Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в воздушной среде и смывах с кожных покровов операторов

Сборник
МУК 4.1.2813—10; 4.1.2814—10;
4.1.2846—4.1.2849—11

Издание официальное

Москва • 2011

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в воздушной среде и смывах с кожных покровов операторов

Сборник
МУК 4.1.2813—10; 4.1.2814—10;
4.1.2846—4.1.2849—11

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций действующих веществ пестицидов в воздушной среде и смывах с кожных покровов операторов: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—76 с.

ISBN 978—5—7508—1066—6

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены имени Ф. Ф. Эрисмана.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 28.12.2010 № 3).

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Редакторы Е. В. Николаева, Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 15.09.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,75

Тираж 200 экз. Заказ 121

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
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Измерение концентраций ципроконазола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2813—10 4

Измерение концентраций паклобутразола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2814—10 15

Измерение концентраций С-метолахлора в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2846—11 28

Измерение концентраций флуопирама в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2847—11 39

Измерение концентраций тепралоксидима в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2848—11 52

Измерение концентраций просульфокарба в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2849—11 64

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
17 ноября 2010 г.
Дата введения: с момента утверждения

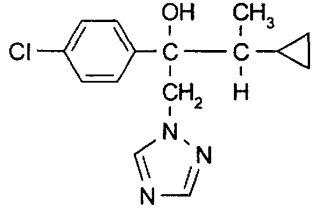
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.2813—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации ципроконазола в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,008—0,08 мг/м^3.

(2 RS, 3RS; 2 RS,3 SR)-2-(4-хлорфенил)-3-циклопропил-1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил) бутан-2-ол



$C_{15}H_{18}ClN_3O$
М.в. 291,8

Бесцветное твердое вещество. Температура кипения >250 °С. Температура плавления 106—109 °С. Давление паров $3{,}46 \times 10^{-2}$ мПа (при 20 °С). Растворимость в воде 140,0 мг/л (25 °С, pH 7). Хорошо раство-

рим в большинстве органических растворителей. Относительно стабилен в водной среде. Слабо гидролизуется в 1 N HCl и NaOH.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс: самцы – 1 020 мг/кг; самки – 1 333 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс, кроликов – > 2 000 мг/кг.

Область применения

Ципроконазол применяется в качестве системного фунгицида в сельском хозяйстве от комплекса болезней (мучнистая роса, различные виды ржавчины, пятнистости и др.) на зерновых культурах и сахарной свекле.

ПДК в атмосферном воздухе – 0,01 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 ципроконазола выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование ципроконазола из воздушной среды осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана (ППУ), экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 96,06 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} гр/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микрошприц типа SGE-Cromatek вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206-08

Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ ЗАО «ОПТЕК» г. Санкт-Петербург	Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 25.04-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Колбы мерные вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1,0; 2,0, 5,0 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Ципроконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества (99,0 ± 0,5) % CAS № 94361-06-5	
Азот осч, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный	ГОСТ 10690—73
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 4622603—75
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—2003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Механическая (бытовая) ломтерезка	
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336—82
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР 301 Арктика	ТУ 2254-018-329-57768—2002

Пинцет медицинский	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Хроматографическая колонка капиллярная VF-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, 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 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, имеющего квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоившего данную методику и подтвердившего

экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 12.

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 «синяя лента» и ППУ, 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 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

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

7.2.2. Рабочие растворы № 1—4 ципроконазола для градуировки и внесения (концентрация 0,5—5,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 исходного раствора ципроконазола для градуировки с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 1—4 с концентрацией ципроконазола 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 мкг/см^3, которые используют для градуировки и приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации ципроконазола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 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 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 10 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором.

Колонка капиллярная VF-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура: детектора – 300 °С;
испарителя – 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 200 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 240 °С, выдержка 5 мин, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Скорость газа 1 (азот): 28,07 см^3/с, давление 90 кПа, поток 1,7 см^3/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 6,4.

Скорость потока водорода 11 см^3/мин; скорость потока воздуха 200 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3.

Ориентировочное время выхода ципроконазола: 10,475 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,5—5,0 нг.

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующий внутреннему диаметру фильтро-

держателя. 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, 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.

Для оценки квалификации растворителей применительно к задачам подготовки фильтров проводят контроль чистоты по процедуре пробоподготовки и измерения, изложенной в п. 7.1.

8. Отбор и хранение проб воздуха

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 5 дм^3/мин аспирируют через пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных фильтра «синяя лента» и фильтра ППУ, помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации ципроконазола на уровне предела обнаружения 0,008 мг/м^3 (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 – 14 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» и фильтр ППУ) переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 10 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 20 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

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 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 ципроконазола в хроматографируемом растворе.

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

10. Обработка результатов анализа

Концентрацию ципроконазола в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C\frac{W}{V_t}, \text{ где}$$

C – концентрация ципроконазола 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.

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

T – температура воздуха при отборе проб (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;

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

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости (табл.), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\bar{X}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % (табл.), $P = 0{,}95$ или

$$\bar{X} \pm \Delta \text{ мг/м}^3,\ P = 0{,}95, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3.

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

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

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 ципроконазола в пробе атмосферного воздуха – менее 0,008 мг/м^3»*.

* *– 0,008 мг/м^3 – предел обнаружения при отборе 62,5 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—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Таблица

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Характеристика погрешности, $\pm\delta$, %, $P = 0,95$	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3 ($P = 0,95$, $m = 2$)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, мг/м^3	Предел повторяемости, r, мг/м^3	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3 ($P = 0,95$, $m = 2$)
Атмосферный воздух	0,008—0,08	19 %	$0,21 \cdot \overline{X}$	$0,040 \cdot \overline{X}$	$0,11 \cdot \overline{X}$	$0,14 \cdot \overline{X}$

X – массовая концентрация анализируемого компонента в пробе, $\overline{X}$ – среднее значение (мг/м^3).

12.1. 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 атмосферного воздуха. Объем отобранной для контроля процедуры выполнения анализа пробы воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Экстракт с фильтров 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 $X_д$ 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 (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Решение об удовлетворительности процедуры анализа принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - X_д| \le K, \text{ где} \qquad (2)$$

$$K = 0{,}21 \cdot \bar{X},$$

$$\bar{X} = ½ (X - X' - X_д), \text{ где}$$

X, X' – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой соответственно, мг/м^3;

$X_д$ – величина добавки, мг/м^3;

K – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м^3.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) 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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

$$R = 0{,}17 \cdot \bar{X},$$

$$\bar{X} = \frac{1}{2}(X_1 + X_2), \text{ где}$$

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/м^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/м^3.

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

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

13. Разработчики

Юдина Т. В., Ларькина М. В., Рогачева С. К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru