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. Онищенко

МУК 4.1.

«4» 2006 г.

Дата введения: с 1 марта 2007 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

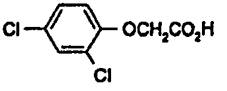
по измерению концентраций 2,4-Д в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации 2,4-Д в диапазоне 0,00008– 0,0008 мг/м^3.

2,4-Д - действующее вещество препарата ЗЕРНОМАКС, КЭ (500 г/л 2,4-Д кислоты в виде сложного 2-этилгексилового эфира), производитель ЗАО Фирма «Август»

2,4-Д

(2,4-дихлорфенокси)уксусная кислота (ИЮПАК)



$C_8H_6Cl_2O_3$

Мол. масса 221,0

Бесцветное кристаллическое вещество со слабым фенольным запахом. Температура плавления: 140,5^{0}С. Давление паров: 1,86*10^{-2} мПа (25^{0}С). Плотность 0,7-0,8. Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow}logP = 2,58-2,83 (pH 1); 0,04-0,33 (pH 5). Растворимость в воде (мг/дм^3, 25^{0}С): 311 (pH 1), 20 031 (pH 5), 23 180 (pH 7), 34 196 (pH 9). Растворимость в органических растворителях (г/кг, 20^{0}С): этанол – 1250, диэтиловый эфир - 243, гептан – 1.1, толуол – 6.7, ксилол – 5.8; октанол – 120 г/дм^3 (25^{0}С). 2,4-Д является сильной кислотой, образует водорастворимые соли со щелочными металлами и аминами. При нормальных условиях вещество стабильно к

окислению и гидролизу, устойчиво в кислой и щелочной средах. Константа кислотности pKa – 2,73. Устойчивость к фотолизу: DT_{50} - 7.5 дня. Этилгексиловый эфир 2,4-Д быстро гидролизуется в почве, воде, а также в присутствии влаги с образованием 2,4-Д-кислоты: DT_{50} – менее 1 дня.

Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль и пары.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 639-764 мг/кг, для мышей – 138 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - > 1600 мг/кг; кроликов - > 2400 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – >1,79 мг/дм^3 воздуха (24 часа).

Область применения препарата

2,4-Д - селективный системный гербицид, эффективно подавляющий рост и развитие большинства двудольных широколистных сорных растений.

В составе препарата ЗЕРНОМАКС, КЭ (500 г/л) 2,4-Д кислота содержится в виде сложного 2-этилгексилового эфира. Препарат рекомендуется к применению в качестве гербицида против однолетних и некоторых многолетних двудольных сорняков на зерновых культурах (пшеница яровая и озимая, ячмень).

ОБУВ 2,4-Д в атмосферном воздухе населенных мест - 0,0001 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 2,4-Д выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ДЭЗ) после дериватизации кислоты в бутиловый эфир.

Концентрирование 2,4-Д из воздуха осуществляют на последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, экстракцию вещества с фильтров проводят смесью этанол-вода. Метод включает определение 2,4-Д, присутствующей в воздухе в виде свободной кислоты и ее солей.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг, средняя полнота извлечения 84,7%.

Определению не мешают компоненты препаративной формы, а также гербициды, используемые одновременного с 2,4-Д - дикамба и хлорсульфурон.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный детектором электронного захвата ионов (ДЭЗ) с пределом детектирования по линдану 1,4 х 10^{-14} г/с.	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-10М, вместимостью 10 $мм^3$	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г. Санкт-Петербург)	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^0С, пределы измерения 0 - 55^0С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные на шлифе вместимостью 5-10 $см^3$	ГОСТ 1770
Цилиндры мерные вместимостью 25 , 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

2,4-Д, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,1% (НИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7652-99
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Бария оксид, хч	ГОСТ
н-Бутанол, хч	ГОСТ 6006
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204

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
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы плоскодонные вместимостью 100 и 400 – 500 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50, 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пенополиуртан пористый ППУ ПЕНОР-301	ТУ 2254-018-329-57768-2002
Ротационный вакуумный испаритель фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические, вместимостью 100, 400 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	

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: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление бутилирующей смеси, градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Очистка н- бутанола

н-Бутанол перегоняют с дефлегматором над небольшим количеством оксида бария. Используют свежеперегнанным.

7.1.2. Очистка н-гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление 2% раствора серной кислоты в н-бутаноле

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50-60 см^3 н-бутанола, осторожно вносят 2 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят н-бунанолом до метки, перемешивают. Бутилирующую смесь хранят под тягой в течение месяца.

7.3. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.3.1. Исходный раствор 2,4-Д (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г 2,4-Д, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при 4-6^{0}С в течение 3-х месяцев.

7.3.2. Раствор №1 2,4-Д (концентрация 10 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора 2,4-Д с концентрацией 100 мг/см^3 (п. 7.3.1.), разбавляют ацетоном до метки.

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

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

7.3.3. Исходный раствор бутилового эфира 2,4-Д для градуировки (концентрация 2,4-Д 1 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 1 см^3 раствора № 1 с концентрацией 2,4-Д 10 мкг/см^3, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню). В колбу с сухим остатком вносят 1 см^3 2%-ного раствора серной кислоты в н-бунаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100^{0}С, выдерживают 1 час. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 10 см^3 гексана и 20-25 см^3 дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают. После полного разделения фаз верхнюю гексановую фракцию отделяют, отбирая с помощью пипетки. Исходный раствор бутилового эфира 2,4-Д с концентрацией 1 мкг/см^3 хранится в холодильнике не более 10-ти дней.

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

7.3.4. Рабочие растворы № 2 – 5 бутилового эфира 2,4-Д для градуировки (концентрация 2,4-Д 0.01 – 0.1 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают по 0,5; 1; 2,5 и 5 см^3 исходного раствора бутилового эфира 2,4-Д с концентрацией 2,4-Д 1 мкг/см^3 (п. 7.3.3.), доводят до метки гексаном, тщательно

перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией 2,4-Д 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10-ти дней.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации 2,4-Д в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2-5.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют по п.7.4.1. 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.

7.4.1. 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 - 200^{0}С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 7,5 град./мин до температуры 240^{0}С. Время анализа 15 мин.

Скорость газа 1 (азот): 30,5 см/сек, давление 120 кПа, поток 0,94 см^3/мин,

Газ (2): деление потока 1 : 6; сброс 5,7 см^3/мин

Продувка: температура колонки 280^{0}С, время 5 мин, газ (1): 120 кПа;

газ (2): 5 см^3/мин

Хроматографируемый объем: 2 мм^3

Ориентировочное время удерживания бутилового эфира 2,4-Д: 5,13 мин

Линейный диапазон детектирования: 0,02 – 0,2 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,1 мкг/см^3, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

7.5. 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 ацетоном 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.

7.6. 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 5 дм^3/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации 2,4-Д 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 10 минут. Растворитель сливают в грушевидную колбу вместимостью 100 см^3, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями по 15 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 досуха. В колбу с сухим остатком вносят 2 см^3 2% раствора серной кислоты в н-бутаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100^{0}С, выдерживают 1 час. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 5 см^3 гексана и 20-25 см^3

дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают. С помощью пипетки отбирают 2,5 $см^3$ верхнего гексанового слоя, переносят в мерную пробирку вместимостью 5-10 $см^3$, растворитель отдувают потоком теплого воздуха до объема 0,5 $см^3$, анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.4.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию 2,4-Д в хроматографируемом растворе.

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

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию 2,4-Д в пробе атмосферного воздуха X, $мг/м^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = C * K * W/V_0, \text{ где}$$

C - концентрация 2,4-Д в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, $мкг/см^3$;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

K = 2 (коэффициент, учитывающий часть экстракта, взятый для анализа);

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 2,4-Д в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной 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 2,4-Д в пробе атмосферного воздуха – менее 0,00008 мг/м^3»**

** - 0,00008 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 125 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., Горячева Л.В. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru