Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций флуопикалида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2394—08

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций флуопикалида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1. 2394-08

ББК 51.21
И 37

И 37 **Измерение** концентраций флуопикалида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания.

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

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 2 июля 2008 г.

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 **Печ. л. 1,0**

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

«2» июля 2008 г
Дата введения 5 сентября 2008 г.

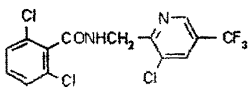
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций флуопикалида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2394-08

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации флуопикалида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0.1 – 1.0 мг/м^3; 0.1 – 1.0 мкг/смыв, соответственно.

2,6-Дихлор-N-[3-хлор-5-(трифторметил)-2-пиридилметил]бензамид (IUPAC)



$C_{14}H_8Cl_3F_3N_2O$
Мол. масса 383.59

Кристаллическое вещество бежевого цвета с фенольным запахом. Плотность 1.65 (при 4 °С). Температура кипения > 320 °С. Давление паров 3.03 10^{-7} мПа (при 20 °С) и 8.03 10^{-7} мПа (при 25 °С). Растворимость в воде 2,8 г/дм^3 (при 20 °С). Растворимость в органических растворителях: этилацетат-37 7, гексан-0 2, этанол-19 2, толуол-20.5, ацетон-74.7, дихлорметан-126, диметилсульфоксид-183 (г/ дм^3, при 24 °С). Стабилен к гидролизу и фотолизу.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс (самки), мышей (самки) - > 10000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов - > 2000 мг/кг.

Область применения:

Флуопикалид- системный фунгицид, проявляющий активность против фитофтороза, применяемый на картофеле и томатах.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 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 флуопикалида выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ЭЗД).

Концентрирование флуопикалида из воздушной среды осуществляют на фильтр "синяя лента", экстракцию с фильтров проводят ацетоном, смыв с кожных покровов - этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,05 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 92,32 %, поверхности кожи – 88,14 %.

Определению не мешает второе действующее вещество – пропамокарб-гидрохлорид.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф "Кристалл-2000М", снабженный электоронозахватным 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°С, пределы измерения 0 – 55 °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

Флуопикалид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,9% , (фирма «Вауег»)

Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790
Натрий уксусный, хч	ГОСТ 83
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
Баня водяная	
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронка 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
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пинцет	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 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±5)°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, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

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

7.2.2. Раствор № 1 флуопикалида для градуировки и внесения(концентрация 5 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора флуопикалида с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1.), разбавляют ацетоном до метки.

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

7.2.3. Рабочие растворы № 2 – 5 флуопикалида для градуировки и внесения (концентрация 0.5 - 0.05 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0; 2.0; 5.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 5 мкг/см^3 (п. 7.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией флуопикалида 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-ти дней.

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

В испаритель хроматографа вводят по 1 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 8 % 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 DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм .

Температура детектора: 310 °С

испарителя: 240 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 170 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 8 мин.

Скорость газа 1 (азот): 34.702 см/сек, давление 131,5 кПа, поток 1.193 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 5 ; сброс 6.0 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода флуопикалида: 11 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0.05 – 0.5 нг

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра "синяя лента" должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры 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.

7.5. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10х10 см, затем их последовательно обрабатывают 5%-ным раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-х кратно промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования салфетки хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

Для оценки квалификации растворителей применительно к задачам подготовки фильтров и салфеток проводят контроль чистоты по процедуре пробоподготовки и измерения, изложенных в п.п.10.1, 10.2 и 7.3.1.

8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны". Воздух с объемным расходом 2 – 4 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации флуопикалида на уровне 0.1 ОБУВ (предел обнаружения) для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 2.5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4-6 °С - 14 дней.

9. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими СИЗ участков тела (лоб, лицо, шея, спина, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

До работы выбирают участок кожи, обрабатывают его для удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 $см^2$). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 $см^3$ в стеклянную емкостью с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в холодильнике при температуре 4-6 °С - 14 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 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 5 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

10.2. Смывы с кожных покровов

Пробу смыва сливают (через воронку) в колбу для упаривания, с помощью пинцета извлекают салфетку, помещают в конусную химическую воронку, установленную в муфту колбы для упаривания, тщательно отжимают и промывают этиловым спиртом дважды порциями по 10 $см^3$, предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^0С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ 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 флуопикалида в хроматографируемом растворе.

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

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

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

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

С - концентрация флуопикалида 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 условиям (давление 760 мм рт ст., температура 20° С), $дм^3$.

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

где Т - температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), град С,

Р - 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.

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)

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

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

$d_{отн}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 6 %).

11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию флуопикалида в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле

$$X = C\ W, \text{ где}$$

С - концентрация флуопикалида в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, $мкг/см^3$,

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$,

Примечание Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы

обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (± 25%), P = 0,95 или

$\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3 (мкг/смыв, площадь смыва, см^2), P = 0,95,

где Δ - абсолютная погрешность.

$$\Delta = \frac{\delta \ \overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3 \text{ (мкг/смыв)}$$

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 флуопикалида в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0.1 мг/м^3; смыва – менее 0.1 мкг/смыв"**

** - 0.1 мг/м^3; 0.1 мкг/смыв - пределы обнаружения при отборе 2.5 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2), соответственно.*

13. 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".

14. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Горячева Л.В. (ФГУН "Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора").

gost.e-ecolog.ru