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 4.1.2[illegible]-06

«4» января 2006 г.

Дата введения: с 1 марта 2007 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

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

Манкоцеб - действующее вещество препарата МЕТАКСИЛ, СП (640 г/кг манкоцеба+80 г/кг металаксила); производитель ЗАО Фирма «Август», Россия

Марганцевый этиленбис(дитиокарбамат) (полимерный) комплекс с солью цинка

$$[\text{-SCSNHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCSSMn-}]_x\ (\text{Zn})_y$$

$(C_4H_6MnNS_4)_xZn_y$
Мол. масса $(271.0)_x$

Порошок светло-желтого цвета со слабым нехарактерным запахом. Разлагается (до плавления) при нагревании до 192-204°С. Плотность 1.92. Растворимость в воде 6.2 х 10^{-3} г/дм^3 (pH 7.5, 25°С). Нерастворим в большинстве органических растворителей, растворим в растворах, содержащих хелатные агенты. Устойчив при хранении в нормальных условиях, медленно разлагается при нагревании в присутствии влаги. Стабильность в водных растворах (25°С): DT_{50} 20 дней (pH 5), 17 часов (pH 7), 34 часа (pH 9).

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика манкоцеба:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - >10 000 мг/кг; для кроликов >5000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – >5.4 мг/дм^3.

Область применения препарата

Препарат МЕТАКСИЛ, СП (640+80 г/кг) используется в качестве фунгицида на картофеле, винограде, огурцах, томатах открытого грунта с нормой расхода 2.0-2.5 кг/га, 3-х кратным опрыскиванием. Срок ожидания: огурцы, томаты открытого грунта – 10дней; картофель, виноград – 20 дней.

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в атмосферном воздухе - 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

Измерения концентраций манкоцеба выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) путем измерении концентраций сероуглерода в равновесной паровой фазе, образующегося в результате кислотного гидролиза пробы; помещенной в герметически закрытый сосуд при температуре 80^{0}С, с учетом его фоновых значений с применением детектора постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР) или пламенно-фотометрическим детектора (ПФД).

Концентрирование манкоцеба из воздуха осуществляют на бумажные фильтры "синяя лента", экстракцию вещества с фильтров проводят бикарбонатом натрия.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,2 мкг. Средняя полнота извлечения 93,4 %

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет 800», снабженный детектором электронного захвата (ДЭЗ) с пределом детектирования по линдану 4 х 10^{-14} г/см^3.	Номер Госреестре 15311-02
Газовый хроматограф «Perkin Elmer» Avto Sistem Gas Cyromatograph, снабженный пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по сере 1 х 10^{-12}, предназначенный для работы с насадочной колонкой	Номер Госреестра 15946-97
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-250-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см^3	ГОСТ 29227
Пробоотборник воздуха автоматический ОП-442ТЦ	Номер Госреестра 18860-05
Термометр лабораторный школьный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С, пределы измерения 0 - 55^{0}С	ТУ 215-73Е
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50,100, 500 и 1000 см^3	ГОСТ 1770
Шприц медицинский вместимостью 1 см^3	ГОСТ 22090

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Манкоцеб технический с содержанием действующего вещества 85,0% (Юнайтед Фосфорус Лимитед)	
Азот газообразный особой чистоты из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, о.с.ч.	ГОСТ 2603

Вода дистиллированная или деионизированная	
н-Гексан	ТУ 6-09-3375-78
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118
Натрий углекислый кислый (бикарбонат), хч	ГОСТ 4201
Натрия гидроксид (едкий натр), хч	ГОСТ 4328
Олово двухлористое, 2-водное	ГОСТ 36
Хроматон N-AW-DMCS с 15% Апиезона L (0,16-0,20 мм)	
Этиловый спирт, ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Баня водяная	
Баня ультразвуковая DONAU LAB SONIK DLS 460 т/н	
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 34-40 и 60 мм	ГОСТ 25336
Колонка стеклянная для газовой хроматографии длиной 2 м внутренним диаметром 3 мм	
Колонка фторопластовая для газовой хроматографии длиной 2 м и внутренним диаметром 2 мм	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696
Груша резиновая	
Термостат суховоздушный	
Флаконы стеклянные вместимостью 100 $см^3$ с эластичной пробкой и крышкой с отверстием	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	

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 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 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 $(20\pm5)^0$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

Перед выполнением измерений проводят приготовление растворов, градуировочных растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовку фильтров для отбора проб.

7.1. Приготовление 0,1N раствора гидроксида натрия

В мерную колбу вместимостью 250 см^3 помещают 1 г едкого натра, растворяют в 100-150 см^3 дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают

7.2. Приготовление 2% раствора бикарбоната натрия

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 помещают 20 г бикарбоната натрия, растворяют в 500-600 см^3 дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 1,5% раствора двухлористого олова

В мерную колбу вместимостью 1000см^3 помещают навеску двухлористого олова массой 17,8 г, растворяют ее в 100 см^3 концентрированной соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Раствор охлаждают и доводят водой до метки

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки

Готовую насадку (Хроматон N-AW-DMCS с 15% Апиезона L) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, далее устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 200^{0}С в течение 10-12 часов.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.5.1. Исходный раствор манкоцеба для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3).

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0118 г манкоцеба, растворяют в 50-70 см^3 0,1N гидроксида натрия, доводят до метки этим же раствором, тщательно перемешивают путем 10-ти минутного озвучивания. Раствор используют в течение рабочего дня.

Рабочие градуировочные растворы манкоцеба готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора 0,1N гидроксидом натрия.

7.5.2. Рабочие растворы №№ 1-4 для градуировки (концентрация 0,2-2,0 мкг/см3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п.7.51), доводят до метки 0,1N раствором гидроксида натрия, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1-4 с концентрацией манкоцеба 0,2-2,0 мкг/см^3 соответственно. Растворы готовят непосредственно перед работой.

Эти растворы манкоцеба используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом "внесено-найдено".

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мв х сек) от содержания манкоцеба в хроматографируемом объеме паровой фазы (мкг), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№1-4.

В 4 флакона вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1 $см^3$ градуировочного раствора манкоцеба №№1-4, вносят по 25 $см^3$ 2%-ного раствора бикарбоната натрия (п.7.2) и 25 $см^3$ 1,5%-ного раствора двухлористого олова (п.7.3). Флаконы закрывают герметичными крышками с самоуплотняющимися эластичными прокладками и помещают на 1 час в термостат при 80°С. Затем, не вынимая пробы, отбирают нагретым до 60°С шприцем 1 $см^3$ парогазовой фазы, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях хроматографирования по п.7.6.1. Осуществляют 2 параллельных измерения. Устанавливают площадь пика действующего вещества

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один их градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 6 % 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 "Цвет – 800", с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР)

Колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм заполненная Хроматоном N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 15% Апиезона L

Температура термостата колонки - 60°С

детектора – 150°С

испарителя – 120°С

Скорость газа-носителя (азота) – 40 $см^3$/мин

Объем вводимой пробы – 1$см^3$

Ориентировочное время удерживания сероуглерода– 69-76 сек

Линейный диапазон детектирования 0,2-2,0 мкг

Содержание манкоцеба в пробе сопоставительно оценивают по площади хроматографического пика градуировочного раствора аналитического стандарта (введенного в испаритель непосредственно после хроматографирования исследемого образца).

7.6.2. Условия альтернативного хроматографирования

Хроматограф газовый «Perkin Elmer» Avto System Gas Chromatograph, оснащенный пламенно-фотометрическим детектором, специфичным на серу (ПФД)

Колонка фторопластовая, длиной 2 м, внутренним диаметром 2 мм,заполненная Хроматоном N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 15% Апиезона L

Температура термостата колонки - 60^0C

детектора – 250^0C

испарителя – 120^0C

Скорость газа-носителя (азота) – 30 см^3/мин

Скорость водорода – 14 см^3/мин

Скорость потока воздуха– 140 см^3/мин

Объем вводимой пробы – 1см^3

Ориентировочное время удерживания сероуглерода – 42-48 сек

Линейный диапазон детектирования 0,2-2 мкг

7.7. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Фильтры «синяя лента» последовательно по 3 раза промывают этанолом, затем ацетоном порциями по 25-30 см^3, сушат на воздухе при комнатной температуре.

До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и хранение проб

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

Воздух со скоростью 10 дм^3/мин с помощью электроаспиратора протягивают через фильтр «синяя лента», закрепленный в фильтродержателе.

Для измерения концентрации манкоцеба на уровне 0,8 ОБУВ атмосферного воздуха необходимо отобрать 250 дм^3 воздуха.

Экспонированные фильтры, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильнике при температуре 4-6^0C не более 5-ти дней.

9. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 10 $см^3$ 2%-ного раствора бикарбоната натрия (п.7.2), помещают на ультразвуковую баню на 5 минут. Раствор сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями 2%-ного раствора бикарбоната натрия объемом 10 и 5 $см^3$.

Объединенный экстракт переносят во флакон вместимостью 100 $см^3$, вносят 25 $см^3$ 1,5%-ного раствора хлористого олова (п.7.3). Флаконы закрывают герметичными крышками с самоуплотняющимися прокладками и помещают на 1 час в термостат при 80^0 С. Затем, не вынимая пробы из термостата, отбирают с помощью шприца, нагретого до 60^0С, парогазовую фазу в объеме 1 $см^3$, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условия хроматографирования по п.7.6.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа 2 раза. Устанавливают площадь пика.

Для образцов, дающих пики, площадь которых больше, чем площадь градуировочного раствора с содержанием манкоцеба 2,0 мкг, в испаритель хроматографа вводится меньшая аликвота пробы либо готовятся градуировочные растворы с более высокой концентрацией манкоцеба и строится новая градуировочная зависимость.

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

10. Обработка результатов измерений

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

$$X = \frac{A * S_{пр} * W_{ст.}}{S_{ст.} \times W_{пр.} \times V_t}$$, где

X - содержание манкоцеба в хроматографируемом объеме парогазовой фазы, $мг/дм^3$;

A - содержание манкоцеба в градуировочном растворе, мкг;

$S_{пр.}$ – площадь пика исследуемой пробы парогазовой фазы, мВ*сек

$S_{ст.}$ – площадь пика аналитического стандарта, мВ*сек

$W_{пр.}$ - объем парогазовой фазы, введенной в испаритель хроматографа, $см^3$;

$W_{ст}$ - объем парогазовой фазы градуировочного раствора, введенной в испаритель хроматографа, $см^3$;

V_t - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0^0C)

$$V_t = 0{,}386*P*ut/(273+T),$$

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 манкоцеба в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

11. 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): $|X_1 - X_2| \le d$.

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

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

$d_{отн.}$ - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 23 %).

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 компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

*«содержание манкоцеба в пробе воздуха менее 0.0008 $мг/м^3$»**

** 0.0008 $мг/м^3$-предел обнаружения при отборе 250 $дм^3$ воздуха.*

12. Контроль качества результатов 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».

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

13. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Ларькина М.В, Волчек С.И. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

gost.e-ecolog.ru