

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

БК 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.

БК 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

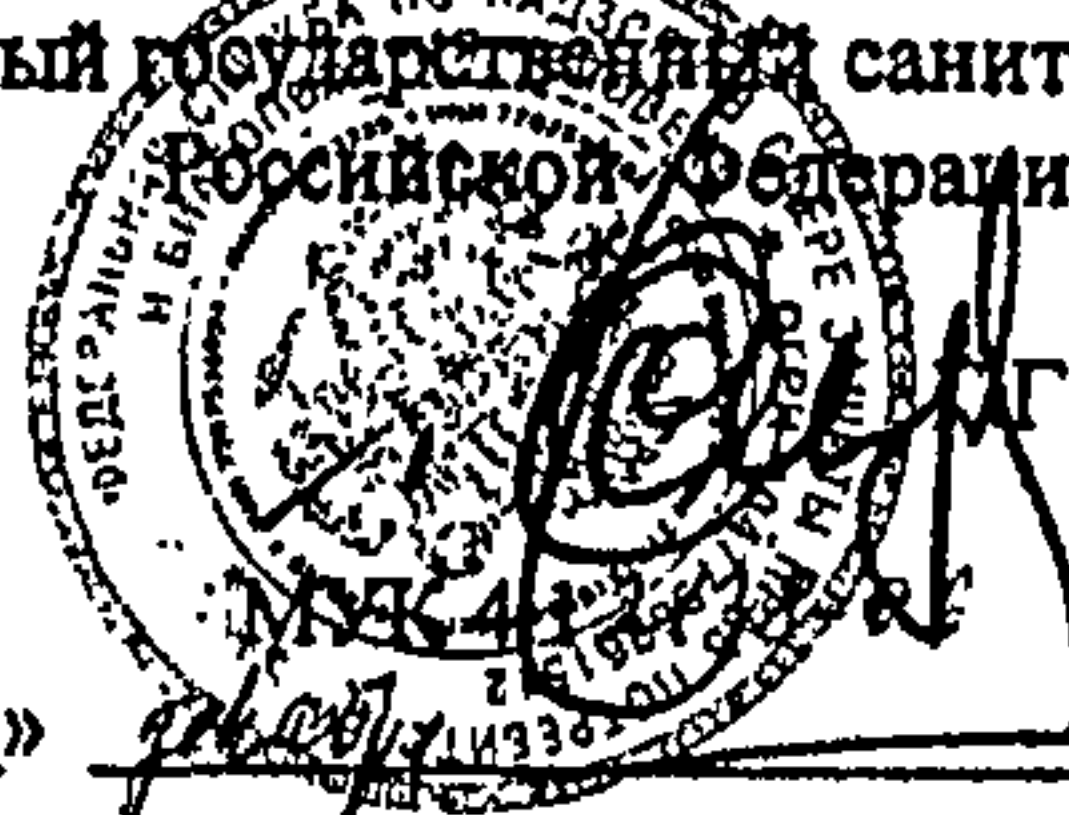
Содержание

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 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 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

« 4 » 2006 г.

Дата введения: с 1 марта 2007 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

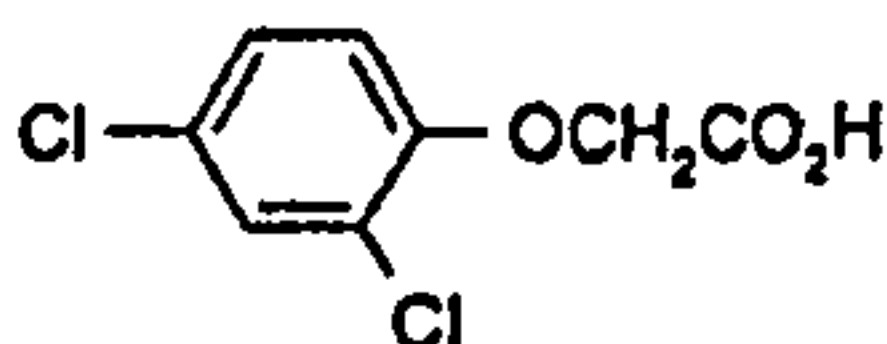
по измерению концентраций 2,4-Д в атмосферном воздухе населенных
мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

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/м³.

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)



C₈H₆Cl₂O₃

Мол. масса 221,0

Бесцветное кристаллическое вещество со слабым фенольным запахом.
Температура плавления: 140,5^oC. Давление паров: 1,86*10⁻² мПа (25^oC). Плотность 0,7-
0,8. Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow}logP = 2,58-2,83 (рН 1); 0,04-0,33
(рН 5). Растворимость в воде (мг/дм³, 25^oC): 311 (рН 1), 20 031 (рН 5), 23 180 (рН 7),
34 196 (рН 9). Растворимость в органических растворителях (г/кг, 20^oC): этанол –
1250, диэтиловый эфир - 243, гексан – 1.1, толуол – 6.7, ксилол – 5.8; октанол – 120
г/дм³ (25^oC). 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 pK_a – 2,73. Устойчивость к фотолизу: DT₅₀ - 7.5 дня. Этилгексильный эфир 2,4-Д быстро гидролизуеться в почве, воде, а также в присутствии влаги с образованием 2,4-Д-кислоты: DT₅₀ – менее 1 дня.

Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль и пары.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD₅₀) для крыс – 639-764 мг/кг, для мышей – 138 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD₅₀) для крыс - > 1600 мг/кг; кроликов - > 2400 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK₅₀) для крыс – >1,79 мг/дм³ 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-этилгексильного 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/м³.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей $\pm 25\%$, 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 $1,4 \times 10^{-14}$ 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 ⁰ С, пределы измерения 0 - 55 ⁰ С	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 ректифицированный	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 "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 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 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 см³ помещают 50-60 см³ н-бутанола, осторожно вносят 2 см³ концентрированной серной кислоты, доводят н-бутанолом 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/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 0,0100 г 2,4-Д, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при 4-6⁰С в течение 3-х месяцев.

7.3.2. Раствор №1 2,4-Д (концентрация 10 мкг/см³) В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ исходного раствора 2,4-Д с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.3.1.), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6⁰С 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/см³). В круглодонную колбу вместимостью 50 см³ помещают 1 см³ раствора № 1 с концентрацией 2,4-Д 10 мкг/см³, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню). В колбу с сухим остатком вносят 1 см³ 2%-ного раствора серной кислоты в н-бутаноле, плотно закрывают пробкой, укрепляемой фиксатором. Помещают в термостат, нагретый до 100⁰С, выдерживают 1 час. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 10 см³ гексана и 20-25 см³ 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/см³ 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/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают по 0,5; 1; 2,5 и 5 см³ исходного раствора бутилового эфира 2,4-Д с концентрацией 2,4-Д 1 мкг/см³ (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/см³, 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/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2-5.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм³ 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: 320⁰С

испарителя: 230⁰С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 200⁰С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 7,5 град./мин до температуры 240⁰С. Время анализа 15 мин.

Скорость газа 1 (азот): 30,5 см/сек, давление 120 кПа, поток 0,94 см³/мин,

Газ (2): деление потока 1 : 6; сброс 5,7 см³/мин

Продувка: температура колонки 280⁰С, время 5 мин, газ (1): 120 кПа;

газ (2): 5 см³/мин

Хроматографируемый объем: 2 мм³

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 $0,1 \text{ мкг/см}^3$, 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 $25\text{--}30 \text{ см}^3$, 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 $5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации 2,4-Д на уровне $0,8 \text{ ПДК}$ атмосферного воздуха необходимо отобрать 125 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при $+4\text{--}6^\circ\text{C}$ - 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°C 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°C , выдерживают 1 час. Далее колбу охлаждают до комнатной температуры, вносят 5 см^3 гексана и $20\text{--}25 \text{ см}^3$

М

дистиллированной воды. Смесь интенсивно встряхивают. С помощью пипетки отбирают 2,5 см³ верхнего гексанового слоя, переносят в мерную пробирку вместимостью 5-10 см³, растворитель отдувают потоком теплого воздуха до объема 0,5 см³, 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 незэкспонированных фильтров.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию 2,4-Д в пробе атмосферного воздуха X , мг/м³, 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/см³;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

$K = 2$ (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, дм³/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 (\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 2,4-Д в пробе атмосферного воздуха – менее 0,00008 мг/м³»**

* - 0,00008 мг/м³ - предел обнаружения при отборе 125 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., Горячева Л.В. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).