

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

БК 51.21
037

037 **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.

БК 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 бромдиолона 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

Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

МУК 4.1.1.234-06

« 4 »

2006 г.

Дата введения: с 1 марта 2007 г.

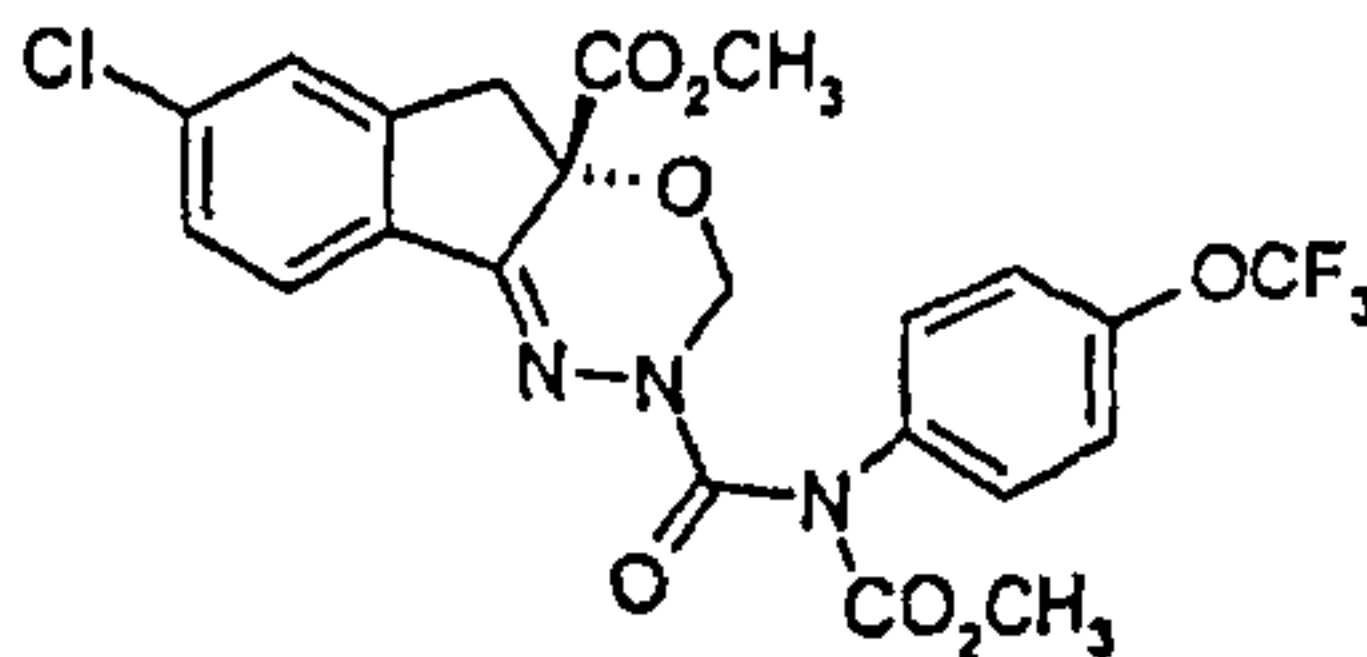
Методические указания

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/м³.

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)



C₂₂H₁₇ClF₃N₃O₇

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: 88,1⁰С. Давление паров: 2,5 * 10⁻⁵ мПа (25⁰С). Коэффициент распределения н-октанол/вода: K_{ow} logP = 4,65. Плотность 1,44 г/см³ (20⁰С). Растворимость в воде 0.2

мг/дм³ (25⁰С). Растворимость DPX-MP062 в н-октаноле – 14,5 г/дм³, метаноле - 103 г/дм³, ацетонитрил – 139 г/дм³, ацетоне > 250 г/кг (25⁰С).

Стабильность водных растворов к гидролизу: DT₅₀ > 30 дней (рН 5), 38 дней (рН 7), 1 день (рН 9).

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность DPX-MP062 (LD₅₀) для крыс самцов – 1732 мг/кг, самок – 268 мг/кг; острая дермальная токсичность DPX-MP062 (LD₅₀) для кроликов - более 5000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность DPX-KN128 (LC₅₀) для крыс – более 2000 мг/м³ 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/м³.

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 5×10^{-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 шлифованной 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 НР-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 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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 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: 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/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,01 г индоксакарба, растворяют в 40 - 50 см³ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6⁰С в течение 10-ти дней.

7.2.2. Раствор индоксакарба № 1 для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного раствора индоксакарба с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.2.1.), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6⁰С 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/см³)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 см³ градуировочного раствора № 1 индоксакарба с концентрацией 10 мкг/см³ (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/см³, 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/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ 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 НР-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 300⁰С

испарителя: 200⁰С

Температура термостата колонки программируемая. Начальная температура – 180⁰С, выдержка 30 сек, нагрев колонки со скоростью 30 градусов в минуту до температуры 270⁰С, выдержка - 20 минут.

Скорость газа 1 (азот): 40 см/сек, деление потока 1 : 4.824; сброс 10 см³/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм³

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 см³, 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 дм³/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 дм³ воздуха.

Экспонированные фильтры, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильнике при температуре 4 - 6⁰С не более 15 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см³, заливают 20 см³ ацетона, оставляют на 5 мин, периодически перемешивая. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см³, выдерживая соответственно 2 и 1 минуту.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40⁰С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 см³ 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/см³, разбавляют этилацетатом.

9. Обработка результатов анализа

Массовую концентрацию индоксакарба в пробе воздуха X , мг/м³, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W / V_1, \text{ где}$$

C - концентрация индоксакарба в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

V_1 - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20°C), дм³.

$$V_1 = 0,386 * P * u / (273 + T),$$

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 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 (\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):
 $|X_1 - X_2| \leq d$.

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

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

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

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

*«содержание индоксакарба в пробе воздуха менее 0,025 мг/м³»**

** 0,025 мг/м³ - предел обнаружения при отборе 4 дм³ 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»)