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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических веществ в атмосферном воздухе населенных мест

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2283—07; 4.1.2291—07;
4.1.2333—08; 4.1.2345—08

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций химических веществ в атмосферном воздухе населенных мест: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.— 51 с.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Измерение концентраций метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2283—07 4

Измерение концентраций нафталевого ангидрида в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2291—07.....17

Измерение концентраций диквата в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2333—08 28

Измерение концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2345—08 41

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций нафталевого ангидрида в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2291—07

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций нафталевого ангидрида в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—11 с.

ISBN 5—7508—0737—1

1. Разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, В. Н. Волкова), Роспотребнадзором (Г. Е. Иванов).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 21 июня 2007 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 10 октября 2007 г.

4. Введены в действие с 28 декабря 2007 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
10 октября 2007 г.
Дата введения: 28 декабря 2007 г.

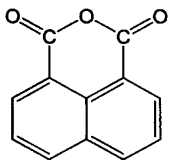
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций нафталевого ангидрида в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2291—07

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации нафталевого ангидрида в атмосферном воздухе в диапазоне 0,0008—0,008 мг/м^3.

Нафталин-1,8-дикарбоновый ангидрид (IUPAC)



$C_{12}H_{12}N_2O_3S$

Мол. масса 198,17

Химически чистый нафталевый ангидрид представляет собой слабоокрашенные кристаллы. Температура плавления 275—276 °С, давление паров 5,31 · 10^{-3} мПа (25 °С). Слабо растворим в большинстве неполярных органических растворителей, растворимость в диметилформамиде – 13,9 г/дм^3. Растворимость в воде – менее 0,1 г/дм^3. Коэффициент распределения н-октанол/вода: Kow logP = 5,03 (25 °С).

Устойчив к гидролизу в нейтральной среде, в кислой среде разлагается до нафталевой кислоты. Не гигроскопичен.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль и пары.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая оральная токсичность (LD_{50}) для крыс (самки, самцы) – 9 600—1 2340 мг/кг, мышей – 1 600—3 200 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов – более 2 025 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 820 мг/м^3 (4 часа).

Область применения препарата

Нафталевый ангидрид ускоряет процесс детоксикации некоторых гербицидов в хлебных злаках, повышает устойчивость к ним урожая. Используется в комбинации с этими гербицидами в качестве антидота.

ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,001 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 нафталевого ангидрида выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование нафталевого ангидрида из воздуха осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

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

Определению не мешает феноксипроп-П-этил.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311—02
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	ГОСТ Р 51945—2002 Номер Госреестра 18860—05
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—5 °С	ТУ 215—73Е

Колбы мерные вместимостью 100 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Нафталевый ангидрид, технический продукт с содержанием действующего вещества 98 % (ф. «Сибагрохим»)	
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	

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
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336
Колбы грушевидные на шлифе, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737
Ломтерезка механическая бытовая	
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пинцет	
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР-301	ТУ2254-018-329-57768—2002
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
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
Холодильник водяной, обратный ГОСТ 9737
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм^3

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 жидкостной 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 жидкостном 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка растворителей

7.1.1. Ацетон

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. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 450 $см^3$ ацетонитрила, добавляют 550 $см^3$ деионизованной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2) в течение 30 минут при скорости подачи растворителя 1,0 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.4.1. Исходный раствор нафталевого ангидрида для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$)

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г нафталевый ангидрида, растворяют в 40—50 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.4.2. Раствор № 1 нафталевого ангидрида для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора нафталевого ангидрида с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

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

Этот раствор нафталевого ангидрида используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 нафталевый ангидрида для градуировки и внесения (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5, 1,0, 2,5 и 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1 нафталевого ангидрида с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией нафталевого ангидрида 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

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

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную зависимость (с угловым коэффициентом) площади пика (относительные единицы) от концентрации нафталевого ангидрида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. 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.

7.5.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США)

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (45 : 55, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 331нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода нафталевого ангидрида: 9,85—10,17 мин

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг

7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана с помощью автоматической ломтерезки нарезают фильтры 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, ацетоном, затем ацетонитрилом 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 3 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему – последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации нафталевого ангидрида 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 °С – 20 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + «пенополиуретан») переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 30 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 45 минут. Растворитель слива-

ют, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 20 см^3, выдерживая на встряхивателе по 15 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 см^3 подвижной фазы (приготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

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

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

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированных фильтров.

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = C\,\frac{W}{V_t}\text{, где}$$

C – концентрация нафталевого ангидрида 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.

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

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.

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):

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

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

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

$d_{отн}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 19 %).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации нафталевого ангидрида 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 нафталевого ангидрида в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0008 мг/м^3»**

** – 0,0008 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».