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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

**Сборник**
**МУК 4.1.2758—4.1.2767—10**

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—163 с.

1. Методические указания разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора».

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 14.10.2010 № 2).

3. Введены впервые.

**ББК 51.21**

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

## Содержание

Измерение концентраций клодинафоп-пропаргила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2758—10 ..... 4

Измерение концентраций пропизохлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2759—10 ..... 18

Измерение концентраций мепикват хлорида в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2760—10 ..... 30

Определение остаточных количеств имидаклоприда в цитрусовых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2761—10 ..... 46

Измерение концентраций метрафенона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2762—10 ..... 62

Измерение концентраций мезосульфурон-метила, иодосульфурон-метил-натрия, дифлюфеникана и мефенпир-диэтила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2763—10 ..... 75

Определение метрибузина в биологических средах экспериментальных животных (почках, печени, головном мозге, семенниках, моче, кале) методом капиллярной газожидкостной хроматографи: МУК 4.1.2764—10 ... 95

Измерение концентраций диметоата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2765—10 ..... 111

Измерение концентраций тиенкарбазон-метила, ципросульфамида и изоксафлютола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2766—10 ..... 121

Измерение концентраций флуоксастробина, клотианидина, протиоконазола и тебуконазола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2767—10 ..... 139

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: 17 декабря 2010 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

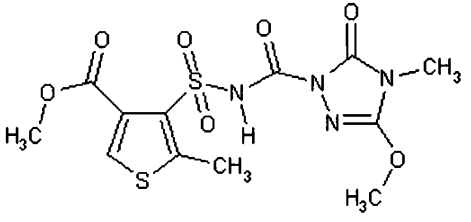
# Измерение концентраций тиенкарбазон-метила, ципросульфамида и изоксафлютола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

## Методические указания МУК 4.1.2766—10

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовых концентраций тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в диапазонах 0,01—0,2 мг/м$^3$ и 0,1—2,0 мкг/смыв; изоксафлютола – в диапазонах 0,01—0,1 мг/м$^3$ и 0,2—2,0 мкг/смыв.

**Тиенкарбазон-метил**

3-тиофенкарбоновая кислота, 4-[[[(4,5-дигидро-3-метокси-4-метил-5-оксо-1Н-1,2,4-триазол-1-ил)карбонил]амино]сульфонил]-5-метил-, метиловый эфир (IUPAC)



$C_{12}H_{14}N_4O_7S_2$
Мол. масса 390,4

Белое кристаллическое вещество с легким характерным запахом. Температура плавления – более 401 °С. Плотность 1,51 г/см$^3$ (20 °С). Давление паров $3,7 \cdot 10^{-10}$ мПа (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм$^3$): ацетон – 9,54; дихлорметан – 100—120; н-гексан – $0,15 \cdot 10^{-3}$; толуол – 0,91; этанол – 0,23; этилацетат – 2,19. Растворимость в воде при 20 °С: 72 мг/дм$^3$ (pH 3,9). Период полураспада в воде – 90,6 дней.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Острая пероральная токсичность ($LD_{50}$) для крыс (самки) ≥ 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность ($LD_{50}$) для крыс (самцы и самки) > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность ($LC_{50}$) для крыс (самцы и самки) – 5 158 мг/м$^3$ (4 ч).

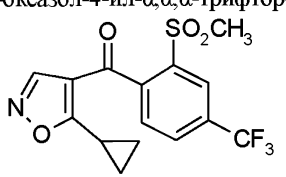
*Область применения*

Тиенкарбазон-метил – гербицид системного действия против однолетних и многолетних злаковых и двудольных сорняков.

Рекомендуемый ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) тиенкарбазон-метила в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м$^3$.

