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

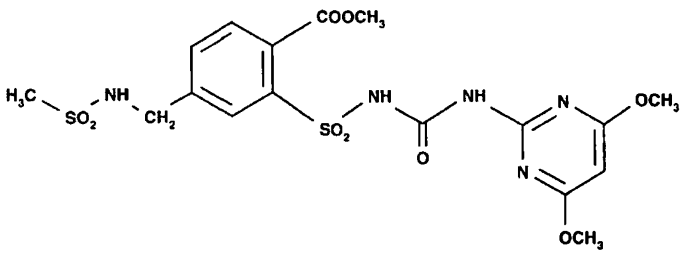
Измерение концентраций мезосульфурон-метила, иодосульфурон-метил-натрия, дифлюфеникана и мефенпир-диэтила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами

Методические указания МУК 4.1.2763—10

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации мезосульфурон-метила и иодосульфурон-метил-натрия в диапазонах 0,1—1,0 мг/м^3 и 0,2—2,0 мкг/смыв, соответственно, и метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации дифлюфеникана и мефенпир-диэтила в диапазонах 0,1—1,0 мг/м^3 и 0,1—1,0 мкг/смыв, соответственно.

Мезосульфурон-метил

2-[(4,6-Диметоксипиримидин-2-ил)карбамоилсульфамоил]-4-(метилсульфониламино)-метилбензойная кислота, метиловый эфир (IUPAC)



$C_{17}H_{21}N_5O_9S_2$

Мол. масса 503,51

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 195,4 °С. Давление паров $3,5 \cdot 10^{-9}$ мПа (при 20 °С); $1,1 \cdot 10^{-8}$ мПа (при 25 °С); $3,5 \cdot 10^{-8}$ мПа (при 30 °С). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм^3): ацетон – 13,66; ацетонитрил – 8,37; дихлорметан – 3,79; н-гексан – < 0,0002; изопропанол – 0,096; толуол – 0,013; этилацетат – 2,03. Растворимость в воде при 20 °С (в г/дм^3): 2,15 мг/дм^3 при pH 5,66. Коэффициент распределения н-октанол/вода K_{ow} log$P$ = = –0,48 (pH 7). Гидролитическая стабильность зависит от pH: DT_{50} 3,5 дня (pH 4), 253 дня (pH 7) и 319 дней (pH 9).

Константа диссоциации pK_a 4,35.

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 крыс > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 1,33 мг/дм^3 (4 ч).

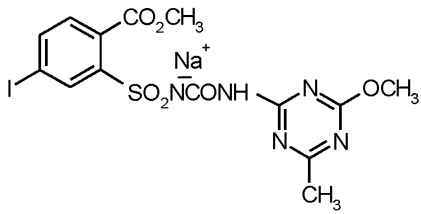
Область применения

Мезосульфурон-метил – гербицид системного действия класса сульфонилмочевин, рекомендуется к применению на посевах зерновых культур для подавления роста широкого спектра однолетних и некоторых многолетних злаковых сорняков.

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

Иодосульфурон-метил-натрий

Метил 4-иодо-2-[3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)уреидосульфонил]бензоат, натриевая соль (IUPAC)



$C_{14}H_{13}IN_5NaO_6S$
Мол. масса 529,2

Бесцветное или светло-бежевое кристаллическое вещество. Температура плавления 152 °С. Давление паров $6,7 \cdot 10^{-6}$ мПа (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм^3): ацетон – > 380; ацетонитрил – 52; дихлорметан – > 500; н-гексан – < 0,001; метанол – 12. Растворимость в воде при 20 °С (в г/дм^3): 0,16 (pH 5); 25 (pH 7); 65 (pH 9). Коэффициент распределения н-октанол/вода K_{ow} logP = –0,7 (pH 7).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс 2 678 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – 2,81 мг/дм^3 (4 ч).

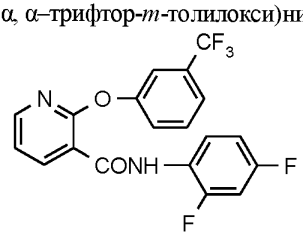
Область применения

Иодосульфурон-метил-натрий – послевсходовый гербицид системного действия класса сульфонилмочевин, рекомендуется к применению на посевах зерновых культур для подавления роста широкого спектра однолетних и многолетних двудольных сорных растений.

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

Дифлюфеникан:

2$^{\prime}$,4$^{\prime}$-Дифтор-2-(α, α, α–трифтор-*m*-толилокси)никотинанилид (IUPAC)



$C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$
Мол. масса 394,3

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 159—161 °С. Давление паров $4{,}25 \cdot 10^{-3}$ мПа (25 °С). Растворимость в воде – менее 0,05 мг/дм^3 при 25 °С. Растворимость в органических растворителях (г/кг, 20 °С): ацетон – 100; диметилформамид – 100; ацетофенон, циклогексанон – 50; ксилол – 20. Стабилен на воздухе до точки плавления. Устойчив в водном растворе при pH 5, 7 и 9 (22 °С).

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг, мышей > 1 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность LC_{50} для крыс > 2,34 мг/дм^3 (4 часа).

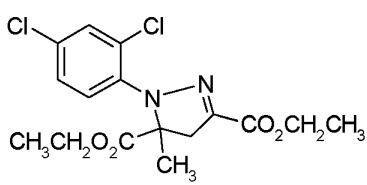
Область применения

Дифлюфеникан – контактный персистемный гербицид широкого спектра действия для борьбы с широколиственными и злаковыми сорными растениями в пред- и ранний послевсходовый периоды в озимых пшенице и ячмене, ржи, яровом ячмене.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны – 0,6 мг/м^3.

Мефенпир-диэтил

Диэтил (*RS*)-1-(2,4-дихлорфенил)-5-метил-2-пиразолин-3,5-дикарбоксилат



$C_{16}H_{18}Cl_2N_2O_4$

Мол. масса 373,2

Бесцветное или слабоокрашенное кристаллическое вещество. Температура плавления – 50—52 °С. Давление паров $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ мПа (20 °С); $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ мПа (25 °С). Растворимость в воде 20 мг/кг (pH 6,2; 20 °С). Растворим в большинстве органических растворителей, в т. ч. (г/дм^3, 20 °С): ацетон > 500; толуол, этилацетат, метанол > 400. Гидролизуется кислотами и щелочами.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс

> 4 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность LC_{50} для крыс > 1,32 мг/дм^3.

Область применения

Мефенпир-диэтил ускоряет процесс детоксикации некоторых гербицидов в хлебных злаках, повышает устойчивость к ним урожая. Используется в комбинации с гербицидами в качестве антидота.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны – 1,3 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 мезосульфурон-метила и иодосульфурон-метила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Измерения концентраций дифлюфеникана и мефенпир-диэтила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование веществ из воздуха осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров проводят ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы мезосульфурон-метила и иодосульфурон-метил-натрия – 0,2 нг, дифлюфеникана и мефенпир-диэтила – 0,05 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров и с поверхности кожи, соответственно: мезосульфурон-метила – 90,65 и 85,66 %; иодосульфурон-метил-натрия – 92,16 и 87,69 %; дифлюфеникана – 93,77 и 94,46 %; мефенпир-диэтила – 94,69 и 95,29 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны	Номер в Государственном реестре средств измерений 15495-06
Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану	Номер в Государственном реестре средств измерений 14516-08

$3,5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные 2-100-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206-08
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
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

Дифлюфеникан, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,8 %,CAS № 83164-33-4 (фирма «Bayer CropScience»)	
Иодосульфурон-метил-натрий, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,2 %, CAS № 144550-06-1 (фирма «Bayer CropScience»)	
Мефенпир-диэтил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4 %, CAS № 135590-91-9 (фирма «Bayer CropScience»)	
Мезосульфурон-метил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,5 %, CAS № 208465-21-8 (фирма «Bayer CropScience»)	
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79

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
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 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576—908
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Линейки измерительные металлические.	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	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	

Ротационный вакуумный испаритель В-169
фирмы Buchi, Швейцария
Установка для перегонки растворителей
Фильтродержатель
Холодильник обратный
Хроматографическая колонка стальная,
длиной 250 мм, внутренним диаметром 2,0 мм,
содержащая Spherisorb® S5 ODS 2, зернением
5 мкм
Хроматографическая колонка капиллярная
DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром
0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 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 газовый и жидкостный хроматографы.

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.

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 операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом и жидкостном хроматографах, освоивших данную методику и под-

твердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрещности 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 газовом и жидкостном хроматографах проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к приборам.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), подготовка подвижной фазы 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 растворителей

7.1.1. 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.

7.1.2. 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 подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 520 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, 1,0 $см^3$ ортофосфорной кислоты, 480 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 0,3 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.4.1.Метод ВЭЖХ

7.4.1.1. Исходные растворы мезосульфурон-метила и иодосульфурон-метил-натрия для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В две мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,0100 г мезосульфурон-метила (в одну) и иодосульфурон-метила (в другую), растворяют в 50—60 $см^3$ ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 3-х месяцев.

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

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

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

7.4.1.3. Рабочие растворы № 2—5 мезосульфурон-метила и иодосульфурон-метил-натрия 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. 7.4.1.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией каждого компонента 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/$см^3$, соответственно.

Рабочие растворы готовят непосредственно в день проведения анализа.

Растворы № 1—5 мезосульфурон-метила и иодосульфурон-метил-натрия используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующих веществ методом «внесено-найдено».

7.4.2. Метод ГЖХ

7.4.2.1. Исходные растворы дифлюфеникана и мефенпир-диэтила для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В две мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г дифлюфеникана (в одну) и 0,01 г мефенпир-диэтила (в другую), растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6 месяцев.

7.4.2.2. Раствор № 1 дифлюфеникана и мефенпир-диэтила для градуировки и внесения (концентрация каждого компонента 5 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 5 см^3 исходных растворов дифлюфеникана и мефенпир-диэтила с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.2.1), разбавляют ацетоном до метки.

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

7.4.2.3. Рабочие растворы № 2—5 дифлюфеникана и мефенпир-диэтила для градуировки и внесения (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 4,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 5 мкг/см^3 (п. 7.4.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией каждого компонента 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

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

Растворы № 1—5 дифлюфеникана и мефенпир-диэтила используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующих веществ методом «внесено-найдено».

7.5. Установление градуировочных характеристик

7.5.1. Метод ВЭЖХ

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площадей пиков (относительные единицы) от концентрации мезосульфурон-метила или иодосульфурон-метил-натрия в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки № 2—5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1.1. Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующих веществ.

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.

7.5.1.1. 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 2,0 мм, содержащая Spherisorb® S5 ODS 2, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

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

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–орто-фосфорная кислота (52 : 48 : 0.1, по объему)

Рабочая длина волны: 240 нм

Ориентировочное время выхода мезосульфурон-метила: 6,9—7,2 мин

Ориентировочное время выхода иодосульфурон-метил-натрия: 10,8—11,1 мин

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

7.5.2. Метод ГЖХ

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площадей пиков (мВ · с) от концентрации дифлюфеникана или мефенпирдиэтила в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.2.1. Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующих веществ (мВ · с).

Градуировочные графики проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 11 % от данных, заложенных в градуировочные характеристики, их строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.5.2.1. Условия хроматографирования.

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором

Колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Температура детектора: 300 °С

испарителя: 270 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 220 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 240 °С, выдержка 5 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С

Скорость газа 1 (азот): 28,983 см/с, давление 70 кПа, поток 1,163 $см^3$/мин

Газ 2: деление потока 1 : 8,8; сброс 6,0 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода дифлюфеникана: 11,7 мин

Ориентировочное время выхода мефенпир-диэтила: 12,5 мин

Линейный диапазон детектирования: 0,05—0,5 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 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 комнат-

ной 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».

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

Для измерения концентрации веществ на уровне предела обнаружения (0,1 мг/$м^3$) необходимо отобрать 2,5 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—5 °С – 10 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 помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

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

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают

новыми порциями растворителя 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 5 см^3 ацетона и одновременно из одной пробы анализируют методом ГЖХ на содержание дифлюфеникана и мефенпир-диэтила при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.2.1.

Для определения уровней мезосульфурон-метила и иодосульфурон-метил-натрия пробу после газохроматографического анализа упаривают, остаток растворяют в 2,5 см^3 подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и одновременно из одной пробы проводят ВЭЖХ-анализ при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.1.

10.2. Смывы с кожных покровов

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

Объединенный раствор упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см^3 ацетона и одновременно из одной пробы анализируют методом ГЖХ на содержание дифлюфеникана и мефенпир-диэтила при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.2.1.

Для определения уровней мезосульфурон-метила и иодосульфурон-метил-натрия пробу после газохроматографического анализа упаривают, остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2.) и одновременно из одной пробы проводят ВЭЖХ-анализ при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.1.

Пробы вводят в соответствующий хроматограф не менее двух раз. Устанавливают площади пиков каждого вещества, с помощью градуировочного графика 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:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

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.

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

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 вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

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

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

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

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

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

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

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

«*содержание мезосульфурон-метила и иодосулфурон-метил-натрия в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,2 мкг/смыв*»*

** – 0,1 мг/м^3; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 2,5 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2), соответственно.*

«*содержание дифлюфеникана и мефенпир-диэтила в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; смыва – менее 0,1 мкг/смыв*»*

** – 0,1 мг/м^3; 0,1 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 2,5 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2), соответственно.*

13. Контроль 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, $\pm\delta$, %, P = 0,95	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3, мкг/смыв, (P = 0,95, m = 2)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_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						
Мезосульфурон-метил	0,1—1,0 мг/м^3	22	$0{,}21 \cdot \overline{X}$	$0{,}042 \cdot \overline{X}$	$0{,}12 \cdot \overline{X}$	$0{,}14 \cdot \overline{X}$
Иодосульфурон-метил-натрий	0,1—1,0 мг/м^3	23	$0{,}21 \cdot \overline{X}$	$0{,}041 \cdot \overline{X}$	$0{,}11 \cdot \overline{X}$	$0{,}13 \cdot \overline{X}$
Дифлюфеникан	0,1—1,0 мг/м^3	12	$0{,}21 \cdot \overline{X}$	$0{,}020 \cdot \overline{X}$	$0{,}06 \cdot \overline{X}$	$0{,}07 \cdot \overline{X}$
Мефенпирдиэтил	0,1—1,0 мг/м^3	12	$0{,}21 \cdot \overline{X}$	$0{,}022 \cdot \overline{X}$	$0{,}06 \cdot \overline{X}$	$0{,}07 \cdot \overline{X}$
Смывы с кожных покровов						
Мезосульфурон-метил	0,2—2,0 мкг/смыв	25	$0{,}25 \cdot \overline{X}$	$0{,}041 \cdot \overline{X}$	$0{,}11 \cdot \overline{X}$	$0{,}13 \cdot \overline{X}$
Иодосульфурон-метил-натрий	0,2—2,0 мкг/смыв	24	$0{,}24 \cdot \overline{X}$	$0{,}044 \cdot \overline{X}$	$0{,}12 \cdot \overline{X}$	$0{,}14 \cdot \overline{X}$
Дифлюфеникан	0,1—1,0 мкг/смыв	11	$0{,}11 \cdot \overline{X}$	$0{,}018 \cdot \overline{X}$	$0{,}05 \cdot \overline{X}$	$0{,}06 \cdot \overline{X}$
Мефенпирдиэтил	0,1—1,0 мкг/смыв	13	$0{,}13 \cdot \overline{X}$	$0{,}022 \cdot \overline{X}$	$0{,}06 \cdot \overline{X}$	$0{,}07 \cdot \overline{X}$

X – массовая концентрация анализируемого компонента в пробе, $\overline{X}$ – 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 про-

цедуры 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: $K = 0{,}21 \cdot \overline{\overline{O}}$

Смывы с кожи: $K = 0{,}25 \cdot \overline{\overline{O}}$ – мезосульфурон-метил,

$K = 0{,}24 \cdot \overline{\overline{O}}$ – иодосульфурон-метил-натрий,

$K = 0{,}11 \cdot \overline{\overline{O}}$ – дифлюфеникан,

$K = 0{,}13 \cdot \overline{\overline{O}}$ – мефенпир-диэтил.

$$\overline{\overline{O}} = 1/2(X + X' - X_д)$$

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, приводящие 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: $R = 0{,}14 \cdot \overline{\overline{O}}$ – мезосульфурон-метил,

$R = 0{,}13 \cdot \overline{\overline{O}}$ – иодосульфурон-метил-натрий,

$R = 0{,}07 \cdot \overline{\overline{O}}$ – дифлюфеникан, мефенпир-диэтил.

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

$R = 0{,}14 \cdot \overline{\overline{O}}$ – иодосульфурон-метил-натрий,

$R = 0{,}06 \cdot \overline{\overline{O}}$ – дифлюфеникан,

$R = 0{,}07 \cdot \overline{\overline{O}}$ – мефенпир-диэтил.

$\overline{\overline{O}} = 1/2(X_1 + X_2)$, 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 вопроизводимости 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., Ларькина М. В., Рогачева С. К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru