

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

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. 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 хлорсульфурина 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

2006г

Дата введения: с 1 марта 2007г.

#### 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

### Фотометрическое определение натрия перкарбоната в атмосферном воздухе

#### Методические указания МУК 4.1.2145-06

##### 1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений натрия перкарбоната в атмосферном воздухе фотометрическим методом в диапазоне концентрации 0,035 - 0,35 мг/м<sup>3</sup>.

Методические указания предназначены для использования лабораториями учреждений Роспотребнадзора при осуществлении аналитического контроля химического загрязнения атмосферного воздуха в районе расположения производства и применения натрия перкарбоната, производственными лабораториями предприятий, научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-96 «Методика выполнения измерений», ГОСТ 17.0.0.02-79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения», ГОСТ 17.2.4.02-81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

Методические указания одобрены и рекомендованы к практическому применению секцией по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации.

77



## 2. Физико-химические и токсикологические свойства

Натрия перкарбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ , молекулярная масса 157,111, регистрационный номер CAS 15630-89-4. Представляет собой бесцветные малогигроскопичные кристаллы. Растворимость в воде 147,0 г/л при 20°C. Насыщенный водный раствор (рН 10,8) неустойчив и при хранении в течение суток почти полностью теряет активный кислород. По химическим свойствам подобен другим гидропероксисольватам. При нагреве до 140°C происходит быстрый распад с образованием карбоната натрия, воды и кислорода. В отсутствие влаги при комнатной температуре может храниться в течение нескольких месяцев без потери активного кислорода. Влага способствует распаду натрия перкарбоната. Соединения железа, марганца и меди ускоряют его распад, а трилон Б и силикаты замедляют. Получают кристаллизацией из водного раствора карбоната натрия и перекиси водорода. Применяют в качестве отбеливающего средства в химической и текстильной промышленности, а также как дезинфицирующее и бактерицидное средство.

Натрий перкарбонат обладает общетоксическим действием, оказывает раздражающее действие на кожу, слизистые оболочки глаз, верхних и глубоких дыхательных путей, может вызвать отек легких.

Предельная допустимая концентрация натрия перкарбоната: максимальная разовая - 0,07 мг/м<sup>3</sup>, среднесуточная - 0,03 мг/м<sup>3</sup>. Агрегатное состояние в воздухе аэрозоль.

## 3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью не превышающей  $\pm 25\%$  при доверительной вероятности 0,95.

## 4. Метод измерений

Измерение концентраций натрия перкарбоната основано на улавливании его из воздуха и концентрировании на фильтре АФА-ХП-20, последующей десорбции дистиллированной водой, окислении соли Мора до трехвалентного железа, взаимодействии последнего с роданидом аммония и фотометрическом измерении окрашенного в красно-оранжевый цвет продукта реакции при длине волны 460 нм.

Нижний предел измерения содержания натрия перкарбоната в анализируемом объеме раствора пробы - 10 мкг.

Определению не мешают серная кислота, соляная кислота, сульфат натрия, треххлористый фосфор, серноокислый магний, бензоилхлорид, мешают ионы  $\text{F}^-$  и соли трехвалентного железа.

## 5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

### 5.1. Средства измерений

Фотоэлектроколориметр КФК-3 или любой другой с аналогичными техническими характеристиками	ТУ 3-3.2164 - 89
Весы лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Меры массы	ГОСТ 7328 - 2001
Колбы мерные вместимостью 25 и 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770 – 74Е
Пипетки вместимостью 1, 5 и 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29196 - 91
Пробирки колориметрические с притертыми пробками вместимостью 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336 – 82Е
Бюксы вместимостью 25 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336 – 82
Кюветы стеклянные с толщиной слоя 10 мм	
Термометр ТЛ-31-А	ГОСТ 28498-90.
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75.
Установка пневматическая УП-12П	ТУ У 2149242.005-97

### 5.2. Вспомогательные устройства

Фильтродержатель, снабженный металлической сеткой	ТУ 95-72-05-77
Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Эксикатор	

### 5.3. Материалы

Фильтры АФА-ХП-20	ТУ 95-743-80
Фильтры беззольные «синяя лента»	ТУ 6-09-1676-77

### 5.4. Реактивы

Натрия перкарбонат с содержанием основного вещества не менее 79,55%	ТУ 2144001-24345844-2002
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Этиловый спирт, ректификат 96%	ГОСТ 8314-77
Роданид аммония, ч.д.а.	ГОСТ 19522-74
Серная кислота, ч	ГОСТ 4204-77
Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора), ч	ГОСТ 4208-72
Кальций хлорид, ч	ТУ 6-09-4711-81

Примечание - Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками, аналогичными приведенным.

## 6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

6.2. При выполнении измерений концентраций натрия перкарбоната с использованием фотоэлектроколориметра КФК-3 и установки пневматической УП-

12П следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

## 7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним специальным образованием, прошедших обучение работе на фотоэлектроколориметре и установке пневматической.

## 8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ , атмосферном давлении 630-800 мм рт.ст. и относительной влажности воздуха не более 80%.

8.2. Выполнение измерений на фотоэлектроколориметре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

## 9. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку фотоэлектроколориметра к работе, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### 9.1. Приготовление растворов

#### Исходный раствор натрия перкарбоната ( $c=1,0 \text{ мг/см}^3$ )

31,4 мг натрия перкарбоната (25,0 мг содержания основного вещества) вносят в мерную колбу емкостью  $25 \text{ см}^3$ , приливают дистиллированную воду до метки и тщательно перемешивают. Раствор применяют свежеприготовленным.

#### Рабочий раствор натрия перкарбоната ( $c \approx 100,0 \text{ мкг/см}^3$ )

$2,5 \text{ см}^3$  исходного раствора натрия перкарбоната вносят в мерную колбу емкостью  $25 \text{ см}^3$ , доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Раствор применяют свежеприготовленным.

#### б н. раствор серной кислоты

$16,1 \text{ см}^3$  (29,4 г) концентрированной серной кислоты осторожно вносят в мерную колбу емкостью  $100 \text{ см}^3$ , с предварительно внесеной дистиллированной водой объемом  $50 \text{ см}^3$ . Колбу заполняют дистиллированной водой до метки после охлаждения раствора до комнатной температуры.

#### Реакционный раствор соли Мора и роданида аммония

В мерную колбу с притертой пробкой емкостью  $100 \text{ см}^3$  приливают  $10,0 \text{ см}^3$  б н. раствора серной кислоты, растворяют в ней при перемешивании 0,5 г роданида аммония и 0,5 г соли Мора и приливают  $50,0 \text{ см}^3$  этилового спирта. Закрывают колбу, дают отстояться и фильтруют. Раствор применяют свежеприготовленным.

### 9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

### 9.3. Установление градуировочной характеристики



Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от содержания натрия перкарбоната (мкг) устанавливают на градуировочных растворах по 5-ти сериям растворов для градуировки.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации натрия перкарбоната

№ раствора	Рабочий раствор натрия перкарбоната, см <sup>3</sup>	Содержание натрия перкарбоната на фильтре, мкг
1	0	0
2	0,1	10
3	0,2	20
4	0,5	50
5	1,0	100
6	1,5	150

Для этого фильтр помещают в бюкс, смачивают его поверхность по каплям этиловым спиртом и вносят по каплям из пипетки рабочий раствор натрия перкарбоната в соответствии с таблицей, периодически подсушивая фильтр на воздухе. Затем фильтр экстрагируют 7 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, помещивая при этом стеклянной палочкой в течение 5-7 минут. Экстракцию повторяют 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. 5 см<sup>3</sup> объединенного экстракта помещают в колориметрическую пробирку с притертой пробкой, добавляют 1,0 см<sup>3</sup> реакционного раствора, закрывают пробкой и перемешивают. Через 10 минут измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм на длине волны 460 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор №1 по таблице).

По полученным данным строят градуировочную характеристику, нанося на ось ординат значения оптических плотностей градуировочных растворов, а на ось абсцисс – соответствующие значения содержания натрия перкарбоната (мкг).

Проверку градуировочной характеристики проводят 1 раз в три месяца или в случае использования новой партии реактивов, а также изменений условий анализа.

#### 9.4. Отбор проб воздуха

Отбор проб воздуха, содержащего натрия перкарбонат, проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01-86. Воздух с объемным расходом 20 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через фильтр АФА-ХП-20, помещенный в фильтродержатель, снабженный металлической сеткой, в течение 20 мин. Отобранные пробы помещают в пробирки с притертыми пробками.

Для определения среднесуточной концентрации натрия перкарбоната воздух аспирируют в течение суток через один и тот же фильтр 6-12 раз с перерывами (2-4 часа) с тем же объемным расходом в течение (20-30) минут. Отобранные пробы хранят в эксикаторе над прокаленным хлористым кальцием.

Срок хранения не более недели.



## 10. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой помещают в бюкс, смачивают по каплям этиловым спиртом и экстрагируют 7 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, помещивая при этом стеклянной палочкой в течение 5-7 минут, затем фильтр тщательно отжимают. Фильтр экстрагируют повторно 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Степень десорбции натрия перкарбоната с фильтра 98%. Раствор при необходимости фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Для анализа отбирают 5 см<sup>3</sup> полученного раствора, добавляют 1 см<sup>3</sup> реакционного раствора, закрывают пробкой. Через 10 минут измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно и аналогично пробе, используя чистый фильтр. Значение оптической плотности вычисляют из двух параллельных определений.

Расчет содержания натрия перкарбоната проводят по градуировочной характеристике.

## 11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию натрия перкарбоната в воздухе  $C$ , (мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле (1)

$$C = \frac{a \cdot B}{b \cdot V_0}, \quad (1)$$

где  $a$  – содержание натрия перкарбоната в анализируемом объеме раствора пробы, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

$B$  – общий объем раствора, см<sup>3</sup>;

$b$  – объем раствора, взятый для анализа, см<sup>3</sup>;

$V_0$  – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле (2):

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760} \quad (2),$$

где  $V_1$  – объем воздуха, отобранный для анализа, дм<sup>3</sup>;

$P$  – атмосферное давление, мм рт.ст;

$t$  – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (3)

$$\frac{2 \cdot |C_1 - C_2| \cdot 100}{(C_1 + C_2)} \leq r \quad (3),$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  – результаты параллельных определений массовой концентрации перкарбоната натрия, мг/м<sup>3</sup>;

$r$  – значение предела повторяемости, равное 17%.

Если условие (3) не выполняется, получают еще по два результата в полном соответствии с данными методическими указаниями. За результат измерений

*Ed*

принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (4)

$$\frac{4 \cdot |C_{\max} - C_{\min}| \cdot 100}{(C_1 + C_2 + C_3 + C_4)} \leq CR_{0,95} \quad (4),$$

где  $C_{\max}$ ,  $C_{\min}$  - максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений массовой концентрации перкарбоната натрия, мг/м<sup>3</sup>;

$CR_{0,95}$  - значение критического диапазона для уровня вероятности  $P=0,95$  и  $n$  - результатов определений:

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r.$$

Для  $n=4$ :

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma_r \quad (5), \quad \text{где}$$

$$\sigma_r = 6\%.$$

Если условие (4) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методических указаний.

## 12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций натрия перкарбоната оформляют протоколом в виде:

$$\bar{C} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{C} \quad \text{при } P=0,95,$$

где  $\bar{C}$  - среднее арифметическое значение результатов  $n$  определений, признанных приемлемыми (по п.11), мг/м<sup>3</sup>;

$\delta$  - относительная погрешность, %.

В протоколе указывается дата проведения анализа, место отбора пробы, название лаборатории, юридический адрес организации, ответственный исполнитель и руководитель лаборатории.

В случае, если перкарбоната натрия в атмосферном воздухе ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация перкарбоната натрия в атмосферном воздухе менее 0,035 мг/м<sup>3</sup> (более 0,35 мг/м<sup>3</sup>)».

## 13. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания натрия перкарбоната проводят на градуировочных растворах в соответствии с пп. 10 и 11. Рассчитывают среднее значение результатов измерений натрия перкарбоната в градуировочных растворах:

$$C_{ni} = \frac{1}{n} \cdot (\sum_{i=1}^n C_{ni}), \quad \text{где}$$

$n$  - число измерений в градуировочной смеси,

$C_{ni}$  - результат измерений содержания вещества в  $i$ -ой пробе градуировочного раствора, мг/м<sup>3</sup>.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение измерений концентраций:

$$S = \frac{[\sum_{i=1}^n (C_{ni} - \bar{C}_{ni})^2]^{0,5}}{(n-1)^{0,5}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta \bar{C}_{ni} = \frac{S}{(n)^{0,5}} \cdot t, \quad \text{где}$$

$t$  - коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Затем рассчитывают относительную погрешность определения концентраций:

$$\delta = \frac{\Delta \bar{C}_{ni}}{\bar{C}_{ni}} \cdot 100\%$$

Если  $\delta \leq 25\%$ , то погрешность измерения удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.