

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Определение остаточных количеств пестицидов  
в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье  
и объектах окружающей среды**

Сборник методических указаний  
МУК 4.1.1802—4.1.1820—03;  
4.1.1822—4.1.1826—03

Выпуск 5

Издание официальное



Растворимость в воде при 20 °С (г/л): при рН 3 - > 200; при рН 7 - 0,470 (изомер 1) и 0,340 (изомер 2); при рН 9 - 0,014 (изомер 1) и 0,010 (изомер 2).

Коэффициент распределения в системе н-октанол - вода  $K_{ow}$   $IgP = 2,79$  (изомер 1) и 2,92 (изомер 2).

Спироксамин не разлагается в течение 30 дней при 25°С в водных растворах с диапазоном рН от 5 до 9. Период полураспада изомера 1 и изомера 2 в водных растворах с рН 2,1 при 37°С 6,1 и 15,4 ч, соответственно. Изомер 1 разрушается при повышенных температурах. Изомер 2 термостабилен.

Значения рК составляют 6,9 как для изомера 1, так и для изомера 2.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль + пары.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность ( $LD_{50}$ ) для крыс: ~595 мг/кг (самцы), > 560 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность ( $LD_{50}$ ) для крыс > 1600 мг/кг (самцы), ~ 1068 мг/кг (самки), острая ингаляционная токсичность ( $LK_{50}$ ) для крыс ~ 2772 мг/м<sup>3</sup> (самцы), ~ 1982 мг/м<sup>3</sup> (самки).

*Область применения препарата*

Фалькон, КЭ - комбинированный фунгицид широкого спектра действия на посевах зерновых культур и виноградниках, содержит спироксамина 250 мг/л + тебуконазола 167 г/л + триадименола 43 г/л.

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

### 1. Погрешность измерений

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

### 2. Метод измерения

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

Концентрирование спироксамина из воздуха осуществляют на фильтры из пенополиуретана, экстракцию с фильтра проводят этилацетатом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 3 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

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

#### 3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по азоту в азобензоле $5 \times 10^{-13}$ г/с.	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Микрошприц типа МШ-10М, вместимостью 10 мм <sup>3</sup>	ТУ 2.833.105
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>0</sup> С, пределы измерения 0 - 55 <sup>0</sup> С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

#### 3.2. Реактивы

Спироксамин с содержанием действующего вещества 97,3% (Байер, Германия)	
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375-78
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), ч	ГОСТ 22300

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

#### 3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 10394
Колонка капиллярная НР-50, длиной 30 м, внутренним	

диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пенополиуретан ППУ	ТУ 2254-153-04691277-95
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737

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 12.1.005.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового 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 газовом 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## 7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят очистку гексана и этилацетата (при необходимости), приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### 7.1. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

### 7.2. Очистка n-гексана

Растворитель промывают порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

### 7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. *Исходный раствор спироксамина для градуировки (концентрация 100 мг/см<sup>3</sup>)* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,01 г спироксамина, доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев.

Растворы № 1-4 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.3.2. *Рабочие растворы № 1-4 спироксамина для градуировки (концентрация 3,0 – 20 мкг/см<sup>3</sup>)* В 4 мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают по 1,5, 3,0, 5,0 и 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.3.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1 - 4 с концентрацией спироксамина 3,0, 6,0, 10,0 и 20,0 мкг/см<sup>3</sup>, соответственно, что соответствует концентрации изомера № 1 и изомера № 2 спироксамина по 1,5; 3,0; 5,0 и 10,0 мкг/см<sup>3</sup>.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 7-ми дней.

### 7.4. Приготовление фильтров из пенополиуретана для обора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2 – 2,5 мм, диаметром 48-50 мм, соответствующим внутреннему диаметру фильтродержателя. Фильтр 3 раза промывают этилацетатом порциями по 25-30 см<sup>3</sup> на воронке Бюхнера, сушат с помощью

разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре.

### **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 4-6  $\text{дм}^3/\text{мин}$  через фильтр из пенополиуретана, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации спироксамина на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 20  $\text{дм}^3$  воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при  $+4^\circ\text{C}$  - 10 дней.

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

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площадей пиков (отн. единицы) от концентрации изомеров № 1 и № 2 спироксамина в растворе ( $\text{мкг}/\text{см}^3$ ), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 1 - 4.

В испаритель хроматографа вводят по 1  $\text{мм}^3$  каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков изомеров № 1 и № 2 спироксамина.

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

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Колонка капиллярная НР-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25  $\mu\text{м}$

Температура детектора:  $350^\circ\text{C}$

испарителя:  $260^\circ\text{C}$

Программированный нагрев колонки:  $240^\circ\text{C}$  (4 мин), от  $240$  до  $270^\circ\text{C}$  со скоростью 10 град./мин,  $270^\circ\text{C}$  (2 мин).

Скорость воздуха 200  $\text{см}^3/\text{мин}$ ; водорода 11,2  $\text{см}^3/\text{мин}$ ; газа 3 (азот) 30  $\text{см}^3/\text{мин}$

Скорость газа 1 (азот): 35 см/сек, давление 164,39 кПа, поток 1,8062 см<sup>3</sup>/мин,  
деление потока 1 : 5,536, сброс 10 см<sup>3</sup>/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм<sup>3</sup>

Ориентировочное время выхода изомера №1 спироксамина: 2 мин 46 сек;

изомера № 2 спироксамина: 2 мин 57 сек

Линейный диапазон детектирования: 1,5 - 10 нг (по каждому из изомеров)

Образцы, дающие пики, большие, чем стандартный раствор спироксамина с концентрацией 20 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют гексаном.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х стандартных растворов различной концентрации. Если значения площади отличаются более, чем на 7 % 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> этилацетата, помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этилацетатаа объемом 10 см<sup>3</sup>.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45<sup>0</sup>С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> гексана и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков изомера № 1 и изомера № 2, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию изомеров спироксамина в хроматографируемом растворе.

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

#### 9. Обработка результатов измерений

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

$$X = (C_1 + C_2) * W/V_{20}, \text{ где}$$



$C_1$  и  $C_2$  - концентрация изомеров № 1 и № 2 спироксамина (соответственно) 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>;

$V_{20}$  - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным (давление 760 мм рт.ст., температура 20° С) условиям

$$V_{20} = 0,386 * P * ut / (273 + T),$$

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.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации спироксамина 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 ( $d$ ):  $|X_1 - X_2| \leq d$ .

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

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

$d_{\text{отн.}}$  - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15%).

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 рекомендациями МИ 2335-95. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

### **12. Разработчики**

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