4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3461—17

Издание официальное

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3461—17 ББК 51.21 И37

ИЗ7 Измерение концентраций феноксикарба в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2017.—18 с.

- 1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Н. Е. Федорова, О. Е. Егорченкова, Д. Н. Соболев).
- 2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 декабря 2016 г. № 2).
- 3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 16 марта 2017 г.
 - 4. 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

А. Ю. Попова

16 марта 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3461—17

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации феноксикарба в диапазоне 0,0004—0,004 мг/м³.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Феноксикарб

Химический класс – карбаматы.

(Этил N-[2-(4-феноксифенокси)этил]карбамат (IUPAC).

C17H19NO4

Молекулярная масса: 301,3.

Белые кристаллы со слабым химическим запахом. Температура плавления: 53,6 °C. Температура кипения: 100,4 °C. Температура разложения: 248 °C. Давление паров при 25 °C: 8,67 × 10^{-4} МПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода: KOWlog P = 4,07. Растворимость в органических растворителях при 25 °C (г/дм³): ацетон – 770; этанол – 510; толуол – 630; н-октанол – 130; н-гексан – 5,3. Растворимость в воде при 20 °C – 7,9 г/дм³.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 10 000 мг/кг; острая дермальная токсич-

ность (LD₅₀) для крыс -2000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK₅₀) для крыс > 4430 мг/м³.

Область применения. Феноксикарб – инсектицид для защиты яблони, виноградной лозы и сливы от плодожорок и листоверток.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности P=0.95 не превыщает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1 Метрологические параметры

Анализи- руемый объект	Диапазон опреде- ляемых концен- траций, мг/м ³	Показа- тель точности (граница относи- тельной погреш- ности), +8%, P=0,95	Показа- тель пов- торяемо- сти (средне- квадра- тичное откло- нение повто- ряемос- ти), об %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяе- мости (зна- чение до- пустимого расхожде- ния между двумя ре- зультатами параллель- ных опре- делений), г, мг/м ³	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R , %
Атмосфер- ный воздух	0,0004 0,004	19	4,2	5,9	12	17

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений (n=20) приведены в табл. 2.

Таблица 2

	Метрологические параметры, $P = 0.95$, $n = 20$					
Анализируе- мый объект	предел об- наружения, мг/м ³	диапазон определяе- мых концен- траций, мг/м ³	полнота извлече- ния веще- ства, %	стандарт- ное откло- нение, %	доверитель- ный интервал среднего ре- зультата, ±, %	
Атмосферный воздух	0,0004	0,0004— 0,004	92,5	3,9	2,2	

2. Метод измерений

Измерения концентраций феноксикарба выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с масс-селективным детектором (МСД).

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом, экстракцию с трубок проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг. Средняя полнота извлечения с трубок: 92,5 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный масс-	
селективным детектором, предназначенный	
для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения	
атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические с пределом взвешивания	
110 г и пределом допустимой погрешности	
0,0001 r	ГОСТ Р 5322808
Гигрометр психрометрический с диапазоном	
измерений относительной влажности от 30 до	
90 %	ТУ 25-11-164584
Колбы мерные 2-го класса точности	
вместимостью 100 см ³	ΓΟCT 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 мм ³	
Пипетки градуированные 2-го класса	
точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см ³	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное	
с диапазонами расхода 0,2—1,0 и	
5,0—1,0 дм ³ /мин	
Термометр лабораторный, цена деления 1 °C,	
пределы измерения –35+55 °C	ТУ 25-2021.055—83
The state of the s	

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Феноксикарб, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,2 % Ацетон, осч ГОСТ 2603—79 ТУ 0271-001-45905715—02 Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч ГОСТ 20490—75 Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный ГОСТ 4221—76

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	* •
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-908203
Колбы конические круглодонные (для упари-	
вания) на шлифе вместимостью 150 см ³	ГОСТ 973793
Насос водоструйный	ΓOCT 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком	
вместимостью 150 см ³	ΓOCT 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель	
с мембранным насосом, обеспечивающий	
вакуум до 10 мбар	
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные	
(длиной 76 мм, внутренним диаметром	
22 мм), заполненные пористым полимерным	
сорбентом – пробоотборные	
Установка для перегонки растворителей	
Ректификационная колонна с числом теорети-	
ческих тарелок не менее 30	FOCT 25336—82
Хроматографическая капиллярная кварцевая	
колонка длиной 15 м, внутренним диаметром	
0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенил- и	
95 % – диметилполисилоксан (толщина плен-	
ки сорбента 0,25 мкм)	

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.
- 4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не 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—90.
- 4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см²), необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утв. Приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив в нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на газовом хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 \pm 5) °C 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 растворов для гра-

дуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка сорбционных трубок для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор феноксикарба для градуировки (концентрация 100 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают (0,01 \pm 0,0001) г феноксикарба, растворяют в 50—60 см³ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °C в течение 6 месяцев.

7.2.2. Рабочий раствор № 1 феноксикарба для градуировки и внесения (концентрация 1,0 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают $1,0 \text{ см}^3$ исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см³ (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 1 с концентрацией феноксикарба 1,0 мкг/см³.

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

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесенонайдено» и контроля качества результатов измерений методом добавок.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 феноксикарба для градуировки (концентрация 0.01—0.1 мкг/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 1.0; 2.0; 5.0 и 10.0 см³ рабочего раствора № 1 с концентрацией 1.0 мкг/см³ (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями феноксикарба 0.01; 0.02; 0.05 и 0.1 мкг/см³.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации феноксикарба в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.4. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пика феноксикарба, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.4. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором.

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 15 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % — фенил и 95 % — диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполя – 150 °C, источника – 230 °C, переходной камеры – 280 °C.

Температура испарителя: 270 °C.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура — 170 °C, выдержка 2 мин; нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 210 °C, выдержка 4 мин; нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 240 °C, выдержка 4 мин.

Газ 1 (гелий): поток в колонке $1,1 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Давление: 6,912 psi.

Средняя линейная скорость: 56,86 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 мм³.

Режим регистрации индивидуальных ионов:

отношение масса-заряд: 116 (количественный), 186, 255.

Линейный диапазон детектирования: 0,01-0,1 нг.

8. Отбор и условия хранения проб

Отбор проб осуществляют 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 1,0 дм 3 /мин аспирируют через пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,0004 мг/м 3) необходимо отобрать 25 дм 3 воздуха. Экспонированные трубки, герметизированные заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения отобранных проб в холодильнике при температуре 4—6 °C – 10 дней.

Для длительного хранения пробы помещают в морозильник и хранят при температуре ниже -18 °C.

9. Выполнение измерений

Содержимое экспонированных сорбционных трубок (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 150 см³, заливают 15 см³ ацетона, помещают на ультразвуковую баню на 15 минут. Растворитель сливают, трубки еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см³, выдерживая на ультразвуковой бане по 10 минут.

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 1 см³ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор 0.1 мкг/см³, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Концентрацию вещества в пробе атмосферного воздуха (X), мг/м³, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot B}{V_{\cdot}}$$
, где

C – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочным характеристикам в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³:

B – 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 °C), дм³:

$$V_t = \frac{R \cdot P \cdot ut}{273 + T}$$
, где

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °C;

Р - атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм³/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

R – коэффициент, равный 0,357 для атмосферного воздуха.

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/м³, характеристика погрешности δ , % (табл. 1), P=0.95 или ($\overline{X}\pm\Delta$) мг/м³, где

 \overline{X} – среднее арифметическое результатов определений, мг/м³; Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м³:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}$$
, где

 δ — граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 1), %.

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 феноксикарба в пробе атмосферного воздуха — менее $0,0004 \text{ мг/м}^3*$ ».

* 0,0004 мг/м 3 — предел обнаружения при отборе 25 дм 3 атмосферного воздуха.

12. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов растворов для градуировки, содержание феноксикарба в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см³.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \le B$$
, где

 $\mathcal{X}-$ концентрация феноксикарба в пробе при контрольном измерении, мкг/см 3 ;

C — известная концентрация градуировочного раствора феноксикарба, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см³;

B — норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (B=10 % при P=0.95).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов феноксикарба, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздушной среды. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, После отбора проб экстракт с трубки делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы — X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (величина добавки $C_{\hat{o}}$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой — X. Результаты анализа исходной рабочей пробы с добавкой (X) получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки C_0 должна удовлетворять условию:

$$C_o \ge \Delta_{a,\bar{\lambda}} + \Delta_{a,\bar{\lambda}'}$$
, где

 $\pm \Delta_{x,\overline{x}} (\pm \Delta_{x,\overline{x}'})$ — характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой), мг/м³.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_n = \pm~0.84~\Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации, где

 Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м³:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}$$
, где

 δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Контроль проводят путем сравнения результата контрольной процедуры K_{κ} с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры K_{κ} рассчитывают по формуле:

$$K_{\kappa} = \overline{X}' - \overline{X} - C_{\partial_1}$$
 где

 \overline{X}' , \overline{X} , C_{∂} – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно (мг/м³).

Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\scriptscriptstyle n,\vec{X}'}^2 + \Delta_{\scriptscriptstyle n,\vec{X}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контрольной процедуры (K_{κ}) с нормативом контроля (K).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_{\kappa}| \le K,$$
 (1)

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \, \text{rge} \tag{2}$$

R – предел воспроизводимости (табл. 1), мг/м³.

 $R=0.17\cdot \vec{X}$.

 $\overline{X} = \frac{1}{2}(X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м³.

Если выполняется условие (2), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

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

Методические указания МУК 4.1.3461—17

Редактор Л. С. Кучурова Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 27.12.17

Формат 60х88/16

Тираж 125 экз.

Печ. л. 1,0 Заказ 90

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека 127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора 117105, Москва, Варшавское ш., 19а Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89