

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 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 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

МУК 4.12.2006.06

« 4 » декабря 2006 г.

Дата введения: 01 января 2007 г.

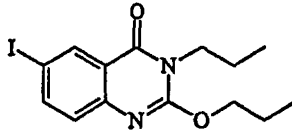
Методические указания

по измерению концентраций проквиназида в воздухе рабочей зоны методом  
капиллярной газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной  
газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации проквиназида в  
воздухе рабочей зоны в диапазоне 0,2 - 2,0 мг/м<sup>3</sup>.

Проквиназид - действующее вещество препарата ТАЛЕНДО, КЭ (200 г/л)  
фирма производитель «Дю Пон».

6-Иод-3-пропил-2-пропокси-3Н-хиназолин-4-он (IUPAC)



C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>IN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Мол. масса 372,2

Проквиназид – твердое вещество белого цвета без запаха. Температура  
плавления: 61,5 - 62<sup>0</sup>С. Давление паров: 9\*10<sup>-5</sup> Па (20<sup>0</sup>С). Плотность 1,57 г/см<sup>3</sup> (20<sup>0</sup>С).  
Растворимость в воде 0,93 мг/дм<sup>3</sup> (рН 7). Растворимость в органических  
растворителях (в г/дм<sup>3</sup>): ацетон, дихлорметан, диметилформамид, н-гексан, н-октанол,  
о-ксилол, этилацетат > 250, ацетонитрил – 154, метанол – 136. Коэффициент  
распределения н-октанол/вода: K<sub>OW</sub> logP = 5,48.

Проквиназид гидролитически стабилен при рН 4, 7 и 9; быстро разлагается  
после воздействия света путем водного фотолиза: DT<sub>50</sub> 0,03 дня.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность проквиназида (LD<sub>50</sub>) для крыс самцов – 4864 мг/кг, для крыс самок - более 2000 мг/кг; острая дермальная токсичность проквиназида (LD<sub>50</sub>) для крыс - более 5000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC<sub>50</sub>) - более 5200 мг/м<sup>3</sup>.

*Область применения препарата*

Препарат ТАЛЕНДО, КЭ (200 г/л), д.в. проквиназид – инсектицид для борьбы с иодиюмом на виноградниках в период вегетации.

Рекомендуемый ОБУВ проквиназида в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м<sup>3</sup>.

**1. Погрешность измерений**

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

**2. Метод измерений**

Измерения концентраций проквиназида выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование проквиназида из воздуха осуществляют на бумажный фильтр “синяя лента”, экстракцию с фильтра проводят уксусом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1,0 нг. Средняя полнота извлечения 94,93%.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

**3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы**

**3.1. Средства измерений**

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле $5 \times 10^{-13}$ 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 <sup>3</sup>	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°С, пределы измерения 0 - 55°С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### **3.2. Реактивы**

Проквиназид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 98,0% (фирмы «Дю Пон»)

Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790

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
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззолненные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 150 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стекланные лалочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	

Установка для перегонки растворителей

Хроматографическая колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 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 ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб, отбор проб.

### **7.1. Очистка ацетона**

Ацетон перегоняют над небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$  и прокаленным карбонатом калия 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 проквиназида для градуировки (концентрация 100  $\text{мкг/см}^3$ ).** В мерную колбу вместимостью 100  $\text{см}^3$  помещают 0,01 г проквиназида, растворяют в 40 - 50  $\text{см}^3$  ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6 $^{\circ}\text{C}$  в течение 3-х месяцев.

**7.2.2. Рабочие растворы № 1—4 проквиназида для градуировки (концентрация 1.0 - 10  $\text{мкг/см}^3$ )**

В 4 мерные колбы вместимостью 100  $\text{см}^3$  помещают по 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0  $\text{см}^3$  исходного раствора проквиназида для градуировки с концентрацией 100  $\text{мкг/см}^3$  (п. 7.2.1.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1 - 4 с концентрацией проквиназида 1.0, 2.0, 5.0 и 10.0  $\text{мкг/см}^3$ , соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6 $^{\circ}\text{C}$  в течение месяца.

Для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» используют рабочий градуировочный раствор № 4 с концентрацией проквиназида 10  $\text{мкг/см}^3$ , а также исходный градуировочный раствор с концентрацией проквиназида 100  $\text{мкг/см}^3$ .

### **7.3. Установление градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика ( $\text{мВ} \cdot \text{сек}$ ) от концентрации проквиназида в растворе ( $\text{мкг/см}^3$ ), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1  $\text{мм}^3$  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 12% 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 термомонным детектором.

Колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Температура детектора: 320<sup>0</sup>С

испарителя: 260<sup>0</sup>С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 130<sup>0</sup>С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270<sup>0</sup>С, выдержка - 3 мин.

Скорость газа 1 (азот): 25 см/сек, давление 10,263 кПа, поток 3,361 см<sup>3</sup>/мин.

Газ 2: деление потока 1:2,975; сброс 10 см<sup>3</sup>/мин.

Скорость газа 3: 30 см<sup>3</sup>/мин.

Скорость воздуха 200 см<sup>3</sup>/мин; водорода 13 см<sup>3</sup>/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм<sup>3</sup>

Ориентировочное время выхода проквиназида: 8 мин 24 сек.

#### *7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха*

Фильтры «синяя лента» последовательно по 3 раза промывают этанолом, затем ацетоном порциями 25-30 см<sup>3</sup>, 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 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации проквиназида на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 4 дм<sup>3</sup> воздуха.

Экспонированные фильтры, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильнике при температуре 4 - 6<sup>0</sup>С не более 15 дней.

*ММ*

### 8. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см<sup>3</sup>, заливают 20 см<sup>3</sup> ацетона, помещают на механический встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см<sup>3</sup>, выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40<sup>0</sup>С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см<sup>3</sup> ацетона 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 проквиназида в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированного фильтра.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 10,0 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют ацетоном.

### 9. Обработка результатов анализа

Массовую концентрацию проквиназида в пробе воздуха  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_1, \text{ где}$$

$C$  - концентрация проквиназида в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см<sup>3</sup>;

$W$  - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$V_1$  - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20<sup>0</sup>С), дм<sup>3</sup>.

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

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, дм<sup>3</sup>/мин,

$t$  - длительность отбора пробы, мин.

*HA*

**Примечание:** Идентификация и расчет концентрации проквиназида 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 ( $d$ ):  $|X_1 - X_2| \leq d$ .

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

где  $d$  - норматив оперативного контроля сходимости, мг/м<sup>3</sup>;

$d_{\text{нм}}$  - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 13%).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа  $\bar{X}$  (мг/м<sup>3</sup>), характеристика погрешности  $\delta$ , % (равна 25%),

$P = 0,95$  или

$\bar{X} \pm \Delta$  мг/м<sup>3</sup>,  $P = 0,95$ , где  $\Delta$  - 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 проквиназида в пробе воздуха менее 0,2 мг/м<sup>3</sup>»\**

*\* 0,2 мг/м<sup>3</sup> - предел обнаружения при отборе 10 дм<sup>3</sup> 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»)