

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций  
дифенокназола в атмосферном воздухе  
населенных мест методом капиллярной  
газожидкостной хроматографии**

Методические указания  
МУК 4.1.2208—07

Издание официальное

Москва • 2009

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Измерение концентраций дифеноконазола  
в атмосферном воздухе населенных мест  
методом капиллярной газожидкостной  
хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2208-07**

ББК 51.21

И 37

**И 37 Измерение концентраций дифеноконазола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 12 с.**

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (авторы Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., 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 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

Тираж 200 экз.

Печ. л. 0,75

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 дифеноконазола в атмосферном  
воздухе населенных мест методом капиллярной  
газожидкостной хроматографии**

## Методические указания

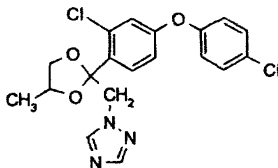
МУК 4.1. 2208-07

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации дифеноконазола в атмосферном воздухе в диапазоне 0,008 - 0,08 мг/м<sup>3</sup>.

25 мая 2007 г.

**Дифеноконазол** - действующее вещество препарата РАЕК, КЭ (250 г/л), производитель ЗАО «Фирма «Август», Россия.

*Цис, транс*-3-хлор-4-[4-метил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-1,3-диоксолан-2-ил-]фенил 4-хлорфениловый эфир (IUPAC)



$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$   
Мол. масса 406,3

Кристаллическое вещество белого или бледно-бежевого цвета. Температура плавления 78,6°C. Давление паров при 25°C:  $3,3 \times 10^{-5}$  мПа. Ко-

МУК 4.1. 2208-07

эффицент распределения н-октанол/вода:  $K_{ow} \log P = 4,2$ . Растворимость в органических растворителях при 25°C (г/дм<sup>3</sup>): ацетон - 610; этанол - 330; толуол - 490; н-октанол - 95; н-гексан - 3,4. Растворимость в воде при 25°C (г/дм<sup>3</sup>): 0,015.

Дифеноконазол стабилен на воздухе при температуре до 150°C, а также в водных растворах.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс - 1453 мг/кг, для мышей > 2000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для кроликов > 2010 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK<sub>50</sub>) для крыс  $\geq 3300$  мг/м<sup>3</sup>.

*Область применения препарата*

Дифеноконазол - системный фунгицид, рекомендуемый к применению для борьбы с болезнями яблони, груши, свеклы и зерновых культур.

ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

## **1. Погрешность измерений**

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

## **2. Метод измерений**

Измерения концентраций дифеноконазола выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ДЭЗ).

Концентрирование дифеноконазола из воздуха осуществляют на фильтр “синяя лента”, экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров - 94,5%.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

### 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

#### 3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата ионов с пределом детектирования по линдану $5 \times 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм <sup>3</sup>	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 <sup>o</sup> С, пределы измерения 0 - 55 <sup>o</sup> С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

#### 3.2. Реактивы

Дифеноконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4% (НИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7656-99
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Спирт этиловый 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 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 <sup>3</sup>	ГОСТ 9737

## МУК 4.1. 2208-07

Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пинцет	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклопалочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
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 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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб, отбор проб.

### 7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$  и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

### 7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. *Исходный раствор дифеноконазола для градуировки (концентрация  $1 \text{ мг/см}^3$ ).* В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $0,1 \text{ г}$  дифеноконазола, растворяют в  $40 - 50 \text{ см}^3$  ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре  $4-6^\circ\text{C}$  в течение 3-х месяцев.

7.2.2. *Раствор № 1 дифеноконазола для градуировки (концентрация  $50 \text{ мкг/см}^3$ ).* В мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают  $5 \text{ см}^3$  исходного раствора дифеноконазола с концентрацией  $1 \text{ мг/см}^3$  (п. 7.2.1.), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре  $4-6^\circ\text{C}$  в течение 3-х месяцев.



*7.2.3. Рабочие растворы № 2–5 дифеноконазола для градуировки и внесения (концентрация 0.5 - 5.0 мкг/см<sup>3</sup>)*

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 1.0, 2.0, 4.0 и 10.0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 1 дифеноконазола с концентрацией 50 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией дифеноконазола 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0 мкг/см<sup>3</sup>, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6<sup>0</sup>С в течение 20-ти дней.

Эти растворы дифеноконазола 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 дифеноконазола в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> 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 20% 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 детектором электронного захвата ионов

Колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Температура детектора: 320<sup>0</sup>С  
испарителя: 270<sup>0</sup>С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 240°C, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 270°C, выдержка 8 мин.

Скорость газа 1 (азот): 40 см/сек, давление 20,901 кПа, поток 5,6468 см<sup>3</sup>/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 2,003; сброс 11,31 см<sup>3</sup>/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм<sup>3</sup>

Ориентировочное время выхода дифеноконазола: 4 мин 50 сек.

Линейный диапазон детектирования: 0.5 – 5 нг.

#### **7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха**

Фильтры «синяя лента» промывают на воронке Бюхнера последовательно (по 3 раза) этанолом, затем ацетоном порциями 25-30 см<sup>3</sup>, 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 4-5 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации дифеноконазола на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха необходимо отобрать 62,5 дм<sup>3</sup> воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре +4-6°C - 20 дней.

### **9. Выполнение измерений**

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см<sup>3</sup>, заливают 20 см<sup>3</sup> ацетона, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см<sup>3</sup>, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°C почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

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

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

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта незкспонированного фильтра.

## 10. Обработка результатов анализа

Массовую концентрацию дифеноконазола в пробе атмосферного воздуха  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_1, \text{ где}$$

$C$  - концентрация дифеноконазола в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см<sup>3</sup>;

$W$  - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$V_1$  - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0° С), дм<sup>3</sup>.

$$V_1 = 0,357 * P * ut / (273 + T),$$

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, дм<sup>3</sup>/мин,

$t$  - длительность отбора пробы, мин.

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 ( $d$ ):

$$\begin{aligned} |X_1 - X_2| &\leq d. \\ d &= d_{\text{отн.}} \cdot \bar{X}/100, \text{ мг/м}^3 \end{aligned}$$

где  $d$  - норматив оперативного контроля сходимости, мг/м<sup>3</sup>;

$d_{\text{отн.}}$  - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 16%).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации дифеноконазола 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  $\bar{X}$  в мг/м<sup>3</sup>, характеристика погрешности  $\delta$ , % ( $\pm 25\%$ ),  $P = 0,95$  или

$\bar{X} \pm \Delta$  мг/м<sup>3</sup>,  $P = 0,95$ ,

где  $\Delta$  - абсолютная погрешность.

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

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 дифеноконазола в пробе атмосферного воздуха - менее 0,008 мг/м<sup>3</sup>»\**

*\* - 0,008 мг/м<sup>3</sup> - предел обнаружения при отборе 62,5 дм<sup>3</sup> 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».

## **13. Разработчики**

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., Рогачева С.К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»)