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

МУК 4.1.2470-08

«4» января 2006 г.

Дата введения: с 1 марта 2007 г.

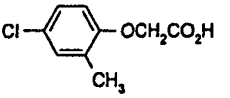
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций МЦПА в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации МЦПА в диапазоне 0,0008– 0,008 мг/м^3.

МЦПА - действующее вещество препаратов ГЕРБИТОКС, ВРК (500 г/л) и ГЕРБИТОКС-Л, ВРК (300 г/л), производитель ЗАО Фирма «Август», Россия

(4-хлор-2-метоксифенокси)уксусная кислота



$C_9H_9ClO_3$

Мол. масса 200,6

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха или со слабым фенольным запахом. Температура плавления: 119-120,5^{0}С. Давление паров: 2,3*10^{-2} мПа (20^{o}С); 0,4 мПа (32^{o}С). Плотность 1,41 (23,5^{o}С). Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow}logP = 2,75 (pH 1); 0,59 (pH 5); -0,71 (pH 7). Растворимость в воде (мг/дм^3, 25^{o}С): 395 (pH 1); 26,2 (pH 5); 273,9 (pH 7); 320,1 (pH 9). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 25^{o}С): диэтиловый эфир –770, метанол – 775,6, дихлорметан – 69,2, толуол – 26,5, ксилол – 49, гептан –5, н-октанол – 218,3. Соли щелочных металлов и диметиламинная соль хорошо растворимы в воде. Кислота химически очень устойчива. Фотохимическая стабильность: $ДТ_{50}$ – 24,5 дня (25^{o}С). Константа кислотности pKa – 3,07.

Натрий азотистокислый, хч	ГОСТ 4197
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233
Стекловата	
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652-2000 или ГОСТ 18300
Эфир диэтиловый (для наркоза)	Фармакопея СССР

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
Баня водяная	
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Вакуумный эксикатор	ГОСТ 9737
Вата хлопковая	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147-80 Е
Воронка делительная вместимостью 100 см^3	ГОСТ 9737
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Индикаторная бумага универсальная	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы плоскодонные вместимостью 100 и 400 – 500 см^3	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50, 100 и 1000 см^3	ГОСТ 9737
Мешалка магнитная ММ-5	ТУ 25-11.834-80
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пенополиуртан пористый ППУ	ТУ 2254-153-04691277-95
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100, 400 и 2000 см^3	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	

Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737
Часовые стекла	
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-1411-76

Допускается применение хроматографических колонок и 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, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. 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.

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 $(20\pm5)^0$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: получение N-нитрозо-N-метилмочевины (при необходимости), раствора диазометана, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление 40%-ного раствора гидроксида калия

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 20 г гидроксида натрия, растворяют в 25-30 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки.

7.2. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины

В отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 $дм^3$, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 $см^3$ воды и кипятят 3 ч с обратным холодильником на водяной бане. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом, содержащим NaCl, до 0^0C и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 $см^3$ концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 $дм^3$, охлаждаемый снаружи смесью льда с поваренной солью. Выпавшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

Внимание! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, так как под действием света и тепла она может взорваться.

7.3. Получение раствора диазометана

Диазометан взрывоопасен и очень ядовит. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В коническую колбу на 100 $см^3$ вносят 20 $см^3$ 40%-ного раствора КОН и 50 $см^3$ диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2-5^0C. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или путем встряхивания вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоду 10 минут. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 10-15 гранул КОН и колбу оставляют в бане со льдом на 2,5-3 часа для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире годен к употреблению при хранении в холодильнике в течение 1-2 суток. При хранении сосуды с диазометаном нельзя плотно закрывать!

7.4. Приготовление 10% раствора серной кислоты

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50-60 $см^3$ бидистиллированной воды, вносят 10,4 $см^3$ концентрированной серной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.5.1. Исходный раствор МЦПА (концентрация 1 мг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,100 г МЦПА, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при 4-6^{0}С в течение 6-ти месяцев.

7.5.2. Раствор внесения (концентрация 10 мкг/см³).

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1,0 $см^3$ исходного раствора МЦПА (приготовленного по п. 7.5.1.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор с концентрацией МЦПА 10 мкг/$см^3$, соответственно.

