

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

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-эпидемиологическому 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

Тираж 100 экз.

Печ. л. 9,25

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 бромрадиола 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 металаксилла 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. Газохроматографическое 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 хлорсульфурана 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

« 4 » *декабря* 2006 г.

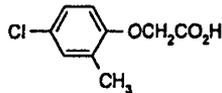
Дата введения: с 1 января 2007 г.

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/м³.

МЦПА - действующее вещество препаратов ГЕРБИТОКС, ВРК (500 г/л) и ГЕРБИТОКС-Л, ВРК (300 г/л), производитель ЗАО Фирма «Август», Россия
(4-хлор-2-метоксифеноксид)уксусная кислота



C₉H₉ClO₃

Мол. масса 200,6

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха или со слабым фенольным запахом. Температура плавления: 119-120,5⁰С. Давление паров: 2,3*10⁻² мПа (20⁰С); 0,4 мПа (32⁰С). Плотность 1,41 (23,5⁰С). Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow}logP = 2,75 (рН 1); 0,59 (рН 5); -0,71 (рН 7). Растворимость в воде (мг/дм³, 25⁰С): 395 (рН 1); 26,2 (рН 5); 273,9 (рН 7); 320,1 (рН 9). Растворимость в органических растворителях (г/дм³, 25⁰С): 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: ДТ₅₀ - 24,5 дня (25⁰С). Константа кислотности рКа - 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 АБУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Баня водяная	
Бумажные фильтры "синя лента", обеззолненные	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 $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 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 см³ помещают 20 г гидроксида натрия, растворяют в 25-30 см³ дистиллированной воды, доводят водой до метки.

7.2. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины

В отсутствие коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 дм³, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 см³ 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°C и медленно при перемешивании вливают в смесь 600 г льда и 60 см³ концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 дм³, 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 см³ вносят 20 см³ 40%-ного раствора КОН и 50 см³ диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2-5°C. 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 см³, 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 см³ помещают 50-60 см³ бидистиллированной воды, вносят 10,4 см³ 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 см³ помещают 0,100 г МЦПА, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при 4-6⁰С в течение 6-ти месяцев.

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

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают по 1,0 см³ исходного раствора МЦПА (приготовленного по п. 7.5.1.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор с концентрацией МЦПА 10 мкг/см³, соответственно.

Раствор хранится 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 см³ помещают 1 см³ исходного раствора МЦПА с концентрацией 100 мкг/см³, вносят 3 см³ 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 см³, перенося в мерную колбу вместимостью 100 см³, 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 см³ помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см³ 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/см³, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 5-ти дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика ($\text{мл}^3 \cdot \text{сек}$) от концентрации МЦПА в растворе ($\text{мкг}/\text{см}^3$), 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°C

испарителя: 230°C

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 150°C , выдержка 30 сек, нагрев колонки со скоростью 10 град./мин до температуры 220°C , выдержка 5 мин, далее со скоростью 10 град./мин до температуры 240°C .

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

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 $1 \text{ мкг}/\text{см}^3$, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

7.7. Подготовка 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 см³, 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 дм³/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 дм³ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4–6⁰С - 30 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + пенополиуретан) переносят в химический стакан вместимостью 400 см³, заливают 30 см³ 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 см³, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями по 20 см³ 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 45⁰С до влажного остатка (2–3 см³) досуха. Остаток растворяют в 30 см³ дистиллированной воды, внося ее порциями по 20 и 10 см³, тщательно перемешивают, затем переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³. Подкисляют 10%-ной серной кислотой (~ 0,5 см³) до pH 1–2, контролируя его значение с помощью универсальной индикаторной бумаги. Вносят в воронку 15 см³ дихлорметана, интенсивно встряхивают 2 мин, после полного разделения фаз нижний

ной переносят в колбу для упаривания вместимостью 100 см³, фильтруя через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусную химическую воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, порциями дихлорметана по 15 см³. Объединенный экстракт, пропущенный через сульфат натрия, упаривают на ротационном вакуумном испарителе упаривают при температуре бани не выше 45⁰С досуха. Для полного удаления влаги в колбу вносят 3-4 см³ ацетонитрила, вновь упаривают. К сухому остатку прибавляют 1 см³ раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток растворяют в 0,5 см³ 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/м³, 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/см³;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

V_0 - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0⁰ 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, дм³/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 (\bar{X}) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$$|X_1 - X_2| \leq d.$$

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

где d - норматив оперативного контроля сходимости, мг/м³;

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

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа \bar{X} (мг/м³), характеристика погрешности δ , % (равна 25%), $P = 0,95$ или $\bar{X} \pm \Delta$ мг/м³, $P = 0,95$, где Δ - абсолютная погрешность

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

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/м³ - предел обнаружения при отборе 125 дм³ 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»).