

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

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

**Сборник методических указаний**

**Выпуск 2**

**Часть 8**

**МУК 4.1.1240—4.1.1243—03**

**Издание официальное**

**Минздрав России  
Москва • 2005**

## УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации,  
Первый заместитель Министра здраво-  
охранения Российской Федерации  
Г. Г. Онищенко

16 марта 2003 г.

Дата введения: 1 июля 2003 г.

## 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

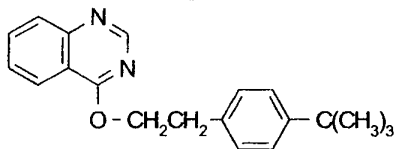
**Измерение концентраций феназахина в воздухе  
рабочей зоны методом высокоэффективной  
жидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.1241—03**

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны массовой концентрации феназахина в диапазоне 0,05—0,5 мг/м<sup>3</sup>.

Феназахин – действующее вещество препарата АНТИКЛЕЩ, СК (200 г/л), фирма-производитель ТПК Техноэкспорт, Россия.

4-[2-(4-трет-бутилфенил)этокси]хиназолин (IUPAC)



Эмпирическая формула: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O.

Молекулярная масса: 306,4.

Белое кристаллическое вещество без запаха, либо с легким органическим запахом. Температура плавления 77,5—80 °С. Давление паров при 25 °С: 3,4 × 10<sup>-3</sup> мПа. Растворимость в органических растворителях при 25 °С (г/дм<sup>3</sup>): хлороформ – более 500, толуол – 500, ацетон – 400, метанол, изопропанол – 50, ацетонитрил, гексан – 33. Растворимость в воде при 20 °С – 0,22 мг/дм<sup>3</sup>. Коэффициент распределения н-октанол – вода: K<sub>ow</sub> logP = 5,51. Стабильность в водных растворах при действии солнечного света (DT<sub>50</sub>) – 15 дней (pH 7, 25 °С).

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны — аэрозоль.

*Область применения препарата.* Феназахин рекомендуется к применению в качестве акарицида против паутинных и галлообразующих клещей на яблоне, груше и винограде в личных подсобных хозяйствах.

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

## 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью ( $\delta$ ), не превышающей  $\pm 15,1\%$ , при доверительной вероятности 0,95.

## 2. Метод измерения

Измерения концентраций феназахина выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование феназахина из воздуха осуществляют на бумажные фильтры «синяя лента», экстракцию с фильтра проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы — 1—2,5 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы, а также пестициды, применяемые при выращивании яблони, груши, винограда.

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

### 3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф Perkin-Elmer (США) с ультрафиолетовым детектором	№ Госреестра 15945—97
Жидкостной хроматограф Милихром (Россия) с ультрафиолетовым детектором	ТУ 25-7405.0009—89
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 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215—73Е
Мерные колбы, вместимостью 50 и 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### 3.2. Реактивы

Феназахин с содержанием действующего вещества 99,3 % (Дау Агросайнс, Швейцария)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода бидистиллированная или деионизированная	ГОСТ 6709—72
н-гексан, ч	ТУ 6-09-3375—78
Метиловый спирт, хч	ГОСТ 6995—77
Изопропиловый спирт (пропанол-2), хч	ТУ 6-09-402—75

### 3.3. Вспомогательные устройства

Воронки химические, конусные, диаметром 34—40 мм	ГОСТ 25336—82Е
Колбы грушевидные со шлифом, вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 10394—72
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917—76
Холодильник водяной, обратный	ГОСТ 9737—70
Хроматографическая колонка стальная, длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм (фирма HICHROM)	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Силасорб 600, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа, вместимостью 50 мм <sup>3</sup>	
Установка для перегонки растворителей	
Груша резиновая	
Стеклянные палочки	

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 ГОСТ 12.1005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 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 ( $20 \pm 5$ ) °С 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 ацетонитрила, н-гексана, подготовку подвижных фаз для ВЭЖХ, приготовление растворов, кондиционирование хроматографических колонок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### **7.1. Очистка ацетонитрила**

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

### **7.2. Очистка н-гексана**

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

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

#### **7.3.1. Подвижная фаза № 1**

В мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> помещают 850 см<sup>3</sup> ацетонитрила, добавляют 150 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

### 7.3.2. Подвижная фаза № 2

В мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> помещают 900 см<sup>3</sup> метанола, добавляют 100 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

### 7.3.3. Подвижная фаза № 3

В мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> помещают 970 см<sup>3</sup> н-гексана, добавляют 30 см<sup>3</sup> изопропилового спирта, перемешивают, фильтруют.

## 7.4. Приготовление градуировочных растворов

### 7.4.1. Серия А (измерение по п. 7.7.1.1)

7.4.1.1. *Исходный раствор феназахина в ацетонитриле для градуировки (концентрация 100 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,01 г феназахина, растворяют в 50—70 см<sup>3</sup> ацетонитрила, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в морозильной камере в течение месяца.

Рабочие градуировочные растворы феназахина готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного стандартного раствора.

7.4.1.2. *Раствор № 1 феназахина для градуировки (концентрация 10 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> исходного стандартного раствора феназахина с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.1.1), разбавляют ацетонитрилом до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.4.1.3. *Рабочие градуировочные растворы № 2—6 (концентрация 0,05—0,5 мкг/см<sup>3</sup>).* В 5 мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.1.2), доводят до метки подвижной фазой № 1 (измерение по п. 7.7.1.1.1) или подвижной фазой № 2 (измерение по п. 7.7.1.1.2), тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—6 с концентрацией феназахина 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 и 0,5 мкг/см<sup>3</sup>, соответственно. Растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

### 7.4.2. Серия Б (измерение по п. 7.7.1.2)

7.4.2.1. *Исходный раствор феназахина в гексане для градуировки (концентрация 100 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,01 г феназахина, растворяют в 50—70 см<sup>3</sup> гексана, доводят до метки этим же растворителем, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.4.2.2. *Рабочие градуировочные растворы №№ 7—11 (концентрация 0,5—5,0 мкг/см<sup>3</sup>).* В 5 мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 5,0 см<sup>3</sup> исходного стандартного раствора феназахина в

гексане с концентрацией  $100 \text{ мкг/см}^3$ , доводят до метки подвижной фазой № 3, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 7—11 с концентрацией феназахина 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и  $5,0 \text{ мкг/см}^3$ , соответственно. Рабочие стандартные растворы хранятся в холодильнике в течение 10 дней.

### **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».

Воздух со скоростью  $3—5 \text{ дм}^3/\text{мин}$  с помощью электроасpirатора протягивают через бумажный фильтр «синяя лента», закрепленный в фильтродержателе. Для измерения концентрации феназахина на уровне  $1/2$  ОБУВ воздуха рабочей зоны необходимо отобрать  $3,5 \text{ дм}^3$  воздуха.

Для измерения концентрации феназахина на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать  $90 \text{ дм}^3$  воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при  $4^\circ\text{C} - 10$  дней.

### **7.6. Кондиционирование хроматографических колонок**

Промывают колонку подвижной фазой (п. 7.2) в течение 30 мин при скорости подачи растворителя  $0,4$  или  $0,1 \text{ см}^3/\text{мин}$  до установления стабильной базовой линии.

### **7.7. Установление градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади или высоты пика (отн. единицы, мм) от концентрации феназахина в растворе ( $\text{мкг/см}^3$ ), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки: растворы №№ 2—6 или растворы №№ 7—11.

В инжектор хроматографа вводят по  $20 \text{ мм}^3$  градуировочного раствора №№ 2—6 или по  $5 \text{ мм}^3$  раствора №№ 7—11 и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений.

#### **7.7.1. Условия хроматографического анализа**

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

7.7.1.1. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Perkin-Elmer (США).

Колонка стальная длиной 25 см, внутренним диаметром 2,1 мм, содержащая Spherisorb S5 ODS 2, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная

Скорость потока элюента:  $0,4 \text{ см}^3/\text{мин}$

Рабочая длина волны: 263 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

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

7.7.1.1.1. Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (85 : 15, по объему)

Ориентировочное время выхода феназахина: 7,8—8,0 мин

7.7.1.1.2. Подвижная фаза: метанол–вода (90 : 10, по объему)

Ориентировочное время выхода феназахина: 7,8—8,0 мин

Линейный диапазон детектирования: 1—10 нг

7.7.1.2. *Альтернативные условия хроматографирования*

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором Мили-хром (Россия).

Колонка стальная длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм, содержащая Силасорб 600, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: н-гексан–изопропанол (97 : 3, по объему)

Скорость потока элюента: 100 мм<sup>3</sup>/мин

Рабочая длина волны: 220 нм

Чувствительность: 0,4 ед. абсорбции на шкалу

Скорость движения диаграммной ленты 300 мм/ч

Объем вводимой пробы: 5 мм<sup>3</sup>

Ориентировочный удерживаемый объем феназахина: 260 мм<sup>3</sup>

Линейный диапазон детектирования: 2,5—25 нг

Образцы, дающие пики большие чем рабочий градуировочный раствор с максимальной для используемых условий хроматографирования концентрацией, разбавляют соответствующей подвижной фазой.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х стандартных растворов различной концентрации. При получении результатов, которые отличаются более чем на 6 % 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, помещают на встряхиватель на 10 мин. 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 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> подвижной фазы № 1 (№ 2) или в



1,0 см<sup>3</sup> подвижной фазы № 3 и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.7.1.1.1 (7.7.1.1.2) или 7.7.1.2, соответственно.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь (высоту) пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию феназахина в хроматографируемом растворе.

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

## 9. Обработка результатов измерений

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

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

$C$  – концентрация феназахина 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, отобранного для анализа, приведенного к стандартным (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм<sup>3</sup>.

$$V_{20} = \frac{0,386 \cdot P \cdot ut}{273 + T}, \text{ где}$$

$T$  – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °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 феназахина 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 ( $d$ ):  $|X_1 - X_2| \leq d$ .

$$d = \frac{d_{\text{опн}} \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

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

$d_{\text{опн}}$  – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10 %).

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении норматива  $d$  выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

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., Волкова В. Н. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).