

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. Опищенко

18 Января 2005

МУК 4.1.1610-05

Дата введения: 18.04.05

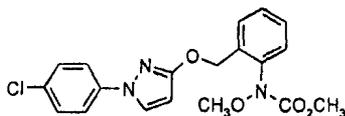
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций пиракlostробина в воздухе рабочей зоны методом высокoэффективной жидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод высокoэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации пиракlostробина в диапазоне 0,05 - 1 мг/м<sup>3</sup>.

Пиракlostробин - действующее вещество препарата КАБРИО ТОП, ВДГ, 600 г/кг, фирма производитель БАСФ АГ, Германия.

Метил N-{2-[1-(4-хлорфенил)-1H-пиразол-3-илоксиметил]фенил}(N-метокси)карбамат (IUPAC)



C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
Мол. масса 387,8

Бесцветное или светло-бежевое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 63,7-65,2<sup>0</sup>С. Давление паров при 20<sup>0</sup>С: 2,6х10<sup>-5</sup> мПа. Растворимость в органических растворителях при 20<sup>0</sup>С (г/дм<sup>3</sup>): ацетон – более 200, ацетонитрил – более 980; изопропанол – 40; метанол – 140. Растворимость в воде при 20<sup>0</sup>С – 1,9 мг/дм<sup>3</sup>.

Пиракlostробин стабилен в водной среде при pH 5 – 7 более 30-ти дней, подвержен в воде фотолитизу: DT50 - менее 2-х часов. В почве период полураспада составляет 2 - 37- дней.

**Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.**

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс > 2000 мг/кг.

*Область применения препарата*

Пиракlostробин – фунгицид из группы стробилуринов контактного и глубинного действия с длительным защитным эффектом. Высокоэффективен против возбудителей ложной и мучнистой настоящей росы. Рекомендуется для борьбы с фитопатогенными грибами на зерновых, овощных и плодовых культурах.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) пиракlostробина в воздухе рабочей зоны - 1,0 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 пиракlostробина выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование пиракlostробина из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента", экстракцию с фильтра проводят ацетоном.

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 Perkin-Elmer, США)

Весы аналитические ВЛА-200

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 <sup>o</sup> С. пределы измерения 0 - 55 <sup>o</sup> 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 и 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### 3.2. Реактивы

Пираклостробин с содержанием действующего вещества не менее 99,9% (БАСФ, Германия)	
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над КМпО <sub>4</sub>	ГОСТ 6709
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61-75
Ацетон	ГОСТ 2603
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326-76

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

Стеклянные палочки

Набор для фильтрации растворителей через мембрану

Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см,  
внутренним диаметром 4 мм, содержащая Кромасил 100 С  
18, зернением 7мкм

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.

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

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

### **7.1. Очистка растворителей**

#### **7.1.1. Очистка ацетона**

Ацетон перегоняют над перманганатом калия и поташом (на 1 дм<sup>3</sup> ацетона 10 г КМnO<sub>4</sub> и 2 г K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

#### **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 270 см<sup>3</sup> воды, 1 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, добавляют 730 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 пиракlostробина для градуировки (концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>)**  
В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,1 г пиракlostробина, 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 раствора.

**7.4.2. Раствор № 1 пиракlostробина 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 раствора

пираклостробина с концентрацией  $1 \text{ мг/см}^3$  (п. 7.4.1.), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

*7.4.3. Рабочие растворы № 2-6 пираклостробина для градуировки (концентрация 0.05 - 1.0 мкг/см<sup>3</sup>)* В 5 мерных колб вместимостью  $100 \text{ см}^3$  помещают по 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 и  $10.0 \text{ см}^3$  раствора №1 с концентрацией  $10 \text{ мкг/см}^3$  (п. 7.4.2.), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 6 с концентрацией пираклостробина 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 и  $1.0 \text{ мкг/см}^3$ , соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10-ти суток.

### **7.5. Отбор проб**

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны".

В течение 15 минут последовательно отбирают 3 пробы, для чего воздух аспирируют в течение 5 минут с объемным расходом  $1-5 \text{ дм}^3/\text{мин}$  через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации пираклостробина на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать  $1 \text{ дм}^3$  воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при  $+4^\circ\text{C}$  - 7 дней.

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

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (отн. единицы) от концентрации пираклостробина в растворе ( $\text{мкг/см}^3$ ), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5-ти растворам для градуировки №№ 2 - 6.

В инжектор хроматографа вводят по  $20 \text{ мм}^3$  каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика пираклостробина.

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

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США)

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Кромасил 100 С 18, зернением  $7 \text{ мкм}$ .

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил – вода – уксусная кислота (73:27:0,1, по объему)

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

Рабочая длина волны: 276 нм

Чувствительность: 0,02 ед. абсорбции на шкалу

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

Ориентировочное время выхода пика: 6,0 – 6,33 мин

Линейный диапазон детектирования: 1 - 20 нг

Образцы, дающие пики большие, чем стандартный раствор пиракlostробина с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют ацетонитрилом.

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 стандартные растворы.

#### 8. Выполнение измерений

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

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

#### 9. Обработка результатов измерений

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

*JB*

$$X = C \cdot W/V_{20} \text{ , где}$$

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

$$V_{20} = 0,386 \cdot P \cdot t / (273 + T),$$

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 пираклостробина 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  $X_1$  и  $X_2$  ( $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$ ), 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  $\delta$ , %, 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.

### **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. Мыгищи Московской обл.);