

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

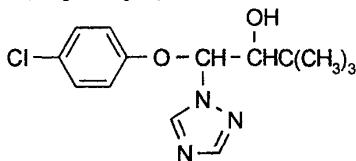
**Измерение концентраций триадименола
в атмосферном воздухе населенных мест методом
капиллярной газожидкостной хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.2928—11**

Свидетельство о метрологической аттестации № 0076.03.02.11 от 2.03.2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации триадименола в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,005—0,05 мг/м³.

Триадименол (ИЮПАК): смесь двух диастереомеров (1*RS*,2*RS*)-1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)бутан-2-ол (стереомер А); (1*RS*,2*SR*)-1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1*H*-1,2,4-триазол-1-ил)бутан-2-ол (стереомер В).



C₁₄H₁₈ClN₃O₂

Мол. масса 295,8

Бесцветные кристаллический порошок со слабым характерным запахом. Технический продукт представляет собой смесь двух диастерео-

меров А и В, в соотношении 7 : 3. Температура плавления 110,0 °С (А + В). Давление паров 6×10^{-4} мПа (А); 4×10^{-4} мПа (В). Плотность – 1,237 (А); 1,229 (В) при 22 °С. Коэффициент распределения *n*-октанол-вода $K_{ow} \log P = 3,08; 3,28$ (20 °С; А и В соответственно). Растворимость в воде 62; 33 мг/дм³ (20 °С; А и В соответственно). Растворим в большинстве органических растворителях. Вещество устойчиво к гидролизу при рН 5—9 и фотолузу. Гидролитическая стабильность $DT_{50} > 1$ года.

Агрегатное состояние в атмосферном воздухе – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) – 700 мг/кг (крысы); 1 300 мг/кг (мыши); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – > 0,9 мг/дм³ воздуха (4 ч).

Область применения

Триадименол – системный фунгицид широкого спектра действия. Эффективен против возбудителей мучнистой росы, различных видов ржавчины, септориоза, твердой и пыльной головни, тифулеза, гельминтоспориоза, листовых пятнистостей на зерновых злаках, овощных и плодовых культурах, виноградниках. Используется как для обработки вегетирующих растений, так и для протравливания семян.

ПДК в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м³.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций триадименола выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование триадименола из атмосферного воздуха осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 96,18 %.

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^{-19} г/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

Триадименол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6 %, (аттестованное значение погрешности $\pm 0,4$ % (НПК «Блок-1»)	ГСО 7510—98
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Калий марганцово-кислый (перманганат калия)	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Спирт этиловый (этанол)	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ18300—87

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 вместимостью 100 см ³	ГОСТ 9737—93
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 см ³	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стекланные 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 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 ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров «синяя лента».

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия 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 триадименола для градуировки (концентрация 100 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г триадименола, растворяют в 50—60 см³ ацетона, доводят этим же растворителем до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильной камере при температуре 4—6 °С не более 2 месяцев.

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

Растворы № 1—4 хранят в холодильной камере при температуре 4—6 °С в течение 14 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 суммы площадей пиков двух диастереомеров (мВ · с) от концентрации триадименола в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают суммарные площади пиков 2 изомеров (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 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 электрозахватным детектором.

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

Температура детектора: 350 °С;

испарителя: 250 °С.

Температура термостата колонки программируемая. Начальная температура – 190 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 230 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 240 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Скорость газа 1 (азот): давление 90 кПа, 38,522 см³/с, поток 1,783 см³/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 6,2; сброс 7,01 см³/мин.

Скорость потока воздуха 200 см³/с, водорода 13 см³/мин.

Скорость газа 1 (азот): давление 90 кПа, 38,522 см³/с, поток 1,783 см³/мин.

Хроматографируемый объем: 2 мм³.

Ориентировочное время выхода изомеров триадимена: А – 9,47; В – 9,71 мин.

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

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из 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 бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации триадимена на уровне предела обнаружения – ½ 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 14 дней или в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

9. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры «синяя лента» переносят в химический стакан вместимостью 150 см³, заливают 20 см³ ацетона, помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона 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 ацетона,

тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают суммы площадей пиков ($mV \cdot c$) 2 изомеров действующего вещества, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию триадиенола в хроматографируемом растворе.

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

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = C \frac{W}{V_i}, \text{ где}$$

C – концентрация триадиенола в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной суммы площадей хроматографических пиков изомеров действующего вещества, $мкг/см^3$;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

V_i – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °C), $дм^3$.

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

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °C;

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):

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

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

r – значение предела повторяемости (таблица), при этом $r = 2,8\sigma$.

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;

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

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 триадиенола в пробе в пробе атмосферного воздуха - менее 0,005 мг/м³»**

** – 0,005 мг/м³ – предел обнаружения при отборе 100 дм³ 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_p , мг/м ³	Предел повторяемости, r , мг/м ³	Предел воспроизводимости, R , мг/м ³ , ($P = 0,95$, $m = 2$)
Атмосферный воздух	0,005—0,05 мг/м ³	17,3	$0,15 \cdot \bar{X}$	$0,03 \cdot \bar{X}$	$0,09 \cdot \bar{X}$	$0,13 \cdot \bar{X}$

\bar{X} – среднее значение (мг/м³).

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 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:

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

$$K = 0,15 \cdot \bar{X};$$

X, X' – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой, соответственно, мг/м³;

X_0 – величина добавки, мг/м³;

K – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м³.

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) (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м³:

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

$$R = 0,13 \cdot \bar{X},$$

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

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненные в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы), мг/м³;

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».