Раствор хранятся в холодильнике в течение 30-ти дней.

Этот раствор МЦПА используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.5.3. Исходный раствор метилового эфира МЦПА для градуировки (концентрация МЦПА 10 мкг/см³). В круглодонную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 1 $см^3$ исходного раствора МЦПА с концентрацией 100 мкг/$см^3$, вносят 3 $см^3$ раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток растворяют в гексане порциями по 10-15 $см^3$, перенося в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят гексаном до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике не более 10-ти дней.

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

7.5.4. Рабочие растворы № 1 – 4 метилового эфира МЦПА для градуировки (концентрация МЦПА 0,2 – 2 мкг/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 500 $см^3$ помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$ исходного раствора метилового эфира МЦПА (приготовленного по п. 7.5.3.), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1 - 4 с концентрацией МЦПА 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 мкг/$см^3$, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 5-ти дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации МЦПА в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 1-4.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют по п.7.6.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 10% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.6.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Кристалл-2000М» с детектором электронного захвата ионов.

Колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 320^{0}С

испарителя: 230^{0}С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 150^{0}С, выдержка 30 сек, нагрев колонки со скоростью 10 град./мин до температуры 220^{0}С, выдержка 5 мин, далее со скоростью 10 град./мин до температуры 240^{0}С.

Скорость газа 1 (азот): 35,4 см/сек, давление 130 кПа, поток 1,267 см^3/мин, деление потока 1 : 5; сброс 6,3 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 2 мм^3

Ориентировочное время удерживания метилового эфира МЦПА: 5 мин

Линейный диапазон детектирования: 0,2 – 2 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор МЦПА с концентрацией 1 мкг/см^3, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

7.7. Приготовление фильтров для отбора проб воздуха

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

Фильтры из пенополиуретана и бумаги последовательно по три раза промывают на воронке Бюхнера сначала этанолом, затем смесью гексан-ацетон (1:1, по объему) порциями по 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.

7.8.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 5 $дм^3$/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации МЦПА на уровне 0,8 ПДК атмосферного воздуха необходимо отобрать 125 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4-6^{0}С - 30 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + пенополиуретан) переносят в химический стакан вместимостью 400 $см^3$, заливают 30 $см^3$ смеси этанол-вода (9:1, по объему), стакан закрывают пластинкой из фторопласта и помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают в грушевидную колбу вместимостью 150 $см^3$, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями по 20 $см^3$ смеси этанол-вода (9:1, по объему), выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45^{0}С до влажного остатка (2-3 $см^3$) досуха. Остаток растворяют в 30 $см^3$ дистиллированной воды, внося ее порциями по 20 и 10 $см^3$, тщательно перемешивают, затем переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. Подкисляют 10%-ной серной кислотой (~ 0,5 $см^3$) до pH 1-2, контролируя его значение с помощью универсальной индикаторной бумаги. Вносят в воронку 15 $см^3$ дихлорметана, интенсивно встряхивают 2 мин, после полного разделения фаз нижний

ной переносят в колбу для упаривания вместимостью 100 см^3, фильтруя через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусную химическую воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, порциями дихлорметана по 15 см^3. Объединенный экстракт, пропущенный через сульфат натрия, упаривают на ротационном вакуумном испарителе упаривают при температуре бани не выше 45^{0}С досуха. Для полного удаления влаги в колбу вносят 3-4 см^3 ацетонитрила, вновь упаривают. К сухому остатку прибавляют 1 см^3 раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток растворяют в 0,5 см^3 гексана и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1.

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

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированных фильтров.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию МЦПА в пробе атмосферного воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_0, \text{ где}$$

C - концентрация МЦПА 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_0 - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0° С)

$$V_0 = 0,357 * P * ut/(273+T),$$

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^3/мин,

t - длительность отбора пробы, мин.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации МЦПА в пробах могут быть проведены с помощью программы 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 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$|X_1 - X_2| \leq d$.

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

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

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

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, % (равна 25%), P = 0,95 или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, P = 0,95, где Δ - абсолютная погрешность

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

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 МЦПА в пробе атмосферного воздуха - менее 0,0008 мг/м»**

** - 0,0008 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 125 дм^3 атмосферного воздуха.*

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

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Горячева С.К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru