

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций
лямбда-Цигалотрина в атмосферном
воздухе населенных мест методом
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2212—07**

Издание официальное

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций
лямбда-цигалотрина в атмосферном
воздухе населенных мест методом
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2212-07**

ББК 51.21

И 37

И 37 Измерение концентраций лямбда-Цигалотрина в атмосферном воздухе населенных мест методом 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., Ларькина М.В., Волчек С.И.)

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.

**Измерение концентраций лямбда-Цигалотрина
в атмосферном воздухе населенных мест
методом газожидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2212-07**

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации лямбда-Цигалотрина в диапазоне 0,0024 – 0,024 мг/м³.

Фирма производитель: ЗАО Фирма «Август»

Торговое название: Брейк, МЭ

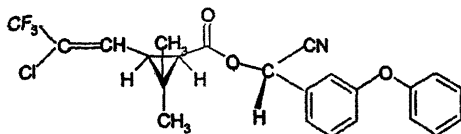
Название действующего вещества по ИСО: лямбда-Цигалотрин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (S,R)- α -циано-3-феноксibenзил (1R,1S)-дис-

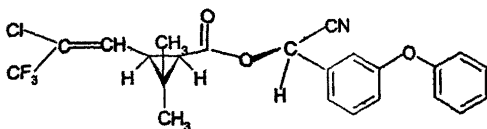
3-(2-хлор-3,3,3-трифторпропенил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат (1:1).

Структурная формула:

(S) (Z)-(1R)-cis-



(R) (Z)-(1S)-cis



Эмпирическая формула: $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$
Молекулярная масса: 449,9.

Бесцветная паста. Температура плавления: $49,2^{\circ}C$. Давление насыщенных паров: 2×10^{-4} мПа ($20^{\circ}C$). Коэффициент распределения октанол/вода: $K_{ow} \log P = 7$ ($20^{\circ}C$). Растворимость при $20^{\circ}C$: ацетон, гексан, метанол, толуол, этилацетат – 500 г/л; вода – $0,005$ мг/дм³ (рН6,5); $0,004$ мг/дм³ (рН5,0). Устойчив на свету. Стабилен при хранении 6 месяцев при температуре $15-25^{\circ}C$. Относительная плотность $1,33$ г/мм³ при $25^{\circ}C$.

Агрегатное состояние в воздухе - пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Лямбда-цигалотрин относится к веществам опасным по острой пероральной

(LD₅₀ крысы – 56-79 мг/кг), малоопасным по дермальной (LD₅₀ крысы – 1293-1507 мг/кг, кролики – более 2000 мг/кг) и опасным по ингаляционной токсичности (LD₅₀ крысы – 4 часа-более $0,06$ мг/дм³). Отрицательные побочные эффекты не обнаружены.

Область применения препарата

Лямбда-циперметрин – инсектицид контактного и кишечного действия из группы синтетических пиретроидов, обладающий слабым репеллентным эффектом. Используется для применения на зерновых и зернобобовых культурах, кукурузе, сое, сахарной свекле, картофеле, капусте, томатах, хмеле, льне-долгунце, многолетних бобовых травах, крестоцветных культурах, на плантациях винограда, плодовых, ягодных, лекарственных и декоративных культур с нормой расхода препарата от 0,1-0,8 л/га (до 2-х обработок за сезон).

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в атмосферном воздухе – 0,003 мг/м³.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерения

Измерения концентраций лямбда-цигалотрина выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПИР).

Концентрирование лямбда-цигалотрина из воздуха осуществляют на последовательно соединенные бумажный фильтр “синяя лента” и фильтр из пенополиуретана, экстракцию вещества с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы**3.1. Средства измерений**

Газовый хроматограф «Цвет 800»,
снабженный детектором электронного захвата (ДЭЗ) с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см³.
Весы аналитические ВЛА-200

Номер в Госреестре 15311-02

ГОСТ 24104

Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-10М, вместимостью 10 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 ⁰ С, пределы измерения 0 - 55 ⁰ С	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

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Лямбла-цигалотрин с содержанием действующего вещества не менее 95% (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	
Ацетон, о.с.ч.	ТУ 6-09-3513-86
Н-Гексан	ТУ 6-09-3375-78
Хромосорб W-HP (0,16 ~ 0,20 мм) с 3% OV-61+7,5%QF-1+3%XE-60	
Этиловый спирт (этанол) 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 АБУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см ³	ГОСТ 10394
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР-301	ТУ 2254-018-329-57768-2002
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100 см ³	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм	

Допускается применение хроматографических колонок и 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 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.

