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

2006г

Дата введения: с 1 марта 2007г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Фотометрическое определение натрия перкарбоната в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1. 2145-06

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений натрия перкарбоната в атмосферном воздухе фотометрическим методом в диапазоне концентрации 0,035 - 0,35 мг/м^3.

Методические указания предназначены для использования лабораториями учреждений Роспотребнадзора при осуществлении аналитического контроля химического загрязнения атмосферного воздуха в районе расположения производства и применения натрия перкарбоната, производственными лабораториями предприятий, научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-96 «Методика выполнения измерений», ГОСТ 17.0.0.02-79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения», ГОСТ 17.2.4.02-81 «Охрана природы.Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

Методические указания одобрены и рекомендованы к практическому применению секцией по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации.

2. *Физико-химические и токсикологически свойства*

Натрия перкарбонат $Na_2CO_3 \cdot 1,5\ H_2O_2$, молекулярная масса 157,01 регистрационный номер CAS 15630-89-4. Представляет собой бесцветные малогигроскопичные кристаллы. Растворимость в воде 147,0 г/л при 20°С. Насыщенный водный раствор (pH 10,8) неустойчив и при хранении в течение суток почти полностью теряет активный кислород. По химическим свойствам подобен другим гидропероксисольватам. При нагреве до 140°С происходит быстрый распад с образованием карбоната натрия, воды и кислорода. В отсутствии влаги при комнатной температуре может храниться в течение нескольких месяцев без потери активного кислорода. Влага способствует распаду натрия перкарбоната. Соединения железа, марганца и меди ускоряют его распад, а трилон Б и силикаты - замедляют. Получают кристаллизацией из водного раствора карбоната натрия и перекиси водорода. Применяют в качестве отбеливающего средства в химической и текстильной промышленности, а также как дезинфицирующее и бактерицидное средство.

Натрий перкарбонат обладает общетоксическим действием, оказывает раздражающее действие на кожу, слизистые оболочки глаз, верхних и глубоких дыхательных путей, может вызвать отек легких.

Предельная допустимая концентрация натрий перкарбоната: максимальная разовая - 0,07мг/м^3, среднесуточная – 0,03мг/м^3. Агрегатное состояние в воздухе аэрозоль.

3. *Погрешность измерений*

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

4. Метод измерений

Измерение концентраций натрия перкарбоната основано на улавливании его из воздуха и концентрировании на фильтре АФА-ХП-20, последующей десорбции дистиллированной водой, окислении соли Мора до трехвалентного железа, взаимодействии последнего с роданидом аммония и фотометрическом измерении окрашенного в красно-оранжевый цвет продукта реакции при длине волны 460 нм.

Нижний предел измерения содержания натрия перкарбоната в анализируемом объеме раствора пробы – 10 мкг.

Определению не мешают серная кислота, соляная кислота, сульфат натрия, треххлористый фосфор, сернокислый магний, бензоилхлорид, мешают ионы F^- и соли трехвалентного железа.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

5.1. Средства измерений

Фотоэлектроколориметр КФК-3 или любой другой с аналогичными техническими характеристиками	ТУ 3-3.2164 - 89
Весы лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Меры массы	ГОСТ 7328 - 2001
Колбы мерные вместимостью 25 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770 – 74Е
Пипетки вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29196 - 91
Пробирки колориметрические с притертыми пробками вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 25336 – 82Е
Бюксы вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 25336 – 82
Кюветы стеклянные с толщиной слоя 10 мм	
Термометр ТЛ-31-А	ГОСТ 28498-90.
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75.
Установка пневматическая УП-12П	ТУ У 2149242.005-97

5.2. Вспомогательные устройства

Фильтродержатель, снабженный металлической сеткой	ТУ 95-72-05-77
Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Эксикатор	

5. 3. Материалы

Фильтры АФА-ХП-20	ТУ 95-743-80
Фильтры беззольные «синяя лента»	ТУ 6-09-1676-77

5.4. Реактивы

Натрия перкарбонат с содержанием основного вещества не менее 79,55%	ТУ 2144001-24345844-2002
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Этиловый спирт, ректификат 96%	ГОСТ 8314-77
Роданид аммония, ч.д.а.	ГОСТ 19522-74
Серная кислота, ч	ГОСТ 4204-77
Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора), ч	ГОСТ 4208-72
Кальций хлорид, ч	ТУ 6-09-4711-81

Примечание - Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками, аналогичными приведенным.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

6.2. При выполнении измерений концентраций натрия перкарбоната с использованием фотоэлектроколориметра КФК-3 и установки пневматической УП-

12П следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним специальным образованием, прошедших обучение работе на фотоэлектроколориметре и установке пневматической.

8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха $(20\pm5)^0$С, атмосферном давлении 630-800 мм рт.ст. и относительной влажности воздуха не более 80%.

8.2. Выполнение измерений на фотоэлектроколориметре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

9. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку фотоэлектроколориметра к работе, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

Исходный раствор натрия перкарбоната (с=1,0 мг/см^3)

31,4мг натрия перкарбоната (25,0мг содержания основного вещества) вносят в мерную колбу емкостью 25 см^3, приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Раствор применяют свежеприготовленным.

Рабочий раствор натрий перкарбоната (с=100,0 мкг/см^3)

2,5 см^3 исходного раствора натрия перкарбоната вносят в мерную колбу емкостью 25 см^3. доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Раствор применяют свежеприготовленным.

6 н. раствор серной кислоты

16,1 см^3 (29,4г) концентрированной серной кислоты осторожно вносят в мерную колбу емкостью 100 см^3, с предварительно внесеной дистиллированной водой объемом 50 см^3. Колбу заполняют дистиллированной водой до метки после охлаждения раствора до комнатной температуры.

Реакционный раствор соли Мора и роданида аммония

В мерную колбу с притертой пробкой емкостью 100 см^3 приливают 10,0 см^3 6 н. раствора серной кислоты, растворяют в ней при перемешивании 0,5г роданида аммония и 0,5г соли Мора и приливают 50,0 см^3 этилового спирта. Закрывают колбу, дают отстояться и фильтруют. Раствор применяют свежеприготовленным.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от содержания натрия перкарбоната (мкг) устанавливают на градуировочных растворах по 5-ти сериям растворов для градуировки.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации натрия перкарбоната

№ раствора	Рабочий раствор натрия перкарбоната, $см^3$	Содержание натрия перкарбоната на фильтре, мкг
1	0	0
2	0,1	10
3	0,2	20
4	0,5	50
5	1,0	100
6	1,5	150

Для этого фильтр помещают в бюкс, смачивают его поверхность по каплям этиловым спиртом и вносят по каплям из пипетки рабочий раствор натрия перкарбоната в соответствии с таблицей, периодически подсушивая фильтр на воздухе. Затем фильтр экстрагируют 7 $см^3$ дистиллированной воды, помешивая при этом стеклянной палочкой в течение 5-7 минут. Экстракцию повторяют 3$см^3$ дистиллированной воды. 5 $см^3$ объединенного экстракта помещают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой, добавляют 1,0 $см^3$ реакционного раствора, закрывают пробкой и перемешивают. Через 10 минут измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм на длине волны 460 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор №1 по таблице).

По полученным данным строят градуировочную характеристику, нанося на ось ординат значения оптических плотностей градуировочных растворов, а на ось абсцисс – соответствующие значения содержания натрия перкарбоната (мкг).

Проверку градуировочной характеристики проводят 1 раз в три месяца или в случае использования новой партии реактивов, а также изменений условий анализа.

9.4. Отбор проб воздуха

Отбор проб воздуха, содержащего натрия перкарбонат, проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01-86. Воздух с объемным расходом 20 $дм^3$/мин аспирируют через фильтр АФА-ХП-20, помещенный в фильтродержатель, снабженный металлической сеткой, в течение 20 мин. Отобранные пробы помещают в пробирки с притертыми пробками.

Для определения среднесуточной концентрации натрия перкарбоната воздух аспирируют в течение суток через один и тот же фильтр 6-12 раз с перерывами (2-4 часа) с тем же объемным расходом в течение (20-30) минут. Отобранные пробы хранят в эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием.

Срок хранения не более недели.

10. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой помещают в бюкс, смачивают по каплям этиловым спиртом и экстрагируют 7. см^3 дистиллированной воды, помешивая при этом стеклянной палочкой в течение 5-7 минут, затем фильтр тщательно отжимают. Фильтр экстрагируют повторно 3 см^3 дистиллированной воды. Степень десорбции натрия перкарбоната с фильтра 98%. Раствор при необходимости фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Для анализа отбирают 5 см^3 полученного раствора, добавляют 1 см^3 реакционного раствора, закрывают пробкой. Через 10 минут измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно и аналогично пробе, используя чистый фильтр. Значение оптической плотности вычисляют из двух параллельных определений.

Расчет содержания натрия перкарбоната проводят по градуировочной характеристике.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию натрия перкарбоната в воздухе С, (мг/м^3) вычисляют по формуле (1)

$$C = \frac{a \cdot B}{b \cdot V_0}, \qquad (1)$$

где а – содержание натрия перкарбоната в анализируемом объеме раствора пробы, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

В – общий объем раствора, см^3;

б – объем раствора, взятый для анализа, см^3;

V_0 – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, дм^3, рассчитывают по формуле (2):

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760} \qquad (2),$$

где V_1- объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3;

Р- атмосферное давление, мм рт.ст;

t- температура воздуха в месте отбора пробы, ^{0}С.

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (3)

$$\frac{2 \cdot |C_1 - C_2| \cdot 100}{(C_1 + C_2)} \le r \qquad (3),$$

где C_1 , C_2 - результаты параллельных определений массовой концентрации перкарбоната натрия, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости, равное 17%.

Если условие (3) не выполняется, получают еще по два результата в полном соответствии с данными методическими указаниями. За результат измерений

принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (4)

$$\frac{4\cdot|C_{max}-C_{min}|\cdot 100}{(C_1+C_2+C_3+C_4)} \le CR_{0,95} \qquad (4),$$

где C_{max} , C_{min} - максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений массовой концентрации перкарбоната натрия, мг/м^3;

$CR_{0.95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности P=0,95 и n – результатов определений:

$$CR_{0,95} = f(n)\cdot\sigma_r .$$

Для n=4:

$CR_{0,95} = 3{,}6\cdot\sigma_r$ (5), где

σ_r = 6%.

Если условие (4) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методических указаний.

12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций натрия перкарбоната оформляют протоколом в виде:

$\overline{C} \pm 0{,}01\cdot\delta\cdot\overline{C}$ при P=0,95,

где $\overline{C}$ - среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми (по п.11), мг/м^3;

δ - относительная погрешность, %,.

В протоколе указывается дата проведения анализа, место отбора пробы, название лаборатории, юридический адрес организации, ответственный исполнитель и руководитель лаборатории.

В случае, если перкарбоната натрия в атмосферном воздухе ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация перкарбоната натрия в атмосферном воздухе менее 0,035 мг/м^3 (более 0,35 мг/м^3)».

13. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания натрия перкарбоната проводят на градуировочных растворах в соответствии с пп. 10 и 11. Рассчитывают среднее значение результатов измерений натрия перкарбоната в градуировочных растворах:

$$\bar{C}_{ni} = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_{ni}\right), \text{ где}$$

n – число измерений в градуировочной смеси,

C_{ni} - результат измерений содержания вещества в i-ой пробе градуировочного раствора, мг/м^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение измерений концентраций:

$$S = \frac{[\sum_{i=1}^{n}(C_{ni} - \bar{C}_{ni})^2]^{0,5}}{(n-1)^{0,5}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta\bar{C}_{ni} = \frac{S}{(n)^{0,5}} \cdot t, \quad \text{где}$$

t - коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Затем рассчитывают относительную погрешность определения концентраций:

$$\delta = \frac{\Delta\bar{C}_{ni}}{\bar{C}_{ni}} \cdot 100\%$$

Если $\delta \leq 25\%$, то погрешность измерения удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

gost.e-ecolog.ru