

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2906—11; 4.1.2927—4.1.2930—11;
4.1.2932—11; 4.1.2934—11

Издание официальное

**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 методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.2906—11; 4.1.2927—4.1.2930—11;
4.1.2932—11; 4.1.2934—11**

ББК 51.21

ИЗ7

ИЗ7 **Измерение** концентраций действующих веществ пестицидов в воздушной среде и смывах с кожных покровов операторов: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—92 с.

ISBN 978—5—7508—1017—8

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 2.06.2011 № 1).
3. Введены в действие с момента утверждения.
4. Введены впервые.

ББК 51.21

Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 11.10.11

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 5,75

Заказ 129

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

МУК 4.1.2906—11; 4.1.2927—4.1.2930—11;
4.1.2932—11; 4.1.2934—11

Содержание

Измерение концентраций биспирибака кислоты в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2906—11	4
Измерение концентраций этаметсульфурон-метила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2927—11	17
Измерение концентраций триадименола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2928—11	30
Измерение концентраций 1-метилгептилового эфира флуроксипира в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2929—11	41
Измерение концентраций кломазона в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2930—11	55
Измерение концентраций бифентрина в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2932—11	65
Измерение концентраций пиракlostробина в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2934—11	79

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

12 июля 2011 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

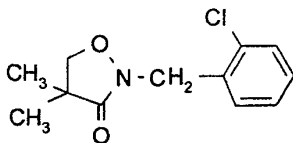
**Измерение концентраций кломазона
в атмосферном воздухе населенных мест методом
капиллярной газожидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2930—11**

Свидетельство о метрологической аттестации № 0075.28.01.11 от 2.03.2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации кломазона в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,01—0,1 мг/м³.

Кломазон: 2-(2-хлорбензил)-4,4-диметил-1,2-оксазолидин-3-он; 2-(2-хлорбензил)-4,4-диметилизоксазолидин-3-он

C₁₂H₁₄ClNO₂

Мол. масса 239,7

Прозрачная вязкая жидкость от бесцветного до светло-коричневого цвета. Температура плавления 25,0 °С. Давление паров 19,2 мПа (при 25 °С). Плотность – 1,192 (20 °С). Коэффициент распределение *n*-октанола-вода $K_{ow} \log P = 2,5$ (20 °С). Растворимость в воде 1,1 г/дм³ (25 °С). Растворим в большинстве органических растворителях. Стабилен при

обычных условиях около 2 лет, при температуре 50 °С – около 3 месяцев. Гидролитическая стабильность $DT_{50} > 30$ дней.

Агрегатное состояние в атмосферном воздухе – пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) – 2 077 мг/кг (крысы-самцы); 1 369 (крысы-самки); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов $> 2\,000$ мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – $4,8$ мг/м³ воздуха (4 ч).

Область применения

Кломазон – гербицид избирательного действия, применяемый для борьбы со злаковыми и двудольными сорными растениями на посевах сои и риса при довсходовом или предпосевном внесении.

ОБУВ в атмосферном воздухе – $0,02$ мг/м³.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций кломазона выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электрозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование кломазона из атмосферного воздуха осуществляют на пробоотборную систему из последовательно соединенных бумажного фильтра «синяя лента» и фильтра из пенополиуретана (ППУ), экстракцию с фильтров проводят гексаном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 нг. Средняя полнота извлечения с пробоотборной системы (фильтр «синяя лента») и фильтр из ППУ) – 96,60 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электрозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \times 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой
Весы аналитические ВЛА-200
Меры массы

Номер Госреестра 14516-08
ГОСТ 24104—2001
ГОСТ 7328—2001

Микрошприц типа SGE-Cromatek, емкостью 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 емкостью 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

Кломазон, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,1 %, (аттестованное значение погрешности ± 0,9 % (НПК «Блок-1») СОП № 78-07	
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-0580799—98
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АБУ-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 емкостью 150 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 см³

ГОСТ 25336—82

Стекловата

Стекланные палочки

Ротационный вакуумный испаритель

Установка для перегонки растворителей

Фильтродержатель

Хроматографическая колонка капиллярная

VF-5ms, 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—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 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—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см²), 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 растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров «синяя лента», фильтров из ППУ для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка гексана

Гексан последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над карбонатом калия.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. *Исходный раствор кломазона для градуировки (концентрация 100 мкг/см³)*. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г кломазона, растворяют в 50—60 см³ гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильной камере при температуре 4—6 °С не более 1 месяца.

7.2.2. *Рабочие растворы № 1—4 кломазона для градуировки и внесения (концентрация 1,0—10,0 мкг/см³)*. В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см³ раствора для градуировки с концентрацией 100,0 мкг/см³ (п. 7.2.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 1—4 с концентрацией кломазона 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мкг/см³.

Растворы № 1—4 хранят в холодильной камере при температуре 4—6 °С в течение 10 дней, эти растворы также используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.3. Установление градуировочных характеристик

Градуировочная характеристика, выражающая зависимость площади пика ($\text{мВ} \cdot \text{с}$) от концентрации кломазона в растворе ($\text{мкг}/\text{см}^3$), 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 ($\text{мВ} \cdot \text{с}$), на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 11 % 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, снабженный электронозахватным детектором.

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

Температура детектора: 320 °С;

испарителя: 310 °С.

Температура термостата колонки программируемая. Начальная температура – 110 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 190 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (азот): давление 80 кПа, $35,573 \text{ см}^3/\text{с}$, поток $1,711 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 2,9; сброс $7,01 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода кломазона: 8,70—8,71 мин.

Линейный диапазон детектирования: 1,0—10,0 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 фильтродержателя. 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 см³, 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

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

Воздух с объемным расходом 5 дм³/мин аспирируют через пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных бумажного фильтра «синяя лента» и фильтра из пенополиуретана (ППУ), помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации кломазона на уровне предела обнаружения – 0,5 ОБУВ (0,01 мг/м³) необходимо отобрать 100 дм³ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при температуре 4—6 °С – не более 5 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры (бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из ППУ) переносят в химический стакан вместимостью 150 см³, заливают 20 см³ гексана, помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями гексана объемом 10 см³, 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 см³ гексана, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика (mV · с) действующего вещества, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию кломазона в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 10,0 мкг/см³, разбавляют гексаном более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = C \frac{W}{V_i}, \text{ где}$$

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

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

V_i – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм³.

$$V_i = \frac{R P u t}{273 + T}, \text{ где}$$

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, дм³/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):

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

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м³;

r – значение предела повторяемости (таблица), 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/м³, характеристика погрешности δ , % (таблица), $P = 0,95$ или

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

\bar{X} – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м³;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м³;

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

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

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 кломазона в пробе в пробе атмосферного воздуха – менее $0,01 \text{ мг/м}^3$ »*

* – $0,01 \text{ мг/м}^3$ – предел обнаружения при отборе 100 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, $K, \text{мг/м}^3$ ($P = 0,95$, $m = 2$)	Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r, \text{мг/м}^3$	Предел повторяемости, мг/м^3	Предел воспроизводимости, $R, \text{мг/м}^3$ ($P = 0,95$, $m = 2$)
Атмосферный воздух	$0,01—0,1 \text{ мг/м}^3$	12,5	$0,11 \cdot \bar{X}$	$0,02 \cdot \bar{X}$	$0,06 \cdot \bar{X}$	$0,08 \cdot \bar{X}$

X – массовая концентрация анализируемого компонента в пробе, \bar{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_0 должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точ-

ном 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:

$$|X' - X - X_0| \leq K, \text{ где} \quad (2)$$

$$K = 0,11 \cdot \bar{X},$$

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

X_0 – 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 условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \leq R, \text{ где} \quad (3)$$

$$R = 0,08 \cdot \bar{X},$$

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

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненные в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы) (мг/м^3);

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), 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»).