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 $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетона (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством KMnO_4 и прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (Хромосорб W-HP с 3% OV-61+7,5%QF+3% XE-60) 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 270°C в течение 8-10 часов.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. *Исходный раствор лямбда-цигалотрина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают $0,0105 \text{ г}$ лямбда-цигалотрина, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев.

Растворы № 1-4 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.3.2. *Раствор № 1 лямбда-цигалотрина для градуировки (концентрация $10,0 \text{ мкг/см}^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают $10,0 \text{ см}^3$ исходного градуировочного раствора лямбда-цигалотрина с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1.), разбавляют смесью ацетон:гексан 1:1. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.3. *Рабочие растворы № 2 – 5 лямбда-цигалотрина для градуировки (концентрация $0,1 - 1,0 \text{ мкг/см}^3$).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1; 2; 5,0 и 10 см^3 градуировочного раствора №1 с концентрацией $10,0 \text{ мкг/см}^3$ (п. 7.3.2.), доводят до метки

смесью ацетон:гексан 1:1, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией лямбда-цигалотрина 0,1, 0,2, 0,5 и 1,0 мкг/см³, соответственно.

Эти растворы лямбда-цигалотрина используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

Растворы хранятся в холодильнике в течение 5-ти дней.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации лямбда-цигалотрина в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2-5.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют по п.7.4.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х градуировочных растворов различной концентрации. Если значения площадей отличаются более, чем на *% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Цвет-800» с детектором электронного захвата ионов.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хромосорбом W-HP (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-61+7,5%QF-1+3%XE-60.

Температура термостата колонки - 230°C
детектора - 320°C
испарителя - 250°C

Скорость газа-носителя (азота) - 30 ± 1 см³/мин

Объем вводимой пробы - 1 мм³

Ориентировочное время удерживания лямбда-цигалотрина:

2 мин 10 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,1 – 1,0 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор лямбда-цигалотрина с концентрацией 1,0 мкг/см³, разбавляют смесью ацетон:гексан 1:1.

7.5. Приготовление фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2-2,5 мм, диаметром 48-50 мм, соответствующий внутреннему диаметру фильтродержателя. Диаметр фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из пенополиуретана и бумаги и последовательно по три раза промывают на воронке Бюхнера сначала этанолом, затем ацетоном порциями по 25-30 см³, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.6. Отбор проб

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 6 дм³/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации лямбда-цигалотрина на уровне 0,8 ОБУВ необходимо отобрать 42 дм³ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4 °С - 10 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + пенополиуретан) переносят в химический стакан вместимостью 100 см³, заливают 20 см³ ацетона, стакан закрывают пластинкой из фторопласта и помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают в грушевидную колбу, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона по 20 см³, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35°С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1,0 см³ смеси ацетон:гексан 1:1 и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию лямбда-цигалотрина в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированных фильтров.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию лямбда-цигалотрина в пробе атмосферного воздуха X , мг/м³, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_0, \text{ где}$$

C - концентрация лямбда-цигалотрина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

V_0 - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0°С)

$$V_0 = 0,386 * P * ut / (273 + T),$$

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, дм³/мин,

t - длительность отбора пробы, мин.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации лямбда-цигалотрина 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 (\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): $|X_1 - X_2| \leq d$.

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

где d - норматив оперативного контроля сходимости, мг/м³;

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

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа \bar{X} (мг/м³), характеристика погрешности δ , % (равна 25%), $P = 0,95$ или $\bar{X} \pm \Delta$ мг/м³, $P = 0,95$, где Δ - абсолютная погрешность

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

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

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание лямбда-цигалотрина в пробе воздуха менее 0.0024 мг/м³»**

**0.0024 мг/м³-предел обнаружения при отборе 42 дм³ воздуха*

11. 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».

12. Разработчики

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