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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Сборник
МУК 4.1.2758—4.1.2767—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—163 с.

1. Методические указания разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора».

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 14.10.2010 № 2).

3. Введены впервые.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Измерение концентраций клодинафоп-пропаргила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2758—10 4

Измерение концентраций пропизохлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2759—10 18

Измерение концентраций мепикват хлорида в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2760—10 30

Определение остаточных количеств имидаклоприда в цитрусовых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2761—10 46

Измерение концентраций метрафенона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2762—10 62

Измерение концентраций мезосульфурон-метила, иодосульфурон-метил-натрия, дифлюфеникана и мефенпир-диэтила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2763—10 75

Определение метрибузина в биологических средах экспериментальных животных (почках, печени, головном мозге, семенниках, моче, кале) методом капиллярной газожидкостной хроматографи: МУК 4.1.2764—10 ... 95

Измерение концентраций диметоата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2765—10 111

Измерение концентраций тиенкарбазон-метила, ципросульфамида и изоксафлютола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2766—10 121

Измерение концентраций флуоксастробина, клотианидина, протиоконазола и тебуконазола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2767—10 139

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
17 ноября 2010 г.
Дата введения: 17 декабря 2010 г.

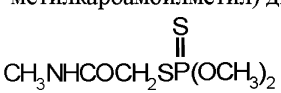
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций диметоата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2765—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации диметоата в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,0002—0,002 мг/м^3.

O,O-диметил- *S*-(*N*-метилкарбамоилметил) дитиофосфат



$C_5H_{12}NO_3PS_2$

Мол. масса 229,3

Бесцветные кристаллы. Температура плавления 49 °С. Давление паров 0,25 мПа (при 25 °С). Растворимость в воде 23,8 мг/л (25 °С, pH 7). Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Относительно стабилен в водной среде. При повышенных температурах разлагается, образуя *O,S*-диметиловый аналог.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 387 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 2 000 мг/кг.

Область применения

Диметоат применяется в качестве инсектоакарицида для двукратной обработки зерновых, зернобобовых культур, винограда, свеклы,

овощных, ягодных семечковых плодовых культур, люцерны, табака, махорки, конопли, люпина, лаванды.

ПДК в атмосферном воздухе – 0,0003 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

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

Концентрирование диметоата из воздушной среды осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана (ППУ), экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,02 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 97,44 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле $5 \cdot 10^{-13}$ гр/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206-08
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ ЗАО «ОПТЕК» г. Санкт-Петербург	Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 25.04-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Колбы мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см^3	ГОСТ 29227—91

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Диметоат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,0 % (абсолютное значение погрешности ± 0,6 % (НПК «Блок-1»)	ГСО 7406—97
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный	ГОСТ 10690—73
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 4622603—75
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные, диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—2003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Механическая (бытовая) ломтерезка	
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336—82
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР 301 Арктика	ТУ 2254-018-329-57768—2002
Пинцет медицинский	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	

Хроматографическая колонка капиллярная
VF-5ms, длиной 30 м, внутренним диаметром
0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Допускается применение 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе на 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—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, имеющего квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоившего данную методику и подтвердившего экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 12.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров «синяя лента» и ППУ, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор диметоата для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г диметоата, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С не более 3-х месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 для внесения (концентрация 2,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор № 1 с концентрацией диметоата 2,0 мкг/см^3, который используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

Хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 2 месяцев.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 диметоата для градуировки (концентрация 0,02—0,2 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора для внесения № 1 с концентрацией 2,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией диметоата 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/см^3.

Растворы № 2—5 хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 30 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации диметоата в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1.

Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 13 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором

Колонка капиллярная VF-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 260 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 140 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 230 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Скорость газа 1 (азот): 28,07 см^3/с, давление 60 кПа, поток 1,289 см^3/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 5,1

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода диметоата: 11,80—11,81 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующий внутреннему диаметру фильтродержателя. Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из пенополиуретана и бумаги последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном порциями 25—30 см^3, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

Для оценки квалификации растворителей применительно к задачам подготовки фильтров проводят контроль чистоты по процедуре пробоподготовки и измерения, изложенной в п. 7.1.

8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

Воздух с объемным расходом 5 дм^3/мин аспирируют через пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных фильтра «синяя лента» и фильтра ППУ, помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации диметоата на уровне предела обнаружения (0,0002 мг/м^3) для атмосферного воздуха необходимо отобрать 100 дм^3 воздуха; на уровне 0,8 ОБУВ (0,00024 мг/м^3) – 83,5 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °С – 14 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» и фильтр ППУ) переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 10 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 см^3 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию диметоата в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор 0,2 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более, чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Концентрацию диметоата в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$\tilde{O} = \frac{\tilde{N} \cdot W}{V_t}, \text{ где}$$

C – концентрация диметоата в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3.

$$V_t = \frac{R \cdot P \cdot ut}{273 + T}, \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

R – коэффициент, равный 0,357 для атмосферного воздуха.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

R – значение предела повторяемости (табл.), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{\tilde{O}}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % (табл.), $P = 0{,}95$ или

$$(\overline{\tilde{O}} \pm \Delta) \text{ мг/м}^3, P = 0{,}95, \text{ где}$$

$\overline{\tilde{O}}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3;

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл.), %.

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 диметоата в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0002 мг/м^3»**

** – 0,0002 мг/м^3 – предел обнаружения при отборе 100 дм^3 атмосферного воздуха.*

12. Контроль качества результатов измерений

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

Таблица

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Характеристика погрешности, $\pm\delta$, %, P = 0,95	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3 (P = 0,95, m = 2)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, мг/м^3	Предел повторяемости, r, мг/м^3	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3 (P = 0,95, m = 2)
Атмосферный воздух	0,0002—0,002 мг/м^3	19 %	$0{,}21 \cdot \overline{O}$	$0{,}040 \cdot \overline{O}$	$0{,}11 \cdot \overline{O}$	$0{,}14 \cdot \overline{O}$

X – массовая концентрация анализируемого компонента в пробе, $\overline{O}$ – среднее значение, мг/м^3.

12.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы атмосферного воздуха. Объем отобранной для контроля процедуры выполнения анализа пробы воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Экстракт с фильтров делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (величина добавки $X_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа ра-

бочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Решение об удовлетворительности процедуры анализа принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - X_д| \le K, \text{ где} \qquad (2),$$

$K = 0{,}21 \cdot \overline{O}$,

$$\overline{O} = 1/2(X + X' - X_д)$$

X, X' – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой, соответственно, мг/м^3;

$X_д$ – величина добавки, мг/м^3;

K – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/м^3.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

$R = 0{,}17 \cdot \overline{O}$;

$\overline{O} = 1/2(X_1 + X_2)$, где

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/м^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/м^3.

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

13. Разработчики

Юдина Т. В., Ларькина М. В., Рогачева С. К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru