

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Измерение концентраций оксасульфурона  
в воздухе рабочей зоны и смывах  
с кожных покровов операторов  
методом высокоэффективной  
жидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2391—08**

**Издание официальное**

**Москва • 2009**

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

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Измерение концентраций оксасульфурона  
в воздухе рабочей зоны и смывах  
с кожных покровов операторов методом  
высокоэффективной жидкостной  
хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2391-08**

ББК 51.21

И 37

**И 37 Измерение концентраций оксасульфурона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 14 с.**

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н.).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 2 июля 2008 г.

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

**ББК 51.21**

Формат 60x88/16

Печ. л. 1,0.

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору  
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека  
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Тиражировано отделом издательского обеспечения  
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора  
117105, Москва, Варшавское ш., 19а  
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009

© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

## УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы  
по надзору в сфере защиты прав  
потребителей и благополучия человека,  
Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

« 2 » июля 2008 г.

Дата введения: 5 сентября 2008 г.

## 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

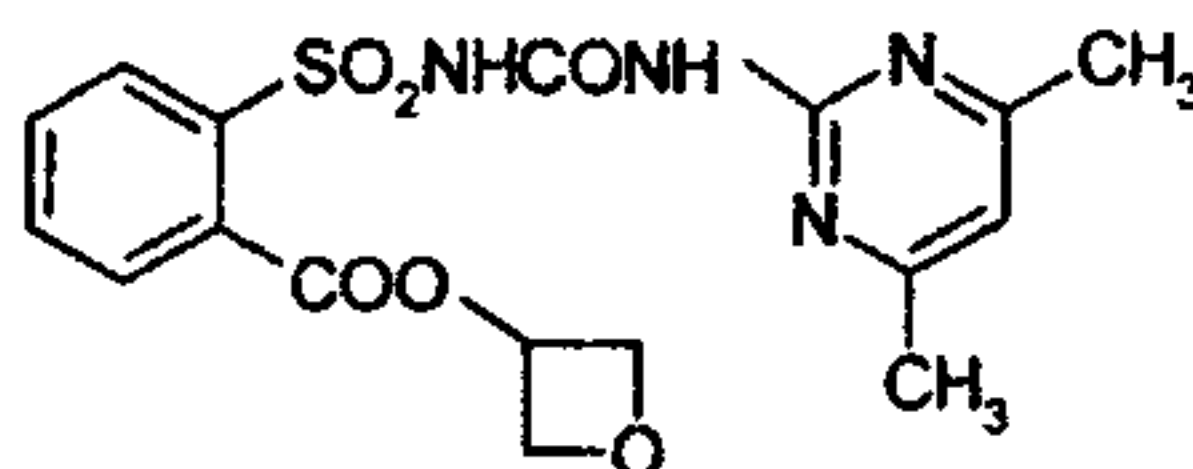
**Измерение концентраций оксасульфурона в воздухе рабочей зоны  
и смывах с кожных покровов операторов методом  
высокоэффективной жидкостной хроматографии**

## Методические указания

## МУК 4.1.2391 -08

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации оксасульфурона в диапазонах соответственно 0,1 – 1,0 мг/м<sup>3</sup>; 0,1 – 1,0 мкг/смыв.

2-[(4,6-Диметилпиримидин-2-ил)карбамоилсульфамоил]бензойная кислота. оксетан-3-иловый эфир (IUPAC)



C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S  
Мол. масса 406,4

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 158<sup>0</sup>С (с разложением). Давление паров при 25<sup>0</sup>С – менее 2\*10<sup>-3</sup> мПа. Растворимость в органических растворителях при 25<sup>0</sup>С (в г/дм<sup>3</sup>): аце-



МУК 4.1.2391-08

тон – 9,3; дихлорметан – 6,9; этилацетат – 2,3; метанол – 1,5; толуол – 0,32; н-октанол – 0,099; н-гексан – 0.0022. Растворимость в воде 52 ppm (pH 5.1, 25 °C); в буфере, 63 (pH 5.0), 1700 (pH 6.8), 19 000 (pH 7.8) мг/дм<sup>3</sup> (15 °C). Коэффициент распределения н-октанол/вода: 0.75 (pH 5), -0.81 (pH 7), -2.2 (pH 8.9). pKa 5,1.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс и мышей – более 5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс – более 2000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC<sub>50</sub>) для крыс – более 5080 мг/м<sup>3</sup> (4 часа).

*Область применения препарата*

Оксасульфурон рекомендуется в качестве селективного послевсходового гербицида на посевах сои для подавления роста широкого спектра двудольных и некоторых злаковых сорняков.

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

## **1. Погрешность измерений**

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

## **2. Метод измерений**

Измерения концентраций оксасульфурона выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование оксасульфурона из воздуха осуществляют на бумажный фильтр “синяя лента”, экстракцию с фильтров проводят этиловым спиртом. Смыв с кожных покровов также проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 90,0%, с поверхности кожи – 87,9%.

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

#### 3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Perkin Elmer, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные 2-100-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пробоотборное устройство ПУ-4Э исп. I (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург)	Номер в Государственном реестре средств измерений 14531-03
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 <sup>o</sup> С, пределы измерения 0 - 55 <sup>o</sup> С	ТУ 215-73Е
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10, 250, 500 и 1000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

#### 3.2. Реактивы

Оксасульфурон, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,5% (фирмы «Сингента»)	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326-76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над КМпО <sub>4</sub>	ГОСТ 6709
Кислота орто-фосфорная, хч, 85%	ГОСТ 6552
Этиловый спирт (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

#### 3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АБУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336

## МУК 4.1.2391-08

Груша резиновая	
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Vuchi, Швейцария	
Стаканы химические низкие с носиком, вместимостью 150 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 см <sup>3</sup> с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 2,0 мм, содержащая Spherisorb® S5 ODS 2, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50 – 100 мм <sup>3</sup>	

Допускается применение хроматографических колонок и 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, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда - по ГОСТ 12.0.004.



## **5. Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе.

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  $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности не более 80%.
- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## **7. Подготовка к выполнению измерений**

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетонитрила (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

### **7.1. Очистка ацетонитрила**

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

### **7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ**

В мерную колбу вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  помещают  $650 \text{ см}^3$  бидистиллированной или деионизованной воды,  $1 \text{ см}^3$  орто-фосфорной ки-



слоты, 350 см<sup>3</sup> ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

### **7.3. Кондиционирование хроматографической колонки**

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

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

**7.4.1. Исходный раствор оксасульфурона для градуировки (концентрация 100 мкг/см<sup>3</sup>).** В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 0,0100 г оксасульфурона, добавляют 50-70 см<sup>3</sup> ацетонитрила, перемешивают, 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.

**7.4.2. Раствор № 1 оксасульфурона для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см<sup>3</sup>).** В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> исходного раствора оксасульфурона с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.1.), 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».

**7.4.3. Рабочие растворы № 2 – 5 оксасульфурона для градуировки (концентрация 0,05 – 0,5 мкг/см<sup>3</sup>).** В 4 мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора №1 с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.2.), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2., тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией оксасульфурона 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 мкг/см<sup>3</sup>, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 3-х дней.

### **7.5. Установление градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (относительные единицы) от концентрации оксасульфурона в растворе ( $\text{мкг/см}^3$ ), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 - 5.

В инжектор хроматографа вводят по  $20 \text{ мм}^3$  каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующего вещества.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х растворов для градуировки различной концентрации. Если значения площадей отличаются более чем на 6% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

#### **7.5.1. Условия хроматографирования**

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостный хроматограф «Perkin Elmer» (США) с ультрафиолетовым детектором

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 2,0 мм, содержащая Spherisorb® S5 ODS 2, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил-вода-орто-фосфорная кислота (35:65:0.1, по объему)

Скорость потока элюента:  $0,3 \text{ см}^3/\text{мин}$

Рабочая длина волны: 240 нм

Объем вводимой пробы:  $20 \text{ мм}^3$

Ориентировочное время выхода оксасульфурона: 7,1 – 7,4 мин

Линейный диапазон детектирования: 1 – 10 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  $25\text{-}30 \text{ см}^3$ , сушат с по-

мощью 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**

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10x10 см, последовательно обрабатывают их 5%-ным раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-хкратно 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 проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны". Воздух с объемным расходом 1 – 4 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации оксасульфурона на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 0,5 дм<sup>3</sup> воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4-6<sup>0</sup>С - 7 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, спина, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

До работы выбирают участок кожи, обрабатывают его с целью удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 см<sup>2</sup>). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв проводят способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 см<sup>3</sup> в стеклянную емкость с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с



помощью пинцета (индивидуально) обмывают кожный покров сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в морозильной камере при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$  - 30 дней.

## 10. Выполнение измерений

### 10.1. Воздушная среда

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью  $150\text{ см}^3$ , заливают  $20\text{ см}^3$  этилового спирта, помещают на встряхиватель на 20 минут. Растворитель сливают, фильтр обрабатывают новыми порциями этилового спирта объемом  $10\text{ см}^3$  еще дважды, выдерживая на встряхивателе по 10 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше  $40^{\circ}\text{C}$  почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в  $5\text{ см}^3$  подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2.) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

### 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  $10\text{ см}^3$ , предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше  $40^{\circ}\text{C}$  почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в  $2\text{ см}^3$  подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2.) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью гра-



дуировочного графика определяют концентрацию оксасульфурона в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,5 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют подвижной фазой.

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостых (контрольных) проб - экстрактов неэкспонированного фильтра и салфетки.

## 11. Обработка результатов анализа

### 11.1. Воздушная среда

Массовую концентрацию оксасульфурона в пробе воздуха  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W / V_t, \text{ где}$$

$C$  - концентрация оксасульфурона в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см<sup>3</sup>;

$W$  - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$V_t$  - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20° С), дм<sup>3</sup>.

$$V_t = 0,386 * P * ut / (273 + T),$$

где  $T$  - температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.С,

$P$  - атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

$u$  - расход воздуха при отборе пробы, дм<sup>3</sup>/мин,

$t$  - длительность отбора пробы, мин.

За результат анализа ( $\bar{X}$ ) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$  ( $\bar{X} = (X_1 + X_2) / 2$ ), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости ( $d$ ):

$$\begin{aligned} |X_1 - X_2| &\leq d. \\ d &= d_{\text{отн.}} * \bar{X} / 100, \text{ мг/м}^3 \end{aligned}$$

где  $d$  - норматив оперативного контроля сходимости, мг/м<sup>3</sup>;

$d_{\text{отн.}}$  - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 12%).

### 11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию оксасульфурона в пробе смыва  $X$ , мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W, \text{ где}$$

$C$  - концентрация оксасульфурона в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см<sup>3</sup>;

$W$  - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

Примечание: Идентификация и расчет концентрации оксасульфурона 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/м<sup>3</sup> или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см<sup>2</sup>), характеристика погрешности  $\delta$ , % ( $\pm 25\%$ ),  $P = 0,95$  или

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

где  $\Delta$  - абсолютная погрешность.

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3 \text{ (мкг/смыв)}$$

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

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

*«содержание оксасульфурона в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м<sup>3</sup>; смыва – менее 0,1 мкг/смыв»\**

МУК 4.1.2391-08

*\* - 0,1 мг/м<sup>3</sup>; 0,1 мкг/смыв - пределы обнаружения при отборе 2,5 дм<sup>3</sup> воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, см<sup>2</sup>), соответственно.*

### **13. Контроль погрешности измерений**

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725–1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».