**Изоксафлютол**

5-циклопропил-1,2-оксазол-4-ил-α,α,α-трифтор-2-мезил-*п*-толилкетон




$C_{15}H_{12}FNO_4S$

Мол. масса 359,3

Бесцветное или слегка желтоватое твердое вещество. Температура плавления 140 °С. Давление паров при 25 °С – $3,22 \cdot 10^{-4}$ мПа. Плотность – 1,59 г/см$^3$. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм$^3$): ацетон – 293; дихлорметан – 346; н-гексан – 0,1; метанол – 13,8; толуол – 31,2; этилацетат – 142. Растворимость в воде – 6,2 мг/дм$^3$ (pH 5,5, 20 °С). Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K_{OW}\log P = 2,32$.

Стабилен к нагреванию (14 дней при 54 °С) и свету. Период полураспада в воде при pH 7 составляет 1 день.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Острая пероральная токсичность ($LD_{50}$) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность ($LD_{50}$) для кроликов > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность ($LC_{50}$) для крыс > 6,23 мг/дм$^3$ (4 ч).

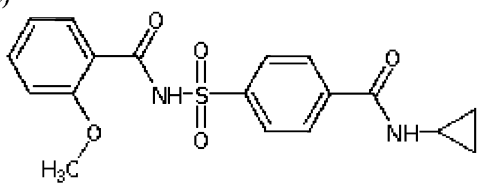
*Область применения*

Изоксафлютол – системный гербицид, хорошо проникающий в растения через корни и листья. Эффективно подавляет развитие злаковых и двудольных сорняков.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) изоксафлютола в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м$^3$.

**Ципросульфамид**

N-{[(4-циклопролпилкарбомоил)фенил]сульфонил}-2-метоксибензамид (IUPAC)



$C_{18}H_{18}N_2O_5S$

Мол. масса 374

Белый порошок с легким характерным запахом. Температура плавления – выше 450 °С. Плотность – 1,64 г/см$^3$ (при 20 °С). Давление паров при 25 °С: $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ мПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K_{OW}$ log$P$ = 1,77 (pH 4,0), – 0,80 (pH 7,0) и – 1,81 (pH 9,0). Растворимость в органических растворителях (г/дм$^3$) при 20 °С: ацетон – 3,1; дихлорметан – 3,5; диметилсульфоксид – более 200; н-гексан – менее 0,001; толуол – 0,047; этанол – 0,47; этилацетат – 0,51. Растворимость в воде (г/дм$^3$, при 20 °С) – 0,0034 (pH 4,0); 1,09 (pH 6,9); 26,1 (pH 8,1). Вещество стабильно в широком диапазоне температур до 20 месяцев.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Острая пероральная токсичность ($LD_{50}$) для крыс > 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность ($LD_{50}$) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность ($LC_{50}$) для крыс > 3 513 мг/м$^3$ воздуха (4 ч).

*Область применения*

Ципросульфамид – антидот, обеспечивающий достаточно высокий уровень толерантности культуры к гербицидному препарату.

Рекомендуемый ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) ципросульфамида 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 тиенкарбазон-метила, изоксафлютола и ципросульфамида выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование веществ из воздуха осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров тиенкарбазон-метила и ципросульфамида проводят этанолом, изоксафлютола – ацетонитрилом. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы тиенкарбазон-метила и ципрпосульфамида – 1,0 нг, изоксафлютола – 2,0 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров и с поверхности кожи, соответственно: тиенкарбазон-метила – 92,65 и 89,13 %; ципросульфамида – 91,91 и 90,38 %; изоксафлютола – 93,33 и 89,05 %.

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

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Жидкостный хроматограф фирмы «Перкин Элмер» (США) с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны | Номер в Государственном реестре средств измерений 15495-06 |
| Барометр-анероид М-67 | ТУ 2504-1797—75 |
| Весы аналитические ВЛА-200 | ГОСТ 24104—2001 |
| Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2 и 2-1000-2 | ГОСТ 1770—74 |
| Меры массы | ГОСТ 7328—2001 |
| Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$ | ГОСТ 29227—91 |
| Пробоотборное устройство ОП 442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург) | Номер Госреестра 18860-05 |
| Пробирки градуированные с пришлифованными пробками вместимостью 10 $см^3$ | ГОСТ 1770—74 |
| Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С | ТУ 25-2021.003—88 |
| Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 500 и 1 000 $см^3$ | ГОСТ 1770—74 |

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Тиенкарбазон-метил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,2 %, CAS № 317815-83-1 (фирма «Bayer CropScience») | |
| Изоксафлютол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,5 %, CAS № 141112-29-0 (фирма «Bayer CropScience») | |
| Ципросульфамид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,6 %, CAS № 221667-31-8 (фирма «Bayer CropScience») | |
| Ацетонитрил для хроматографии, хч | ТУ 6-09-14.2167—84 |
| Вода бидистиллированная или деионизованная | ГОСТ 6709—72 |
| Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч | ГОСТ 20490—75 |
| Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный | ГОСТ 4221—76 |
| Кислота ортофосфорная, хч, 85 % | ГОСТ 6552—80 |
| Метиловый спирт (метанол), хч | ГОСТ 6995—77 |
| Натрий углекислый (карбонат натрия), хч | ГОСТ 83—79 |
| Спирт этиловый (этанол) ректификованный | ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87 |
| Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч | ТУ 6-09-4173—85 |

Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих выполнения п. 7.1 (очистки растворителей).

### *3.3. Вспомогательные устройства, материалы*

| | |
|---|---|
| Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с | ТУ 64-1-2851—78 |
| Баня водяная | |
| Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные | ТУ 2642-001-05015242—07 |
| Бязь хлопчатобумажная белая | |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 9147—80 |
| Воронки конусные диаметром типа В-36-80 ХС и В-56-80 ХС | ГОСТ 25336—82 |
| Груша резиновая | ТУ 9398-005-0576-9082—2003 |

| | |
|---|---|
| Колба Бунзена | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы круглодонные на шлифе, вместимостью 150 $см^3$ | ГОСТ 9737—93 |
| Линейка измерительная металлическая | ГОСТ 427—75 |
| Мембраны микропористые капроновые ММК | ТУ 9471-002-10471723—2003 |
| Набор для фильтрации растворителей через мембрану | |
| Насос водоструйный | ГОСТ 25336—82 |
| Пинцет медицинский нержавеющий | ГОСТ 21241—89 |
| Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |
| Стекловата | |
| Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой | |
| Стеклянные палочки | |
| Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария | |
| Установка для перегонки растворителей | |
| Фильтродержатель | |
| Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм | |
| Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$ | |

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 жидкостный 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 ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

## 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к приборам.

## 7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетонитрила (при необходимости), подготовка подвижных фаз для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочных характеристик, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

### *7.1. Очистка ацетонитрила*

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм$^3$ ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм$^3$ ацетонитрила 10 г карбоната калия).

### *7.2. Подготовка подвижных фаз для ВЭЖХ*

#### *7.2.1. Подвижная фаза № 1*
#### *(для определения тиенкарбазон-метила и ципросульфамида)*

В мерную колбу вместимостью 1 000 см$^3$ помещают 520 см$^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, 430 см$^3$ ацетонитрила, 50 см$^3$ метанола и 1 см$^3$ ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

### *7.2.2. Подвижная фаза № 2 (для определения изоксафлютола)*

В мерную колбу вместимостью 1 000 см$^3$ помещают 420 см$^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, 530 см$^3$ ацетонитрила, 50 см$^3$ метанола и 1 см$^3$ ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

### *7.3. Кондиционирование хроматографической колонок для ВЭЖХ*

Промывают колонку соответствующей подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2.1 или 7.2.2) при скорости подачи растворителя 0,8 см$^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

### *7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения*

#### *7.4.1. Градуировочные растворы и растворы внесения тиенкарбазон-метила*

*7.4.1.1. Исходный раствор тиенкарбазон-метила для градуировки (концентрация 100 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,0100 г тиенкарбазон-метила растворяют в 50—60 см$^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6-ти месяцев.

Растворы № 1—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

*7.4.1.2. Раствор № 1 тиенкарбазон-метила для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ исходного раствора тиенкарбазон-метила с концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.4.1.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

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

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

*7.4.1.3. Рабочие растворы № 2—6 тиенкарбазон-метила для градуировки (концентрация 0,05—1,0 мкг/см$^3$).* В 5 мерных колб вместимостью 100 см$^3$ помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см$^3$ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см$^3$ (п. 7.4.1.2), доводят до метки подвижной фазой № 1, приготовленной по п. 7.2.1, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см$^3$, соответственно.

Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—5 °С в течение месяца.

*7.4.2. Градуировочные растворы и растворы внесения ципросульфамида*

*7.4.2.1. Исходный раствор ципросульфамида для градуировки (концентрация 100 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ вносят 0,0100 г ципросульфамида, добавляют 50—70 см$^3$ ацетонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 6-ти месяцев.

Растворы № 1—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

*7.4.2.2. Раствор № 1 ципросульфамида для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ исходного раствора ципросульфамида с концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.4.2.1), разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 6-ти месяцев.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

*7.4.2.3. Рабочие растворы № 2—6 ципросульфамида для градуировки (концентрация 0,05—1,0) мкг/см$^3$).* В 5 мерных колб вместимостью 100 см$^3$ помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см$^3$ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см$^3$ (п. 7.4.2.2), доводят до метки подвижной фазой № 1, приготовленной по п. 7.2.1, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см$^3$, соответственно.

Рабочие растворы хранятся в холодильнике при температуре 4—5 °С в течение месяца.

*7.4.3. Градуировочные растворы и растворы внесения изоксафлютола*

*7.4.3.1. Исходный раствор изоксафлютола для градуировки (концентрация 100 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,0100 г изоксафлютола, растворяют в 50—60 см$^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

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

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

*7.4.3.2. Раствор № 1 изоксафлютола для градуировки и внесения (концентраци 10 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ исходного раствора изоксафлютола с концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.4.3.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

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

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

*7.4.3.3. Рабочие растворы № 2—5 изоксафлютола для градуировки (концентрация 0,1—1,0 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 10 мкг/см$^3$ (п. 7.4.3.2), доводят до метки подвижной фазой № 2, приготовленной по п. 7.2.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией изоксафлютола 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см$^3$, соответственно.

Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—5 °С в течение суток.

### *7.5. Установление градуировочных характеристик*

Градуировочные характеристики, выражающие линейную с угловым коэффициентом зависимость площадей пиков (в относительных единицах) от концентраций тиенкарбазон-метила, ципросульфамида или изоксафлютола в растворе (мкг/см$^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по соответствующим 5-ти растворам для градуировки № 2—6, приготовленным по п.п. 7.4.1.3 и 7.4.2.3 (тиенкарбазон-метил и ципросульфамид) или 4-м растворам для градуировки № 2—5, приготовленным по п.п. 7.4.3.3 (изоксафлютол).

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм$^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п.п. 7.5.1.1 (тиенкарбазон-метил и ципросульфамид) или 7.5.1.2 (изоксафлютол). Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков соответствующего действующего вещества.

Градуировочные графики проверяют ежедневно по анализу одного из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более, чем на 11 % от данных, заложенных в соответствующую градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

#### *7.5.1. Условия хроматографирования*

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Объем вводимой пробы: 20 мм$^3$

Скорость потока элюента: 0,8 $см^3$/мин.

*7.5.1.1. Условия хроматографирования тиенкарбазон-метила и ципросульфамида*

Подвижная фаза: ацетонитрил–метанол–вода–ортофосфорная кислота (43 : 5 : 52 : 0,1, по объему)

Рабочая длина волны: 236 нм

Ориентировочное время выхода

ципросульфамида: 7,83—7,95

тиенкарбазон-метила: 8,30—8,61 мин

Линейный диапазон детектирования: 1—20 нг.

*7.5.1.2. Условия хроматографирования изоксафлютола*

Подвижная фаза: ацетонитрил–метанол–вода–ортофосфорная кислота (53 : 5 : 42 : 0,1, по объему)

Рабочая длина волны: 270 нм

Ориентировочное время выхода изоксафлютола: 9,10—9,22 мин

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

### *7.6. 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 ацетонитрилом порциями по 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.

### *7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва*

*7.7.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %*

Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в деионизированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

*7.7.2. Подготовка салфеток для проведения смыва*

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

## 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» и Руководства Р 2.2.2006—05 (прилож. 9, обязательное) «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», пункт 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК».

Отбирают 2 серии проб воздуха: одна серия – для измерения концентраций тиенкарбазон-метила и ципросульфамида, 2-я – для измерения концентраций изоксафлютола.

### *8.1. Отбор и хранение проб воздуха для измерения концентраций тиенкарбазон-метила и ципросульфамида*

Воздух с объемным расходом 2—5 дм$^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель. Для измерения концентрации веществ на уровне предела обнаружения (0,01 мг/м$^3$) необходимо отобрать 25 дм$^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 60 дней.

### *8.2. Отбор и хранение проб воздуха для измерения концентраций изоксафлютола*

Воздух с объемным расходом 2—5 дм$^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации изоксафлютола на уровне предела обнаружения (0,01 мг/м$^3$) необходимо отобрать 25 дм$^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты при температуре 4—5 °С (в темноте) – 30 дней, в морозильной камере при температуре –18 °С – 60 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, 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 по-

мощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Отбирают одну серию смывов для измерения концентраций тиенкарбазон-метила, ципросульфамида и изоксафлютола.

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в морозильной камере при температуре –18 °С – 60 дней.

## 10. Выполнение измерений

### *10.1. Воздух рабочей зоны*

*10.1.1. Измерение концентраций тиенкарбазон-метила и ципросульфамида*

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 15 $см^3$ этанола, помещают на аппарат для встряхивания (встряхиватель) на 30 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

Объединенный экстракт упаривают в круглодонной колбе вместимостью 150 $см^3$ на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 $см^3$ подвижной фазы, приготовленной по п. 7.2.1 и анализируют содержание тиенкарбазон-метила и ципросульфамида при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.1.

*10.1.2. Измерение концентраций изоксафлютола*

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ ацетонитрила, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетонитрила объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в круглодонной колбе вместимостью 150 $см^3$ на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2,5 $см^3$ подвижной фазы, приготовленной по п. 7.2.2 и анализируют содержание изоксафлютола при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.2.

### *10.2. Смывы с кожных покровов*

Пробу смыва сливают (через воронку) в колбу для упаривания, с помощью пинцета извлекают салфетку, помещают в конусную химиче-

скую 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 круглодонной колбе вместимостью 150 см$^3$ на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см$^3$ подвижной фазы № 1 (подготовленной по п. 7.2.1) и последовательно анализируют на содержание тиенкарбазон-метила, ципросульфамида, затем изоксафлютола при условиях хроматографирования, указанных соответственно в пп. 7.5.1.1 и 7.5.1.2.

Пробы вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков каждого вещества, с помощью градуировочных графиков определяют их концентрации в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем соответствующий градуировочный раствор с максимальной концентрацией, разбавляют подвижной фазой (не более чем в 50 раз).

## 11. Обработка результатов анализа

### *11.1. Воздух рабочей зоны*

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

$$\tilde{O} = \frac{\tilde{N} \cdot W}{V_t}, \text{ где}$$

$C$ – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по соответствующему 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$^3$.

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

$T$ – 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 0,386 для воздуха рабочей зоны.

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

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

$X_1, X_2$ – 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.

### *11.2. Смывы с кожных покровов*

Концентрацию каждого вещества в пробе смыва $X$, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

$C$ – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по соответствующему 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 веществ 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 $\overline{\tilde{O}}$ в мг/м$^3$ или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см$^2$), характеристика погрешности δ, % (табл.), $P = 0{,}95$ или

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

$\overline{\tilde{O}}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м$^3$ (мкг/смыв);

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м$^3$ (мкг/смыв);

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

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

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание веществ менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание тиенкарбазон-метила, ципросульфамида в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,01 мг/м$^3$; в пробе смыва – менее 0,1 мкг/смыв*»*

** – 0,01 мг/м$^3$; 0,1 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 25 дм$^3$ воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см$^2$), соответственно.*

«*содержание изоксафлютола в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,01 мг/м$^3$; смыва – менее 0,2 мкг/смыв*»*

** – 0,01 мг/м$^3$; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 25 дм$^3$ воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см$^2$), соответственно.*

## 13. 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**

| Определяемое вещество | Диапазон определяемых концентраций, мг/м$^3$, мкг/смыв | Характеристика погрешности, ± δ,%, $P$ = 0,95 | Норматив оперативного контроля точности, $K$, мг/м$^3$, мкг/смыв, ($P$ = 0,95, $m$ = 2) | Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_r$, мг/м$^3$, мкг/смыв | Предел повторяемости, $r$, мг/м$^3$, мкг/смыв | Предел воспроизводимости, $R$, мг/м$^3$, мкг/смыв, ($P$ = 0,95, $m$ = 2) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Воздух рабочей зоны** | | | | | | |
| тиенкарбазон-метил | 0,01—0,2 мг/м$^3$ | 19 | $0{,}21 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}039 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}11 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}13 \cdot \overline{\tilde{O}}$ |
| ципросульфамид | 0,01—0,2 мг/м$^3$ | 16 | $0{,}21 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}034 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}10 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}12 \cdot \overline{\tilde{O}}$ |
| изоксафлютол | 0,01—0,1 мг/м$^3$ | 17 | $0{,}21 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}033 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}09 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}11 \cdot \overline{\tilde{O}}$ |
| **Смывы с кожных покровов** | | | | | | |
| тиенкарбазон-метил | 0,1—1,0 мкг/смыв | 19 | $0{,}19 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}040 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}11 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}13 \cdot \overline{\tilde{O}}$ |
| ципросульфамид | 0,1—1,0 мкг/смыв | 16 | $0{,}16 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}038 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}11 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}13 \cdot \overline{\tilde{O}}$ |
| изоксафлютол | 0,2—2,0 мкг/смыв | 19 | $0{,}19 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}041 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}11 \cdot \overline{\tilde{O}}$ | $0{,}13 \cdot \overline{\tilde{O}}$ |

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

13.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздушной среды и смывов с кожных покровов. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха и смывов с кожи должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, фиксированная площадь смыва должна быть увеличена в 2 раза. После отбора проб экстракт с фильтра, а также пробу смыва 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:

$$|X' - X - X_д| \le K \qquad (2)$$

Воздух рабочей зоны: $K = 0{,}21 \cdot \overline{O}$

Смывы с кожи: $K = 0{,}19 \cdot \overline{O}$ – тиенкарбазон-метил,

$K = 0{,}16 \cdot \overline{O}$ – ципросульфамид,

$K = 0{,}19 \cdot \overline{O}$ – изоксафлютол.

$$\overline{O} = 1/2(X + X' - X_д)$$

$X$, $X'$ – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой, соответственно (мг/м$^3$, мкг/смыв);

$X_д$ – величина добавки (мг/м$^3$, мкг/смыв);

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

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приво-

дящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости ($R$):

$$|X_1 - X_2| \le R \qquad (3)$$

Воздух рабочей зоны: $R = 0{,}13 \cdot \overline{O}$ – тиенкарбазон-метил,

$R = 0{,}12 \cdot \overline{O}$ – ципросульфамид,

$R = 0{,}11 \cdot \overline{O}$ – изоксафлютол.

Смывы с кожи: $R = 0{,}13 \cdot \overline{O}$ – тиенкарбазон-метил,

$R = 0{,}13 \cdot \overline{O}$ – ципросульфамид,

$R = 0{,}13 \cdot \overline{O}$ – изоксафлютол.

$\overline{O} = 1/2(X_1 + X_2)$, где

$X_1$, $X_2$ – результаты измерений в двух разных лабораториях (мг/м$^3$, мкг/смыв).

$R$ – предел воспроизводимости (табл.), мг/м$^3$, мкг/смыв.

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.

## 14. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru