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

А.Г. Онищенко

МУК 4.1.
«4» 2006 г.

Дата введения: с 1 января 2007 г.

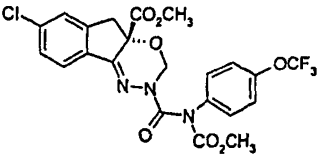
Методические указания

по измерению концентраций индоксакарба в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации индоксакарба в воздухе рабочей зоны в диапазоне 0,025 - 0,25 мг/м^3.

Индоксакарб - действующее вещество препарата АВАНТ, КС (150 г/л) фирма производитель «Дю Пон».

(S)-N-[7-хлор-2-[метоксикарбонил-(4-трифторметоксифенил)-карбомоил]-2,5-дигидро-индено[1,2-e][1,3,4]оксадиазин-4a(3H)карбоновая кислота, метиловый эфир (IUPAC)



$C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$

Мол. масса 527,8

Выделены композиции определенных соотношений (активного) S-изомера и (неактивного) R-изомера: DPX-JW062 – смесь S- и R-изомеров 1:1; DPX-MP062 – 3:1.

S-изомер индоксакарба (DPX-KN128) – белый порошок. Температура плавления: 88,1^{0}C. Давление паров: 2,5 *10^{-5} мПа (25^{0}C). Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{OW} logP = 4,65. Плотность 1,44 г/см^3 (20^{0}C). Растворимость в воде 0.2

мг/дм^3 (25^{0}C). Растворимость DPX-MP062 в н-октаноле – 14,5 г/дм^3, метаноле - 103 г/дм^3, ацетонитрил – 139 г/дм^3 , ацетоне > 250 г/кг (25^{0}C).

Стабильность водных растворов к гидролизу: DT_{50} > 30 дней (pH 5), 38 дней (pH 7), 1 день (pH 9).

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность DPX-MP062 (LD_{50}) для крыс самцов – 1732 мг/кг, самок – 268 мг/кг; острая дермальная токсичность DPX-MP062 (LD_{50}) для кроликов - более 5000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность DPX-KN128 (LC_{50}) для крыс – более 2000 мг/м^3 воздуха.

Область применения препарата

Препарат АВАНТ, КС (150 г/л), д.в. индоксакарб – инсектицид для борьбы с чешуекрылыми вредителями на яблоне и винограде.

Рекомендуемый ОБУВ индоксакарба в воздухе рабочей зоны 0,25 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 индоксакарба выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов.

Концентрирование индоксакарба из воздуха осуществляют на бумажный фильтр "синяя лента", экстракцию с фильтра проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг. Средняя полнота извлечения 92,5%.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата (ДЭЗ) с пределом детектирования по линдану 5 x 10 $^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С, пределы измерения 0 - 55^{0}С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см^3	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Индоксакарб, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6% (фирмы «Дю Пон»)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), ч	ГОСТ 22300
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 150 см^3	ГОСТ 9737
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 см^3	ГОСТ 25336

Стекловата

Стеклянные палочки

Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50

Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария

Установка для перегонки растворителей

Хроматографическая колонка капиллярная HP-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 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, 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: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. 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 50.

7.1.2. Очистка этилацетата

Этилацетат промывают последовательно 5%-ным водным раствором карбоната натрия, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.2.1. Исходный раствор индоксакарба для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г индоксакарба, растворяют в 40 - 50 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 10-ти дней.

7.2.2. Раствор индоксакарба № 1 для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора индоксакарба с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1.), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6^{0}С в течение 10-ти дней.

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

7.2.3. Рабочие растворы № 2 –5 индоксакарба для градуировки (концентрация 0.1 - 1.0 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0. 2.5, 5.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора № 1 индоксакарба с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2.), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией индоксакарба 0.1, 0.25, 0.5 и 1.0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовят непосредственно перед употреблением.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации индоксакарба 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 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 15% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата ионов

Колонка капиллярная HP-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 300^{0}С

испарителя: 200^{0}С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180°С, выдержка 30 сек, нагрев колонки со скоростью 30 градусов в минуту до температуры 270°С, выдержка - 20 минут.

Скорость газа 1 (азот): 40 см/сек, деление потока 1 : 4.824; сброс 10 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода индоксакарба: 17 мин 55 сек – 18 мин.

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Фильтры «синяя лента» последовательно по 3 раза промывают этанолом, затем ацетоном порциями 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 проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 "ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны".

Воздух с объемным расходом 1-4 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации индоксакарба на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 1 $дм^3$ воздуха.

Экспонированные фильтры, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильнике при температуре 4 - 6^0С не более 15 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ ацетона, оставляют на 5 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$, выдерживая соответственно 2 и 1 минуту.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40^0С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 $см^3$ этилацетата 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 индоксакарба в хроматографируемом растворе.

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

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/$см^3$, разбавляют этилацетатом.

9. Обработка результатов анализа

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

$$X = C * W/V_t, \text{ где}$$

C - концентрация индоксакарба 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 стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20°С), дм^3.

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

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 индоксакарба 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): $|X_1 - X_2| \le d$.

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

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

$d_{отн}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 17%).

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 индоксакарба в пробе воздуха менее 0,025 мг/м^3»**

* *0,025 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 4 дм^3 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., Рогачева С.К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»)

gost.e-ecolog.ru