

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ  
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ  
В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ,  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ  
И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1941—4.1.1954—05

Издание официальное

ББК 51.21

О37

О37 **Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—140 с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16

Печ. л. 8.75

Тираж 100 экз.

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

УТВЕРЖДАЮ

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

Г.Г. Онищенко

18 июля 2005 г.

МУК 4.1.1912-04

Дата введения: 18.04.05

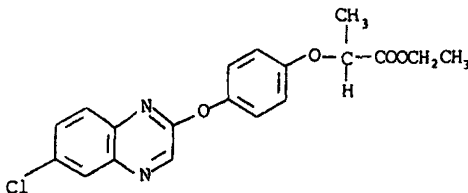
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций хизалофоп-П-этила в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации хизалофоп-П-этила в диапазоне 0,004 – 0,04 мг/м<sup>3</sup>.

Хизалофоп-П-этил - действующее вещество препарата МИУРА, КЭ, (125 г/л) производитель ЗАО Фирма «Август».

(R)-2-[4-(6-хлорхиноксалин-2-илокси)фенокси] пропионовой кислоты этиловый эфир (IUPAC)



C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Мол. масса 372.8

Бесцветное или светло-бежевое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 76,1-77,1<sup>0</sup>С. Давление паров при 20<sup>0</sup>С: 1,1x10<sup>-4</sup> мПа. Растворимость в органических растворителях (г/дм<sup>3</sup>): ацетон, этилацетат, ксилол – более 250; 1,2-дихлорэтан – более 1000 (при 22-23<sup>0</sup>С); метанол – 34,87; н-гептан – 7,17 (при 20<sup>0</sup>С). Растворимость в воде при 20<sup>0</sup>С – 0,61 мг/дм<sup>3</sup>.

Хизалофоп-П-этил стабилен в водной нейтральной и кислой средах, не стабилен в щелочной среде: DT50 - менее 1 суток (рН 9), устойчив к нагреванию, а также в органических растворителях.

Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс - 1182-1210 мг/кг; для мышей 1753-1805.

*Область применения препарата*

МИУРА, КЭ - послевсходовый гербицид для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми сорными растениями.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) хизалофоп-П-этила в атмосферном воздухе - 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

### 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью ( $\delta$ ), не превышающей  $\pm 25\%$ , при доверительной вероятности 0,95.

### 2. Метод измерения

Измерения концентраций хизалофоп-П-этила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование хизалофоп-П-этила из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента", экстракцию с фильтра проводят этанолом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы - 1нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

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

#### 3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США) с переменной длиной волны (фирмы Waters, реестре средств измерений США)

Весы аналитические ВЛА-200

Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02  
ГОСТ 24104

Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1°С, пределы измерения 0 - 55°С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
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
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 500 и 1000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### 3.2. Реактивы

Хизалофоп-П-этил с содержанием действующего вещества не менее 98,3% (ВНИИХСЗР, Россия)	
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над КМnO <sub>4</sub>	или ГОСТ 6709
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326-76
Спирт этиловый ректифицированный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

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

### 3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 10394
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ТУ 25-11-917-74  
ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi,  
Швейцария

Стаканы химические, вместимостью 100 см<sup>3</sup> ГОСТ 25336

Стекловата

Стекланные палочки

Набор для фильтрации растворителей через мембрану

Установка для перегонки растворителей

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм,  
внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry®  
С18, 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 работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1005.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

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

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

#### **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.

*Ma*

## 7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетонитрила (при необходимости), подготовку подвижной фазы для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### 7.1. Очистка ацетонитрила

#### 7.1.2. 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 см<sup>3</sup> помещают 300 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, добавляют 700 см<sup>3</sup> ацетонитрила, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

### 7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2.) при скорости подачи растворителя 1 см<sup>3</sup>/мин до установления стабильной базовой линии.

### 7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. *Исходный раствор хизалофоп-П-этила для градуировки (концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>)* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,1 г хизалофоп-П-этила доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

#### 7.4.2. *Раствор № 1 хизалофоп-П-этила для градуировки (концентрация 10 мкг/см<sup>3</sup>)*

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> исходного стандартного раствора хизалофоп-П-этила с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

**7.4.3. Рабочие растворы № 2–4 хизалофоп-П-этила 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, 2,5 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного 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 хизалофоп-П-этила 0,05, 0,1, 0,25 и 0,5 мкг/см<sup>3</sup>, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 3-х суток.

### **7.5. Отбор проб**

Отбор проб атмосферного воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02-81 "ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест". Воздух со скоростью 2 - 5 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации хизалофоп-П-этила на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 12,5 дм<sup>3</sup> воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4 °С - 5 дней.

### **7.6. Установление градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации хизалофоп-П-этила в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2 - 5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика хизалофоп-П-этила.

#### **7.6.1. Условия хроматографирования**

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США)

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

Температура колонки: комнатная



Подвижная фаза: ацетонитрил – вода (7:3, по объему)

Скорость потока элюента: 1 см<sup>3</sup>/мин

Рабочая длина волны: 236 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 мм<sup>3</sup>

Ориентировочное время выхода хизалофоп-П-этила: 8,5 – 8,8 мин

Линейный диапазон детектирования: 1 - 10 нг

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор хизалофоп-П-этила с концентрацией 0,5 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют подвижной фазой (п. 7.2).

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х стандартных растворов различной концентрации. Если значения площади отличаются более, чем на 5 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие градуировочные растворы.

## 8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, заливают 10 см<sup>3</sup> этанола, оставляют на 4 - 5 минут, периодически перемешивая. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 10 см<sup>3</sup>.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35<sup>0</sup>С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 2-х см<sup>3</sup> подвижной фазы (п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию хизалофоп-П-этила в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта незэкспонированного фильтра.

## 9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию хизалофоп-П-этила в пробе воздуха рабочей зоны (X, мг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_0, \text{ где}$$

C - концентрация хизалофоп-П-этила 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<sub>0</sub> - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0°C), дм<sup>3</sup>.

$$V_0 = 0,357 \cdot P \cdot u / (273 + T),$$

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.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации хизалофоп-П-этила в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

## 10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ( $\bar{X}$ ) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> ( $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$ ), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):  $|X_1 - X_2| \leq d$ .

$$d = d_{\text{отн.}} \cdot \bar{X}/100, \text{ мг/м}^3,$$

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

d<sub>отн.</sub> - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10%).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа  $\bar{X}$  (мг/м<sup>3</sup>), характеристика погрешности δ, %, P = 0,95 или

$\bar{X} \pm \Delta$  мг/м<sup>3</sup>, P = 0,95, где

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

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

116

## **11. 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».

## **12. Разработчики**

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.);