

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 года

Дата введения:  
17 декабря 2010 года

**МУК 4.1.2766-10. 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**

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 N 2).
3. Введены впервые.

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/куб. м и 0,1 - 2,0 мкг/смыв; изоксафлютола - в диапазонах 0,01 - 0,1 мг/куб. м 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).

Структурная формула (не приводится).

C H N O S .

12 14 4 7 2

Мол. масса: 390,4.

Белое кристаллическое вещество с легким характерным запахом. Температура плавления - более 401 °С. Плотность 1,51 г/куб. см (20 °С).  
-10

Давление паров  $3,7 \times 10^{-3}$  мПа (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/куб. дм): ацетон - 9,54; дихлорметан - 100 -  
-3

120; н-гексан -  $0,15 \times 10^{-3}$ ; толуол - 0,91; этанол - 0,23; этилацетат - 2,19. Растворимость в воде при 20 °С: 72 мг/куб. дм (рН 3,9). Период полураспада в воде - 90,6 дней.

Агрегатное состояние в воздушной среде - аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс (самки)  $\geq 5000$  мг/кг;

острая дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс (самцы и самки)  $> 2000$  мг/кг;

острая ингаляционная токсичность (LC<sub>50</sub>) для крыс (самцы и самки) - 5158 мг/куб. м (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/куб. м.

Изоксафлютол

5-циклопропил-1,2-оксазол-4-ил-альфа,альфа,альфа-трифтор-2-метил-п-толилкетон.

Структурная формула: (не приводится).

C H FNO S.

15 12 4

Мол. масса: 359,3.

Бесцветное или слегка желтоватое твердое вещество. Температура  
-4

плавления 140 °С. Давление паров при 25 °С -  $3,22 \times 10^{-4}$  мПа. Плотность - 1,59 г/куб. см. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (в г/куб. дм): ацетон - 293; дихлорметан - 346; н-гексан - 0,1; метанол - 13,8; толуол - 31,2; этилацетат - 142. Растворимость в воде - 6,2 мг/куб. дм (рН 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 рН 7 составляет 1 день.

Агрегатное состояние в воздушной среде - аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс > 5000 мг/кг; острая

дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для кроликов > 2000 мг/кг; острая

ингаляционная токсичность (LC<sub>50</sub>) для крыс > 6,23 мг/куб. дм (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/куб. м.

Ципросульфамид

N-[[4-циклопропилкарбомоил]фенил]сульфонил]-2-метоксибензамид (IUPAC).

Структурная формула (не приводится).

C H N O S.

18 18 2 5

Мол. масса: 374.

Белый порошок с легким характерным запахом. Температура плавления - выше 450 °С. Плотность - 1,64 г/куб. см (при 20 °С). Давление паров при 25  
-5

°С:  $1,1 \times 10^{-5}$  мПа. Коэффициент распределения н-октанол/вода:  $K_{ow} \log P =$

1,77 (рН 4,0) - 0,80 (рН 7,0) и - 1,81 (рН 9,0). Растворимость в органических растворителях (г/куб. дм) 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/куб. дм, при 20 °С) - 0,0034 (рН 4,0); 1,09 (рН 6,9); 26,1 (рН 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<sub>50</sub>) для крыс > 2000 мг/кг; острая

дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс > 2000 мг/кг; острая ингаляционная

токсичность (LC<sub>50</sub>) для крыс > 3513 мг/куб. м 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/куб. м.

## 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 ципросульфамида - 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 куб. см	ГОСТ 29227-91
Пробоотборное устройство ОП 442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 18860-05
Пробирки градуированные с шлифованными пробками вместимостью 10 куб. см	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 1000 куб. см	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 N 317815-83-1 (фирма "Bayer CropScience")	
Изоксафлютол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,5%, CAS N 141112-29-0 (фирма "Bayer CropScience")	
Ципросульфамид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,6%, CAS N 221667-31-8 (фирма "Bayer CropScience")	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167-84
Вода бидистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6709-72
Калий марганцовоокислый (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) ректифицированный	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 куб. см	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 куб. см	ГОСТ 25336-82
Стекловата	
Стекланные емкости вместимостью 100 куб. см с герметичной металлической крышкой	
Стекланные 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(R) C18, зернением 5 мкм  
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 куб. мм

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 не 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 куб. дм ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 куб. дм ацетонитрила 10 г карбоната калия).

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

7.2.1. Подвижная фаза N 1 (для определения тиенкарбазон-метила и ципросульфида)

В мерную колбу вместимостью 1000 куб. см помещают 520 куб. см бидистиллированной или деионизованной воды, 430 куб. см ацетонитрила, 50 куб. см метанола и 1 куб. см ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.2.2. Подвижная фаза N 2 (для определения изоксафлютола)

В мерную колбу вместимостью 1000 куб. см помещают 420 куб. см бидистиллированной или деионизованной воды, 530 куб. см ацетонитрила, 50 куб. см метанола и 1 куб. см ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

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

Промывают колонку соответствующей подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2.1 или 7.2.2) при скорости подачи растворителя 0,8 куб. см/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/куб. см). В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 0,0100 г тиенкарбазон-метила, растворяют в 50 - 60 куб. см ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

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

Растворы N 1 - 6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.4.1.2. Раствор N 1 тиенкарбазон-метила для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/куб. см). В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 10 куб. см исходного раствора тиенкарбазон-метила с концентрацией 100 мкг/куб. см (п. 7.4.1.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор N 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 N 2 - 6 тиенкарбазон-метила для градуировки (концентрация 0,05 - 1,0 мкг/куб. см). В 5 мерных колб вместимостью 100 куб. см помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 куб. см градуировочного раствора N 1 с концентрацией 10 мкг/куб. см (п. 7.4.1.2), доводят до метки подвижной фазой N 1, приготовленной по п. 7.2.1, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы N 2 - 6 с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/куб. см соответственно.

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

7.4.2. Градуировочные растворы и растворы внесения ципросульфида

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

Растворы N 1 - 6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.4.2.2. Раствор N 1 ципросульфамида для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/куб. см). В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 10 куб. см исходного раствора ципросульфамида с концентрацией 100 мкг/куб. см (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 N 2 - 6 ципросульфамида для градуировки (концентрация 0,05 - 1,0 мкг/куб. см). В 5 мерных колб вместимостью 100 куб. см помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 куб. см градуировочного раствора N 1 с концентрацией 10 мкг/куб. см (п. 7.4.2.2), доводят до метки подвижной фазой N 1, приготовленной по п. 7.2.1, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы N 2 - 6 с концентрацией 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/куб. см 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/куб. см). В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 0,0100 г изоксафлютола, растворяют в 50 - 60 куб. см ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

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

Растворы N 1 - 5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.4.3.2. Раствор N 1 изоксафлютола для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/куб. см). В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 10 куб. см исходного раствора изоксафлютола с концентрацией 100 мкг/куб. см (п. 7.4.3.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор N 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 N 2 - 5 изоксафлютола для градуировки (концентрация 0,1 - 1,0 мкг/куб. см). В 4 мерные колбы вместимостью 100 куб. см помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 куб. см градуировочного раствора N 1 с концентрацией 10 мкг/куб. см (п. 7.4.3.2), доводят до метки подвижной фазой N 2, приготовленной по п. 7.2.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы N 2 - 5 с концентрацией изоксафлютола 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/куб. см 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/куб. см), устанавливают методом абсолютной калибровки по соответствующим 5-ти растворам для градуировки N 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 N 2 - 5, приготовленным по п. п. 7.4.3.3 (изоксафлютол).

В инжектор хроматографа вводят по 20 куб. мм 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(R) C18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Объем вводимой пробы: 20 куб. мм.

Скорость потока элюента: 0,8 куб. см/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 куб. см, 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 куб. см, 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 x 10 см, затем их последовательно обрабатывают 5%-ным 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 куб. дм/мин. аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель. Для измерения концентрации веществ на уровне предела обнаружения (0,01 мг/куб. м) необходимо отобрать 25 куб. дм 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 куб. дм/мин. аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации изоксафлютола на уровне предела обнаружения (0,01 мг/куб. м) необходимо отобрать 25 куб. дм 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 кв. см). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 куб. см в стеклянную емкость с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью 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 куб. см, заливают 15 куб. см этанола, помещают на аппарат для встряхивания (встряхиватель) на 30 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 10 куб. см, выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

Объединенный экстракт упаривают в круглодонной колбе вместимостью 150 куб. см на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 куб. см 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 куб. см, заливают 20 куб. см ацетонитрила, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетонитрила объемом 10 куб. см, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в круглодонной колбе вместимостью 150 куб. см на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2,5 куб. см 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 химическую воронку, установленную в муфту колбы для упаривания, тщательно отжимают и промывают этиловым спиртом дважды порциями по 10 куб. см, предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают в круглодонной колбе вместимостью 150 куб. см на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 куб. см подвижной фазы N 1 (подготовленной по п. 7.2.1) и последовательно анализируют на содержание тиенкарбазон-метила, ципросульфамида, затем изоксафлютола при условиях хроматографирования, указанных соответственно в п. п. 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/куб. м, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \times W}{V \times t},$$

где:

C – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по соответствующему градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/куб. см;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, куб. см;

V – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к t

стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), куб. дм.

$$V = \frac{R \times P \times u \times t}{273 + T}$$

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, куб. дм/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):

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

где:

$X_1, X_2$  - результаты параллельных определений, мг/куб. м;

R - значение предела повторяемости (табл.), при этом  $r = 2,8 \text{ сигма}$ .

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:

$$X = C \times W,$$

где:

C - концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по соответствующему градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/куб. см;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, куб. см.

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  $\bar{X}$  в мг/куб. м или мкг/смыв (с указанием площади смыва в кв. см), характеристика погрешности дельта, % (табл.),  $P = 0,95$  или

$(X \pm \text{ДЕЛЬТА}), \text{ мг/куб. м (мкг/смыв, площадь смыва, кв. см), } P = 0,95,$

где:

$\bar{X}$  - среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/куб. м (мкг/смыв);

ДЕЛЬТА - граница абсолютной погрешности, мг/куб. м (мкг/смыв);

$$\text{ДЕЛЬТА} = \frac{\text{дельта} \times \bar{X}}{100},$$

где дельта - 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/куб. м; в пробе смыва - менее 0,1 мкг/смыв" <\*>.

-----

<\*> 0,01 мг/куб. м; 0,1 мкг/смыв - пределы обнаружения при отборе 25 куб. дм воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 кв. см) соответственно;

"содержание изоксафлютола в пробе воздуха рабочей зоны - менее 0,01 мг/куб. м; смыва - менее 0,2 мкг/смыв" <\*>.

-----

<\*> 0,01 мг/куб. м; 0,2 мкг/смыв - пределы обнаружения при отборе 25 куб. дм воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 кв. см) 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".

### ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ, НОРМАТИВОВ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ, ПОВТОРЯЕМОСТИ, ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, мг/куб. м, мкг/смыв	Характеристика погрешности, +/- дельта, %, P = 0,95	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/куб. м, мкг/смыв (P = 0,95, m = 2)	Стандартное отклонение повторности, сигма, мг/куб. м, мкг/смыв	Предел повторности, r, мг/куб. м, мкг/смыв	Предел воспроизводимости, R, мг/куб. м, мкг/смыв (P = 0,95, m = 2)
Воздух рабочей зоны						
Тиенкарбазон-метил	0,01 - 0,2 мг/куб. м	19	0,21 x X	0,039 x X	0,11 x X	0,13 x X
Ципросульфамид	0,01 - 0,2 мг/куб. м	16	0,21 x X	0,034 x X	0,10 x X	0,12 x X
Изоксафлютол	0,01 - 0,1 мг/куб. м	17	0,21 x X	0,033 x X	0,09 x X	0,11 x X
Смывы с кожных покровов						
Тиенкарбазон-метил	0,1 - 1,0 мкг/смыв	19	0,19 x X	0,040 x X	0,11 x X	0,13 x X
Ципросульфамид	0,1 - 1,0 мкг/смыв	16	0,16 x X	0,038 x X	0,11 x X	0,13 x X
Изоксафлютол	0,2 - 2,0 мкг/смыв	19	0,19 x X	0,041 x X	0,11 x X	0,13 x X

X - массовая концентрация анализируемого компонента в пробе;

X - среднее значение (мг/куб. м, мкг/смыв).

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

13.2. Плановый внутрिलाбораторный 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 должна соответствовать 50 - д

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:

$$|X' - X - X| \leq K. \quad (2)$$

д

Воздух рабочей зоны:  $K = 0,21 \times \bar{X}$ .

Смывы с кожи:  $K = 0,19 \times \bar{X}$  - тиенкарбазон-метил;

$K = 0,16 \times X$  - ципросульфамид;

$K = 0,19 \times X$  - изоксафлютол.

$$\bar{X} = 1/2 (X + X' - X),$$

д

где:

X, X' - результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой соответственно (мг/куб. м, мкг/смыв);

X - величина добавки (мг/куб. м, мкг/смыв);

д

K - норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/куб. м, 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):

$$|X_1 - X_2| \leq R. \quad (3)$$

Воздух рабочей зоны:  $R = 0,13 \times \bar{X}$  - тиенкарбазон-метил;

$R = 0,12 \times X$  - ципросульфамид;

$R = 0,11 \times \bar{X}$  - изоксафлютол.

Смывы с кожи:  $R = 0,13 \times X$  - тиенкарбазон-метил;

$R = 0,13 \times X$  - ципросульфамид;

$R = 0,13 \times X$  - изоксафлютол.

$$\bar{X} = 1/2 (X_1 + X_2),$$

где:

$X_1, X_2$  - результаты измерений в двух разных лабораториях (мг/куб. м, мкг/смыв);

$R$  - предел воспроизводимости (табл.), мг/куб. м, 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

ФГУН "Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора".