0 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 2 мм^3
Ориентировочное время выхода имазалила: 6 мин 50 сек.
Линейный диапазон детектирования: 0.5 – 5.0 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 из пенополиуретана и бумаги 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.

8. Отбор и хранение проб воздуха

8.1. Воздух рабочей зоны

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны". Воздух с объемным расходом 1 – 2 дм^3/мин аспирируют через пробоотборную систему - последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации имазалила на уровне 0,5 ПДК для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 5 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре ниже -15 ^{0}С - 30 дней.

8.2. Атмосферный воздух

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 дм^3/мин аспирируют через пробоотборную систему - последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха необходимо отобрать 80.0 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб аналогичен (п.8.1.).

9. Выполнение измерений

9.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированные фильтры "синяя лента + "пенополиуретан" переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 20 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают в грушевидную колбу, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 15 см^3, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^{0}С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1,0 см^3 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

9.2. Атмосферный воздух

Экспонированные фильтры "синяя лента + "пенополиуретан" переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 20 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 15 см^3, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^{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.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию имазалила в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 5,0 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостых (контрольных) проб - экстрактов неэкспонированных фильтров.

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = C * W/V_t, \text{ где}$$

C - концентрация имазалила 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 стандартным (давление 760 мм рт. ст., температура 20° С) при исследовании воздуха рабочей зоны или нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0° С) при исследовании атмосферного воздуха, дм^3.

$$V_t = R * P * ut/(273+T),$$

где T - температура воздуха при отборе проб (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.

R – коэффициент, равный 0,386 для воздуха рабочей зоны и 0,357 для атмосферного воздуха.

За результат анализа ($\bar{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

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

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

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

$d_{отн.}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 5 %).

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 имазалила в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; атмосферного воздуха - менее 0,0064 мг/м^3**

- *- 0,1 мг/м^3; 0,0064 мг/м^3 - пределы обнаружения при отборе 5 дм^3 воздуха рабочей зоны; 80.0 дм^3 атмосферного воздуха, соответственно.*

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., Ларькина М.В., Рогачева С.К. (ФГУН "Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора")