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

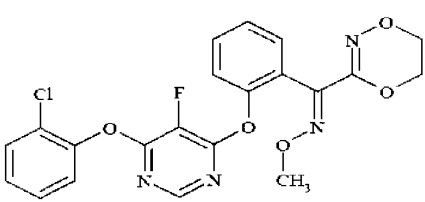
Измерение концентраций флуоксастробина, клотианидина, протиоконазола и тебуконазола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами

Методические указания
МУК 4.1.2767—10

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовых концентраций флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола в диапазонах 0,05—0,5 мг/м^3 и 0,1—1,0 мкг/смыв, соответственно, и метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации тебуконазола в диапазонах 0,05—0,5 мг/м^3 и 0,5—5,0 мкг/смыв, соответственно.

Флуоксастробин

(E)-{2-[6-(2-хлорфенокси)-5-фтор-пиримидин-4-илокси]фенил}(5,6-дигидро-1,4,2-диоксазин-3-ил)метанон O-метилоксим (IUPAC)



$C_{21}H_{16}ClFN_4O_5$

Мол. масса 458,8

Белое кристаллическое вещество со слабым характерным запахом. Температура плавления 103—108 °С. Давление паров $5{,}63 \cdot 10^{-7}$ мПа (при 20 °С). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/дм^3): ацетон – более 250; ацетонитрил – более 250; н-гептан – 0,04; дихлорметан – более 250; изопропанол – 6,7; ксилол – 38,1; 1-октанол – 1,09; этилацетат – более 250. Растворимость в воде при 20 °С (в мг/дм^3): 2,43 (pH 4), 2,29 (pH 7), 2,27 (pH 9). Стабилен к гидролизу.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 500 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс 4 998 мг/м^3.

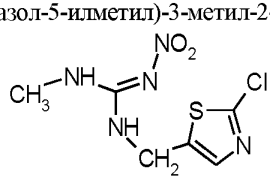
Область применения

Флуоксастробин – фунгицид класса стробилуринов, обладающий защитным и лечебным действием, подавляет митохондриальное дыхание, угнетает прорастание и рост мицелия, что приводит к гибели грибов.

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

Клотианидин

(*E*)-1-(2-хлор-1,3-тиазол-5-илметил)-3-метил-2-нитрогуанидин (IUPAC)



$C_6H_8ClN_5O_2S$

Мол. масса 249,7

Твердое бесцветное порошкообразное вещество без запаха. Температура плавления 176,8 °С. Давление паров при 25 °С – $1{,}3 \cdot 10^{-10}$ Па. Плотность – 1,61. Растворимость в органических растворителях при 25 °С (в г/дм^3): ацетон – 1 520, дихлорметан – 132, метанол – 626, этилацетат – 203, ксилол – 1,28, н-октанол – 93,8, гептан – менее 0,1. Растворимость в воде (при 20 °С) – 327 мг/дм^3. Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K_{OW}\log P$ = 0,7. Гидролитически стабилен при pH 5, 7, 9 (при 25 °С).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 6 141 мг/м^3.

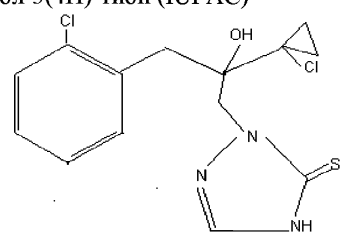
Область применения

Клотианидин – системный инсектицид контактно-кишечного действия класса неоникотиноидов, проникая в семена, распространяется по надземной и подземной частям растений по мере роста, блокирует передачу нервного импульса на уровне ацетилхолинового рецептора постсинаптической мембраны.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) клотианидина в воздухе рабочей зоны – 0,35 мг/м^3.

Протиоконазол

2-[(2RS)-2-(1-хлорциклопропил)-3-(2-хлорфенил) 2-гидроксипропил]-2H-1,2,4-триазол-3(4H)-тион (IUPAC)



$C_{14}H_{15}Cl_2N_3OS$

Мол. масса 344,3

Бесцветное или светло-бежевое твердое вещество со слабым нехарактерным запахом. Температура плавления: 139,1—144,5 °C. Давление паров при 20 °C: $<< 4 \cdot 10^{-7}$ Па. Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} log P = 4,16 (pH 4), 3,82 (pH 7) и 2,0 (pH 9). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3) при 20 °C: ацетон, этилацетат – более 250, дихлорметан – 88, ацетонитрил – 69; растворимость в воде – 0,005 (pH 4), 0,3 (pH 8) и 2,0 (pH 9).

Вещество стабильно при хранении на воздухе, а также в кислой (DT_{50} = 120 дней) и щелочной (DT_{50} – более 1 года) средах. В присутствии света в водной среде протиоконазол достаточно быстро деградирует с периодом полураспада 47,7 ч.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 6 200 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; ост-

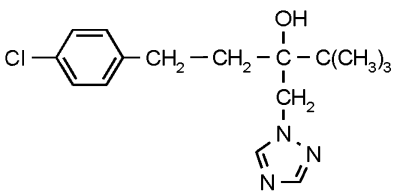
рая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 4 990 мг/м^3 воздуха.

Область применения

Протиоконазол – фунгицид системного действия класса триазолов из группы ингибиторов синтеза эргостерина. Вещество обладает защитным, искореняющим и лечебным действием, ингибирует процесс деметилирования биосинтаза стеролов и нарушает избирательность проницаемости клеточных мембран патогенна; эффективен против поверхностной и внутренней семенной инфекции, защищает проростки от плесневения, почвенных патогенов и аэрогенной инфекции.

Тебуконазол

(*RS*)-1-*p*-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1*H*-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ол (IUPAC)



$C_{16}H_{22}ClN_3O$

Мол. масса 307,8

Бесцветное кристаллическое вещество (технический продукт – бесцветный или слегка коричневый порошок) со слабым запахом хлора. Температура плавления: 102,4 °С. Давление паров: $1,7 \cdot 10^{-3}$ мПа (20 °С). Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} $\log P = 3,7$ (20 °С). Плотность 1,25 (26 °С). Растворимость в воде 32 мг/дм^3 (pH 5—9, 20 °С). Растворимость в органических растворителях, г/дм^3 (20 °С): дихлорметан – более 200, изопропанол, толуол – 50—100; гексан – менее 0,1.

Устойчив при комнатной температуре и к фотолизу и гидролизу в чистой воде, при стерильных условиях; $DT_{50} > 1$ года (pH 5, 7, 9, 22 °С).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 4 000 мг/кг (самцы), 1 700 мг/кг (самки); мышей – 3 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс (4 ч) – 0,37 мг/дм^3 (аэрозоль), более 5,1 мг/дм^3 (пыль).

Область применения препарата

Тебуконазол – системный фунгицид класса триазолов, обладающий защитным, лечебным и искореняющим действием, благодаря системно-

му действию эффективен против поверхностной и внутренней семенной инфекции, защищает проростки от плесневения, почвенных патогенов и аэрогенной инфекции.

ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,3 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 флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

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

Концентрирование веществ из воздуха осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола проводят ацетонитрилом, тебуконазола – ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола – 1,0 нг, тебуконазола – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров и с поверхности кожи, соответственно: флуоксастробина – 94,02 и 84,74 %; клотианидина – 91,09 и 89,77 %; протиоконазола – 95,58 и 83,35 %; тебуконазола – 95,14 и 94,64 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны	Номера в Государственном реестре средств измерений 15495-06 и 15311-08
Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле $3{,}0 \cdot 10^{-14}$ гР/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер в Государственном реестре средств измерений 14516-08
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
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
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
Цилиндры мерные 2-го класса точности, вместимостью 50 см^3 с пришлифованной пробкой	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Флуоксастробин (Е-изомер), аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,5 %,CAS № 361377-29-9 (фирма «Bayer CropScience»)	
Клотианидин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4 %, CAS № 210880-92-5 (фирма «Bayer CropScience»)	
Протиоконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,8 %, CAS № 1178928-70-6 (фирма «Bayer CropScience»)	
Тебуконазол, государственный стандартный образец (ГСО) с содержанием действующего вещества 99,0 %, абсолютная погрешность аттестованного значения ± 1 %	ГСО 7669—99
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
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—75
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

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	ГОСТ 25336—82
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
Генератор водорода, исполнение 6.140 (СКБ «Хроматэк», Россия)	
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—20003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колба с пришлифованной пробкой, вместимостью 250 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Компрессор (СКБ «Хроматэк», Россия)	
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

Патроны для твердофазной экстракции С18 Sep Pak, Classik (Waters, США), масса сорбента 360 мг
Пинцет медицинский нержавеющий ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком, вместимостью 100 и 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
Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® С18, зернением 5 мкм
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB-C8, зернением 5 мкм
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 8 мкм
Хроматографическая колонка капиллярная VF-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$
Шприцы медицинские с разъемом Льюера вместимостью 5 и 10 $см^3$

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 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 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 подвижных фаз для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографических

колонок, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочных характеристик, подготовка концентрирующих патронов C18 Sep Pak, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка растворителей

7.1.1. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством калия марганцовокислого и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.2. Ацетонитрил

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 флуоксастробина)

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 370 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной воды и 630 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют

7.2.2. Подвижная фаза № 2 (для определения клотианидина)

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 780 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной воды и 220 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.2.3. Подвижная фаза № 3 (для определения протиоконазола)

7.2.3.1. Приготовление 0,02 М раствора ортофосфорной кислоты.

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 1,36 $см^3$ ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.2.3.2. Подготовка подвижной фазы № 3.

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 400 $см^3$ 0,02 М ортофосфорной кислоты, добавляют 600 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографических колонок для ВЭЖХ

Промывают каждую колонку соответствующей подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.4.1. Метод ВЭЖХ

7.4.1.1. Градуировочные растворы и растворы внесения флуоксастробина

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

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 3 месяцев.

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

7.4.1.1.2. Раствор № 1 флуоксастробина для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ исходного раствора флуоксастробина с концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 7.4.1.1.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

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

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

7.4.1.1.3. Рабочие растворы № 2—5 флуоксастробина для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/$см^3$). В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 $см^3$ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/$см^3$ (п. 7.4.1.1.2), доводят до метки подвижной фазой № 1, приготовленной по п. 7.2.1, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 мкг/$см^3$, соответственно.

Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—5 °С в течение 10 дней.

7.4.1.2. Градуировочные растворы и растворы внесения клотианидина

7.4.1.2.1. Исходный раствор клотианидина для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,0100 г клотианидина, добавляют 50—70 $см^3$ ацетонитрила, перемеши-

вают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

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

7.4.1.2.2. Раствор № 1 клотианидина для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора клотианидина с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1.2.1), разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

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

7.4.1.2.3. Рабочие растворы № 2—5 клотианидина для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,5 и 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.1.2.2), доводят до метки подвижной фазой № 2, приготовленной по п. 7.2.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

Рабочие растворы хранятся в холодильнике при температуре 4—5 °С в течение 2 недель.

7.4.1.3. Градуировочные растворы и растворы внесения протиоконазола

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

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

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

7.4.1.3.2. Раствор № 1 протиоконазола для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора протиоконазола с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1.3.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

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

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

7.4.1.3.3. Рабочие растворы № 2—5 протиоконазола для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.1.3.2), доводят до метки подвижной фазой №3, приготовленной по п. 7.2.3, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией протиоконазола 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 мкг/см^3, соответственно.

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

7.4.2. Метод ГЖХ

7.4.2.1. Исходный раствор тебуконазола для градуировки (концентрация 1 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г тебуконазола, растворяют в 40—50 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

7.4.2.2. Раствор № 1 тебуконазола для градуировки и внесения (концентрация 50 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5 см^3 исходного раствора тебуконазола с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.4.2.1), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

7.4.2.3. Рабочие растворы № 2—5 тебуконазола для градуировки и внесения (концентрация 0,25—2,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5, 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 градуировочного раствора № 1 тебуконазола с концентрацией 50 мкг/см^3 (п. 7.4.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией тебуконазола 0,25; 0,5; 1,0 и 2,5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 20 дней.

Растворы тебуконазола № 1—5 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.5. Установление градуировочных характеристик

7.5.1. Метод ВЭЖХ

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площадей пиков в мкВ · с (флуоксастробин, клотианидин) или в относительных единицах (протиоконазол) от концентрации флуоксастробина,

клотианидина или протиоконазола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по соответствующим 4-м растворам для градуировки № 2—5, приготовленным по п.п. 7.4.1.1.3, 7.4.1.2.3 или 7.4.1.3.3.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п.п. 7.5.1.1.1, 7.5.1.1.2 или 7.5.1.1.3. 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.

7.5.1.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны.

7.5.1.1.1. Условия хроматографирования флуоксастробина

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Zorbax SB-C8, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Объем вводимой пробы: 20 мм^3

Скорость потока элюента: 1,0 см^3/мин

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (63 : 37, по объему)

Рабочая длина волны: 254 нм

Ориентировочное время выхода флуоксастробина: 7,85—7,98 мин

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг.

7.5.1.1.2. Условия хроматографирования клотианидина

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Объем вводимой пробы: 20 мм^3

Скорость потока элюента: 1,0 см^3/мин

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (22 : 78, по объему)

Рабочая длина волны: 270 нм

Ориентировочное время выхода клотианидина: 5,9—6,1 мин

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг.

7.5.1.1.3. Условия хроматографирования протиоконазола

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Кромасил 100 С18, зернением 8 мкм

Температура колонки: комнатная

Объем вводимой пробы: 20 мм^3

Скорость потока элюента: 1,0 см^3/мин

Подвижная фаза: 0,02 М орто-фосфорная кислота–ацетонитрил (40 : 60, по объему)

Рабочая длина волны: 213 нм

Ориентировочное время выхода протиоконазола: 9,6—9,8 мин

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг.

7.5.2. Метод ГЖХ

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации тебуконазола в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки, прготовленным по п. 7.4.2.3.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.2.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующего вещества.

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.

7.5.2.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором.

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

Температура детектора: 300 °С

испарителя: 260 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Скорость газа 1 (азот): 26,421 см/с, давление 60 кПа, поток 1,106 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 6,0

Скорость воздуха 200 см^3/мин; водорода 12 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 2 мм^3

Ориентировочное время выхода тебуконазола: 13,515—15,571 мин.

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

Температура детектора: 300 °С

испарителя: 240 °С

колонки: 230 °С

Скорость газа 1 (азот): 25 см/с, давление 12,808 кПа, поток 3,4012 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 2,94; сброс 10 $см^3$/мин

Скорость воздуха 200 $см^3$/мин; водорода 12,5 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 2 $мм^3$

Ориентировочное время выхода тебуконазола: 6,0 мин.

7.5.2.1.3. Колонка капиллярная ZB-50, 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 – 250 °С, выдержка 30 с, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 280 °С.

Скорость газа 1 (азот): 31,652 см/с, давление 80 кПа, поток 1,247 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 8; сброс 10 $см^3$/мин

Скорость воздуха 200 $см^3$/мин; водорода 12 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 2 $мм^3$

Ориентировочное время выхода тебуконазола: 8 мин 24 с.

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

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более, чем на 11 % от данных, заложенных в градуировочную характеристикуи, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.6. Подготовка концентрирующего патрона С18 Sep Pak

7.6.1. Приготовление 0,05 %-го раствора уксусной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 300—400 $см^3$ дистиллированной воды, вносят 0,5 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, перемешивают, доводят водой до метки, вновь перемешивают.

7.6.2. Кондиционирование концентрирующего патрона С18 Sep Pak

Концентрирующий патрон промывают с помощью медицинского шприца или разряжения, создаваемого водоструйным насосом, 2 $см^3$

метанола со скоростью прохождения растворителя через патрон 1—2 капли в секунду, затем 5 $см^3$ 0,05 % уксусной кислоты. Патрон готовят непосредственно перед использованием для концентрирования образца.

7.7. 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 (определение флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола) или ацетоном (определение тебуконазола) 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.

7.8. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.8.1. 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.

7.8.2. 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 флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола, 2-я – для измерения концентраций тебуконазола.

8.1. Отбор и хранение проб воздуха для измерения концентраций флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола

Воздух с объемным расходом 2—4 дм^3/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель. Для измерения концентрации веществ на уровне предела обнаружения (0,05 мг/м^3) необходимо отобрать 50 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °С – 60 дней.

8.2. Отбор и хранение проб воздуха для измерения концентраций тебуконазола

Воздух с объемным расходом 2—4 дм^3/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации тебуконазола на уровне предела обнаружения (0,05 мг/м^3) необходимо отобрать 10 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—5 °С – 20 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 помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Отбирают 2 серии смывов: одна серия – для измерения концентраций тебуконазола, флуоксастробина и клотианидина, 2-я – для измерения концентраций протиоконазола.

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 флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 15 см^3 ацетонитрила, помещают на встряхиватель, установленный в затемненном помещении, на 30 мин. Растворитель сливают, отжимая фильтр стеклянной палочкой, в цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 25 см^3. Фильтр обрабатывают новой порцией ацетонитрила объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе 20 мин, экстракты объединяют.

Общий объем экстракта в цилиндре доводят до 25 см^3 ацетонитрилом, тщательно перемешивают. Отбирают 2 аликвоты объемом 2 см^3, переносят в 2 градуированнные пробирки.

В первую пробирку добавляют 2 см^3 подвижной фазы №3, приготовленной по п. 7.2.3, перемешивают и анализируют на содержание протиоконазола при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.1.3.

Во вторую пробирку добавляют 2 см^3 подвижной фазы № 1, приготовленной по п. 7.2.1, перемешивают и последовательно анализируют на содержание флуоксастробина и клотианидина при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.5.1.1.1 и 7.5.1.1.2, соответственно.

10.1.2. Измерение концентраций тебуконазола

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 20 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона 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 2 см^3 ацетона и анализируют на содержание тебуконазола при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.2.1.

10.2. Смывы с кожных покровов

10.2.1. Измерение концентраций протиоконазола

Пробу смыва сливают (через воронку) в цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см^3, с помощью пинцета извлекают сал-

фетку, помещают в конусную химическую воронку, установленную в цилиндр с пришлифованной пробкой, тщательно отжимают и промывают 5 $см^3$ этилового спирта, предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба. Измеряют объем объединенного экстракта, переносят его в колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 250 $см^3$, разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1 : 9 (1 часть этанола + 9 частей воды), добавляют 0,05 $см^3$ ледяной уксусной кислоты и перемешивают.

Подготовленную пробу вносят с помощью медицинского шприца или разряжения, водоструйным насосом, на концентрирующий патрон С18 Sep Pak, подготовленный по п. 7.6 со скоростью пропускания раствора 1—2 капли в секунду. Операцию осуществляют в затемненном помещении. После нанесения пробы патрон промывают 5 $см^3$ смеси ацетонитрил–0,05 % уксусная кислота (2 : 8, по объему), элюат отбрасывают. Вещество элюируют с патрона 2 $см^3$ смеси ацетонитрил–0,05 % уксусная кислота (9 : 1, по объему), собирая элюат в градуированную пробирку с пришлифованной пробкой, перемешивают и анализируют на содержание протиоконазола при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.1.3.

10.2.1. Измерение концентраций тебуконазола, флуоксастробина и клотианидина

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 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 $см^3$ ацетона и анализируют на содержание тебуконазола при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.2.1.

Пробу после газохроматографического анализа упаривают, остаток растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы № 1 (подготовленной по п. 7.2) и последовательно анализируют на содержание флуоксастробина и клотианидина при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.5.1.1.1 и 7.5.1.1.2, соответственно.

Пробы вводят в соответствующий хроматограф не менее двух раз. Устанавливают площади пиков каждого вещества, с помощью градуи-

ровочного 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:

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

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;

K – коэффициент, учитывающий разбавление экстракта перед хроматографированием (K = 1 для тебуконазола, K = 2 для протиоконазола, флуоксистробина и клотианидина, обусловлен разбавлением аликвоты экстракта в 2 раза);

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):

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

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);

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

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 флуоксастробина, клотианидина и протиоконазола в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,05 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,1 мкг/смыв»**

** – 0,05 мг/м^3; 0,1 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 50 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2), соответственно.*

*«содержание тебуконазола в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,05 мг/м^3; смыва – менее 0,5 мкг/смыв»**

** – 0,05 мг/м^3; 0,5 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 10 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 прецинзионность) 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						
Флуоксастробин	0,05—0,5 мг/м^3	18	$0{,}21 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}036 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}10 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}12 \cdot \overline{\delta}$
Клотианидин	0,05—0,5 мг/м^3	19	$0{,}21 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}048 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}13 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}15 \cdot \overline{\delta}$
Протиоконазол	0,05—0,5 мг/м^3	18	$0{,}21 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}034 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}10 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}12 \cdot \overline{\delta}$
Тебуконазол	0,05—0,5 мг/м^3	19	$0{,}21 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}040 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}11 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}13 \cdot \overline{\delta}$
Смывы с кожных покровов						
Флуоксастробин	0,1—1,0 мкг/смыв	22	$0{,}22 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}049 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}11 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}17 \cdot \overline{\delta}$
Клотианидин	0,1—1,0 мкг/смыв	19	$0{,}19 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}050 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}12 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}17 \cdot \overline{\delta}$
Протиоконазол	0,1—1,0 мкг/смыв	24	$0{,}24 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}052 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}05 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}18 \cdot \overline{\delta}$
Тебуконазол	0,5—0,5 мкг/смыв	16	$0{,}16 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}026 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}06 \cdot \overline{\delta}$	$0{,}08 \cdot \overline{\delta}$

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

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

$K = 0{,}24 \cdot \overline{O}$ – протиоконазол,

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

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

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

$R = 0{,}15 \cdot \overline{O}$ – клотианидин,

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

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

Смывы с кожи: $R = 0{,}17 \cdot \overline{O}$ – флуоксастробин,

$R = 0{,}17 \cdot \overline{O}$ – клотианидин,

$R = 0{,}18 \cdot \overline{O}$ – протиоконазол,

$R = 0{,}08 \cdot \overline{O}$ – тебуконазол.

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

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

gost.e-ecolog.ru