Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

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

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2138—4.1.2151—06

Издание официальное

Москва, 2009

gost.e-ecolog.ru

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.—146с.

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-эпидемическому 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. 9,25

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

Содержание

1. Методические указания по измерению концентраций 2,4-Д в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2138-06.....4
2. Методические указания индоксакарба в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии МУК 4.1.2139-06.....14
3. Методические указания по определению остаточных количеств бромадиолона в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2140-06 23
4. Методические указания по измерению концентраций манкоцеба в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2141-06....34
5. Методические указания по измерению концентраций металаксила в воздухе рабочей зоны, смывах с кожных покровов операторов и атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2142-06.....45
6. Методические указания по измерению концентраций МЦПА в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2143-06.....56
7. Газохроматогрофическое определение 1-метоксипропан-2-ол ацетата в атмосферном воздухе. МУК 4.1. 2144-06.....65
8. Фотометрическое определение натрия перкарбоната в атмосферном воздухе. МУК 4.1. 2145-06.....77
9. Методические указания по газохроматографическому определению концентраций 1,1 диметилгидразина в почве. МУК 4.1. 2146-06.....85
10. Методические указания по измерению концентраций хлорсульфурона в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1. 2147-06.....94
11. Методические указания по измерению концентраций проквиназида в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1. 2148-06.....106
12. Методические указания по определению остаточных количеств пропаргита в воде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1. 2149-06.....114
13. Методические указания по измерению концентраций цимоксанила в воздухе рабочей зоны, смывах с кожных покровов операторов и в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1. 2150-06.....126
14. Методические указания по измерению концентраций метомила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2151-06.....138

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

Г.Г. Онищенко

« 4 » 2006 г.

Дата введения: « 1 » января 2007 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций хлорсульфурона в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа атмосферного воздуха методом газожидкостной хроматографии для определения в нём массовой концентрации хлорсульфурона в диапазоне 0,0005 – 0,1 мг/м^3.

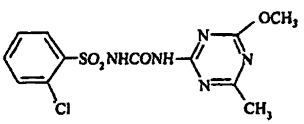
Хлорсульфурон– действующее вещество препаратов: дифезан, хардин, ленок, глин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 1-(2 хлорфенилсульфонил)-3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил) мочевина.

Фирма – производитель: «Янгсу» институт оф Экомонос, Китай.

Торговое название: дифезан, хардин, ленок, глин.

Структурная формула



Эмпирическая формула: $C_{12}H_{12}ClN_5O_4S$

Молекулярная масса: 357,8

В чистом виде хлорсульфурон – белое кристаллическое вещество без запаха с $T_{пл.}$ 174+178°С. Давление паров при 25°С 3 10^{-9} Па ($2{,}25 \cdot 10^{-11}$ мм рт. ст.)

Растворимость при 25°С, г/кг: в гексане – 6,5, ацетоне – 57, метиловом спирте – 14, дихлорэтане – 102, толуоле –3. Растворимость в воде при 25°С – 100-125 мг/л (pH 4,1), 300 мг/л (pH 5), 27,9 г/л (pH 7). Неустойчив в воде при pH<5,0 и в полярных растворителях – ацетоне, метиловом и этиловом спирте.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Относится к малотоксичным препаратам для человека и теплокровных животных. Для крыс LD_{50} > 5500 мг/кг. Не раздражает кожу и слизистую глаз Не проявляет тератогенного и мутагенного действия.

Область применения препарата

Хлорсульфурон – системный послевсходовый гербицид, до- и послевсходового действия. Эффективен в борьбе с двудольными сорняками в посевах зерновых культур и льна.

ПДК хлорсульфурона в атмосферном воздухе населённых мест 0,001 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Метод основан на отборе проб воздуха с концентрированием аэрозоля на двух параллельно работающих фильтрах «синяя лента», помещённых в фильтродержатели, экстракции анализируемого вещества с фильтров ацетоном, получении метилового производного хлорсульфурона при взаимодействии с диа-

зометаном и последующем газохроматографическим определением на хроматографе с детектором по «захвату электронов».

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,2 нг.

В предлагаемых условиях измерению не мешают компоненты, входящие в состав гербицидных препаратов на основе хлорсульфурона, а также хлорорганические пестициды.

Идентификацию анализируемого вещества проводят по времени удерживания, а количественное определение – по соотношению со стандартом.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. *Средства измерений*

Газожидкостной хроматограф "Цвет 500 М" с детектором «по захвату электронов»	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Микрошприцы на 10 мм^3	ТУ 2.833.105
Линейка измерительная с ценой деления 1 мм или интегратор	ГОСТ 17435-72
Аспирационное устройство с ротаметром для измерения расхода воздуха	ТУ 64–1–1081–73
Мерные колбы вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770–74
Концентраторы грушевидные, вместимостью 50 см^3	ГОСТ 10394-75
Пробирки градуированные с пробками на шлифах вместимостью 5 см^3	ГОСТ 1770–74
Пипетки градуированные на 1 и 5 см^3	ГОСТ 20292–74

Допускается использование средств измерения с аналогичными и лучшими характеристиками.

3.2. *Вспомогательные устройства, материалы*

Хроматографические колонки длиной 170 см и 200 см, внутренним диаметром

3 мм

Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные, предварительно промытые ацетоном	ТУ 6-09-2678 — 77
Фильтродержатели	
Ротационный вакуумный испаритель ИР–1М,	ТУ 25–11–917–76
Стеклянные палочки	
Резиновая груша	
Стаканы химические, вместимостью 50, 100, 250см^3	ГОСТ 25336-74
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 10394-82
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336-74
Воронка Бюхнера	ГОСТ 25336-82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 см^3	ГОСТ-10394-82
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 10394-82
Шкаф сушильный	ТУ 64-1 -1411 -76
Прибор для получения диазометана (рис. 1).	
Баня водяная	ТУ 64–1–2850–76
Насос водоструйный	ГОСТ 10696-72

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

3.3. *Реактивы*

Хлорсульфурон, аналитический стандарт с содержанием д.в. 99,7 % (фирма Норватис, Швейцария) или образец хлорсульфурона с установленным содержанием основного вещества не менее 95%

Ацетон, х.ч.	ГОСТ 2603–79
Гексан, х.ч.	ТУ 6–09–3375–78
Хлороформ, х.ч.	ГОСТ 20015–74
Диэтиловый эфир, х.ч.	ГОСТ 6265–79
Метиловый спирт, х.ч.	ГОСТ 6995–77
Калий марганцовокислый, ч.д.а.	ГОСТ 20490-75
Калия гидроксид, х.ч.	ГОСТ 24363–80

Натрия сульфат, безводный, х.ч.	ГОСТ 4166–76
Гидразин - гидрат	ГОСТ 5832-65
Азот особой чистоты из баллона с редуктором	ГОСТ 9293–74

Хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 5 % XE-60

Хроматон N–AW–DMCS (0,16+0,20 мм) с 2% OV–17

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

4. Требования безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не 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.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе. К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

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 растворителей, приготовление диазаметана, подготовка хроматографической колоноки, приготовление стандартных растворов, подготовка фильтров, отбор проб.

7.1 *Подготовка растворителей*

7.1.1. *Очистка гексана*

Гексан встряхивают в течение 20-30 мин с тремя порциями с концентрированной серной кислоты, взятой для каждой обработки в количестве 10% по объему. Встряхивание с серной кислотой следует производить на механической качалке в склянке с притертой пробкой, привязав хорошо пробку и завернув склянку в полотенце. После встряхивания с каждой порцией кислоты смеси дают отстояться, после чего отделяют нижний кислотный слой. Затем энергично встряхивают (в делительной воронке) с несколькими порциями концентрированного раствора перманганата калия в 10%-ой серной кислоте, пока цвет раствора не перестанет изменяться. Очищенный гексан промывают водой, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой, и высушивают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

7.1.2. *Очистка ацетона*

Ацетон обезвоживают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

7.2.. *Приготовление диазометана*

В круглодонную колбу вместимостью 100 см^3 (рис. 1), снабженную капельной воронкой с байпасом и обратным холодильником, помещают 12 г (0,2 моля) КОН, 6 см^3 метилового спирта, 6 см^3 или 6,1 г (0,12 моля) гидразин-гидрата. Колбу охлаждают до +5°С смесью воды со льдом и начинают медленно, по каплям прибавлять из капельной воронки 10 см^3 (0,12 моля)

хлороформа, постепенно увеличивая скорость. При этом реакционная масса становится желтой.

Выделяющийся в ходе реакции диазометан, через обратный холодильник, соединенный с капилляром стеклянным переходом, поступает в двугорлую колбу-приемник 2, вместимостью 100 $см^3$, содержащую 50 $см^3$ осушенного диэтилового эфира. Колба 2 погружена в баню, содержащую смесь воды со льдом. По окончании прибавления хлороформа реакционную колбу нагревают до 40°С на водяной бане для полного удаления диазометана из реакционной массы. После обесцвечивания реакционной массы и стенок холодильника реакцию считают законченной. Диазометан хранят в склянке с притертой пробкой в морозильной камере холодильника в течение недели.

7.3. Подготовка газохроматографической колонки

Для газохроматографического анализа используют готовый товарный носитель хроматон N–AW–DMCS (0,16+0,20 мм) с 5% -60 или хроматон N–AW–DMCS (0,16+0,20 мм) с 2% OV–17. Хроматографическую колонку заполняют насадкой с подсоединением слабого вакуума. Достаточная плотность набивки обеспечивается равномерной загрузкой и непрерывным постукиванием по колонке. Колонку кондиционируют при скорости азота 40 мл/мин в режиме программирования температуры от 50 до 240°С со скоростью нагрева 2°С/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 240°С в течение 6+8 час без подсоединения колонки к детектору.

Общую подготовку прибора к работе проводят согласно инструкции.

7.4. *Приготовление стандартных растворов*

Основной стандартный раствор хлорсульфурона с содержанием 100 мкг/$см^3$ (раствор 1) готовят растворением 10 мг препарата, содержащего 99,7 % д. в., в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Для приготовления стандартного раствора хлорсульфурона с содержанием 1 мкг/ $см^3$ (раствор 2) в мерную колбу на 100 мл пипеткой переносят 1 мл стандартного раствора 1 и доводят до

метки ацетоном. Стандартные растворы хлорсульфурона стабильны при хранении в холодильнике в течение 1-го месяца.

7.5. *Подготовка фильтров «синяя лента» для отбора проб воздуха*

Фильтры на воронке Бюхнера три раза промывают ацетоном порциями по 20-30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. Фильтры хранят в склянке с пришлифованной крышкой.

7.6 Отбор проб

Отбор проб проводят 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 10 $дм^3$/мин аспирируют через два установленных параллельно фильтра «синяя лента», помещённые в фильтродержатели. Для измерения 0,5 ПДК следует отобрать не менее 400 $дм^3$ воздуха (по 200$дм^3$ на каждый фильтр).

Отобранные пробы, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильной камере при температуре 4°С не более 5 дней.

7.7. Условия хроматографирования

Газожидкостной хроматограф Цвет 500 М или аналогичный с детектором «по захвату электронов».

	Колонка 1	Колонка 2
Насадка колонки	2% OV–17 на хроматоне N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм)	5% XE-60 на хроматоне N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм)
Длина и внутренний диаметр колонки	200 см × 3 мм	170 см × 3 мм
Рабочая шкала электрометра	$64 \cdot 10^{-10}$ мА	$64 \cdot 10^{-10}$ мА
Скорость протяжки ленты самописца см/мин	0,25	0,25

Скорость потока газа-носителя азота	40 $см^3$/мин	40 $см^3$/мин
Температура термостата колонки, °С	230	230
Температура испарителя, °С	290	240
Температура, детектора, °С	320	320
Абсолютное время удерживания	1 мин 30 сек	1 мин 40 сек
Объем вводимой пробы, $мм^3$	1	1
Линейный диапазон детектирования	0,2÷2,0 нг	0,2÷1,0 нг

8. Выполнение измерений

Фильтры пинцетом вынимают из фильтродержателей, помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ ацетона. Через 10 мин фильтры несколько раз тщательно отжимают стеклянной палочкой в растворителе. Ацетоновый раствор сливают в грушевидную колбу вместимостью 50 $см^3$, осторожно придерживая фильтры стеклянной палочкой. Эту операцию повторяют еще два раза, тем же количеством ацетона.

Из объединенного экстракта с помощью ротационного вакуумного испарителя при температуре бани не выше 40°С полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 $см^3$ раствора диазометана в диэтиловом эфире. Через 10-15 мин диазометан и эфир отдувают слабым током воздуха. Затем в колбочку-концентратор пипеткой добавляют 1 $см^3$ гексана. Колбочку закрывают пробкой на шлифе и ее стенки тщательно ополаскивают растворителем. В хроматограф вводят 1 мкл полученного раствора. Ввод проб осуществляется микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану хроматографа. Скорость ввода и объем вводимых проб должен быть постоянным.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом, по высоте пиков. Серию стандартов готовят одновременно с рабочей пробой следующим образом: в пробирки, вместимостью 5 см с пробками на шлифах, из стандартного раствора 2 пипеткой вносят 0.2; 0.4; 0.6; 1.0, 2.0 $см^3$, что соответствует 0.2; 0.4; 0.6, 1.0 и 2.0 мкг хлорсульфурона. Из пробирок на горячей водяной бане или слабым током воздуха полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой одновременно с рабочей пробой добавляют по 2 $см^3$

раствора диазометана. Через 10÷15 мин эфир и диазометан отдувают слабым током воздуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 1 см^3 гексана. Пробирку закрывают пробкой на шлифе и ее стенки тщательно обмывают растворителем. Параллельно с рабочей пробой в хроматограф вводят по 1 мкл полученных растворов стандарта. Расчет проводят по стандартному раствору, высота пика которого наиболее близка к высоте пика рабочей пробы.

9. Обработка результатов измерений

Содержание хлорсудьфуронав воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_{cm} \cdot H_{pn} \cdot V}{H_{cm} \cdot V_a \cdot V_{20}} \ мг/м^3,$$

где C_{cm} – количество стандарта, введенного в хроматограф, нг;

H_{pn} – высота пика рабочей пробы, мм;

H_{cm} – высота пика стандарта, мм;

V – общий объем рабочего раствора, см^3;

V_a – объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм.рт.ст., температура 20°С), дм^3

$$V_{20} = \frac{V_t \times 0,386 \times P}{(273 + t)},$$

где V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

P – барометрическое давление, мм. рт. ст.;

Если при введении в хроматограф получаются слишком большие пики или происходит «зашкаливание», к рабочему раствору пипеткой добавляют

замеренное количество гексана и анализируют более разбавленный раствор.

Примечание: идентификация и расчет концентрации 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 $\overline{X}$ принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 $\overline{X}=(X_1+X_2)/2$, расхождения между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d) $|X_1-X_2|<d$.

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

где d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3

$d_{отн}$ –норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10%)

Результат количественного анализа представляют в виде:

Результат количественного анализа $\overline{X}$ (мг/м^3),характеристика погрешности δ, Δ %, $P \approx 0{,}95$ или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, $P = 0{,}95$,

где

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

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

Алдошина Т.В., ст.н.с. Бельская Г.Ф., ст. н. с., к.х.н.Соболева Д.А., ст.н.с., к.х.н.
ФГУП "ВНИИХСЗР", 115088, Москва, Угрешская ул., д.31.Тел.(495) 679-34-27.

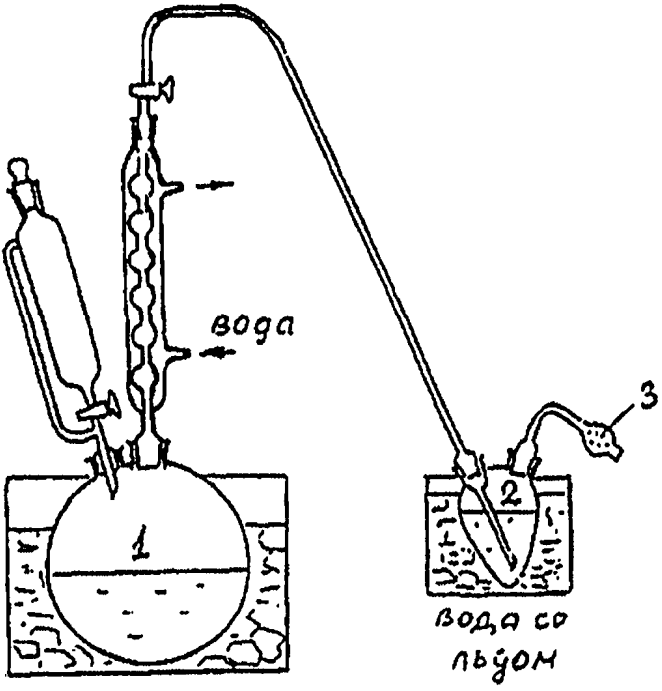


Рис. 1. Схема установки для получения диазометана

1 –.Реакционная колба

2. – Колба-приемник;

3. – Поглотитель с твердой органической кислотой.

gost.e-ecolog.ru