

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-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.

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 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 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.Г.Онищенко

2006г.

Дата введения: с 1 января 2007 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы.

Методические указания по газохроматографическому определению
концентраций 1,1диметилгидразина в почве
МУК 4.1.2/46 -06

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ почвы на содержание 1,1диметилгидразина в диапазоне концентраций 0,01 - 0,5 мг/кг.

М.м. M_r 60,1

1,1диметилгидразин – жидкость с характерным запахом, температура кипения 62-64°C, плотность 20°C - 0,791г/см³. Растворим в воде и органических растворителях.

1,1диметилгидразин – высокотоксичное соединение, обладающее выраженным местнораздражающим и кожнорезорбтивным действием. Предельно-допустимый уровень содержания в почве 0,1 мг/кг. Класс опасности – 1.

Данный норматив представлен Федеральным медико-биологическим агентством и утвержден Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 26.12.2005г. (МУ 1.2.40-05).

1. ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностями, приведенными в таблице 1.

Таблица 1.

Приписанные характеристики погрешности МВИ и ее составляющих при доверительной вероятности 0,95.

| Диапазон концентраций 1,1-диметилгидразина, мг/кг | Показатель повторяемости (среднего квадратического отклонения повторяемости), • $\sigma_r(\Delta)$, % отн. | Показатель воспроизводимости (среднего квадратического отклонения повторяемости), • $\sigma_R(\Delta)$, % отн. | Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\Delta$, % отн. | Показатель точности (P=0,95) $\pm\Delta$, % отн. |
|---|---|---|--|--|
| от 0,01 до 0,05 вкл. | 9,0 | 11 | 8,9 | 23 |
| св. 0,05 до 0,50 вкл. | 6,2 | 8,7 | 6,0 | 18 |

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на извлечении 1,1-диметилгидразина из почвы методом дистилляции водной суспензии в присутствии Na_2S , превращением 1,1-диметилгидразина в 1,1-диметилгидразон-4-нитробензальдегид, жидкостной экстракции последнего из реакционной массы, упаривании экстракта, капиллярном хроматографическом разделении с использованием азотно-фосфорного детектирования и количественного определения методом внутреннего стандарта.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений

| | |
|---|--|
| Газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000» Детектор – ТИД (азотно-фосфорный) | Государственный реестр средств измерений №18482-99 |
| Весы аналитические ВР 221S | - ГОСТ 24104-2001 |
| Колбы мерные 2-50-2; 2-100-2 | - ГОСТ 1770-74Е |
| Меры массы | - ГОСТ 7328-82Е |
| Микрошприцы 10 и 50 мм ³ фирмы Hamilton | - Швейцария |

| | |
|---|---------------------------------------|
| Пипетки стеклянные вместимостью 1,0; 5,0 и 10см ³ | - ГОСТ 29228-91 |
| Портативный РН-метр «Эксперт-001», оснащенный электродом стеклянным комбинированным ЭСК-10601 | - КТЖГ 414318001РЭ - ГОСТ 22261-94 |
| Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик» | - 214.00045-51И1 |
| Термометр лабораторный шкальный, ТЛ-4 0-100°, цена 0,1°С | - ТУ 25-2021-003-88 |
| Цилиндр мерный, тип 2-100 | - ГОСТ 1770-74Е |

3.2. Вспомогательные устройства

| | |
|---|--|
| Хроматографическая стеклянная колонка ZB-5: длина 30м, внутренний диаметр 0,53 мм с жидкой фазой SE-54 (толщина пленки 5μм) | - Фирма "Phenomenex" |
| Баня водяная лабораторная | - ТУ 3614-022-23050963-2001 Simax (Чехия) |
| Воронка делительная с тефлоновым краном вместимостью 250см ³ | |
| Испаритель одноканальный ПЭ-2300 | |
| Электроплитка | - ГОСТ 14919-83 |
| Дистиллятор | - ТУ 61-1-721-79 |
| Установка для перегонки жидкостей, стеклянная, на шлифах. | |
| Шкаф сушильный ПЭ-4610 | 4321-020-23050963-2001ПС |

3.3. Материалы

| | |
|--------------------------|-----------------|
| Азот сжатый в баллоне | - ГОСТ 9293-74 |
| Водород сжатый в баллоне | - ГОСТ 3022-89 |
| Воздух, класс 7 | - ГОСТ 17433-80 |

3.4. Реактивы

| | |
|--|-----------------------------|
| 1,1диметилгидразин | - фирма "Merck" Германия |
| Анилин стандартный образец (1 мг/см ³) | ОСО87М911088-91 |
| Гексан, х.ч. | - ТУ 2631-003 |
| Кислота уксусная хч, ледяная | - ГОСТ 61-75 |
| Натрия гидроксид, чда | - ГОСТ 4328-77 |
| Натрий сернистый хч | - ГОСТ 596-89Е |
| 4-нитробензальдегид | - «Merck» Германия |
| Кислота хлористоводородная | - ТУ 2642—001-07500602-97 |
| Спирт этиловый | - ГОСТ Р 51652-2000 |
| Натрий хлористый, ч | - ГОСТ 4233-77 |
| Вода дистиллированная | - ГОСТ 6709-77 |

МУК-4.1.

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, не хуже указанных.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

При выполнении измерений на хроматографе соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.019-79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика с опытом работы на хроматографе и компьютере.

6. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15450-69 при температуре воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 630-800 мм рт.ст. и влажности воздуха не более 80%.

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографической колонки, приготовление контрольного образца почвы, установление градуировочных характеристик, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов.

Исходный раствор 1,1диметилгидразина для градуировки (конц. 1 мг/см³):

50 мг 1,1диметилгидразина вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения: 1 день.

Рабочие растворы для градуировки:

В мерные колбы вместимостью 100 см³ в соответствии с таблицей 2 помещают разные объемы исходного раствора 1,1-диметилгидразина и доводят до метки дистиллированной водой.

Растворы используют сразу после приготовления.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочных характеристик

| Номер раствора для градуировки | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---------|---------|--------|-------|-------|
| Объем исходного раствора (C= 1 мг/см ³), см ³ | 0,01 | 0,025 | 0,05 | 0,1 | 0,5 |
| Концентрация 1,1-диметилгидразина в градуировочном растворе, мг/см ³ | 0,00010 | 0,00025 | 0,0005 | 0,001 | 0,005 |

Раствор внутреннего стандарта:

Используется стандартный образец анилина – 1 мг/см³.

40%-ый раствор уксусной кислоты:

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 400г ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор тщательно перемешивают и переливают в сосуд с притертой пробкой.

Срок хранения: 1 месяц.

*0,1N раствор HCl приготавливается из стандарт-титра.**2%-ый раствор 4-нитробензальдегида (НБА)*

Взвешивают в стаканчике 0,8 г НБА и добавляют 50 см³ этилового спирта. Раствор перемешивают до полного растворения, подогревая на водяной бане.

Раствор готовят в день анализа.

30%-ый раствор NaOH:

В мерную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 300г NaOH и доводят до метки дистиллированной водой

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Капиллярную колонку помещают в термостат хроматографа и не подсоединяя к детектору, продувают газом носителем со скоростью 8 см³/мин при температуре 280° в течение 6 часов.

МУК-4.1.

После охлаждения колонку подключают к детектору. Готовность колонки к работе оценивают по стабильности нулевой линии.

7.3. Приготовление контрольного образца почвы.

В качестве контрольного используют образец почвы, отобранный в районе, где исключено попадание 1,1диметилгидразина в почву. Образец высушивают, освобождают от механических примесей, растирают, рассеивают, выбирая фракцию 0,5-1мм. Подготовленную таким образом почву хранят в темной хорошо укупоренной стеклянной таре.

7.4. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики устанавливают по градуировочным растворам 1,1диметилгидразина методом внутреннего стандарта. В качестве последнего применяется анилин. Для градуировки используются 5 водных растворов 1,1диметилгидразина, приготовленных по таблице 2. Затем в конические колбы вместимостью 200см³ вносят по 25г контрольной почвы, в каждый образец вводят 2,5 см³ соответствующего градуировочного раствора в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Растворы и образцы почвы для установления градуировочных характеристик

| Номер образца почвы | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-------------------------------|---------|--------|-------|-------|
| Концентрация в соответствующем градуировочном растворе 1,1диметилгидразина, мг/см ³ | 0,0001 | 0,00025 | 0,0005 | 0,001 | 0,005 |
| Объем раствора 1,1диметилгидразина, введенного в почву, см ³ | Во все по 2,5 см ³ | | | | |
| Концентрация 1,1диметилгидразина в образцах почвы, мг/кг | 0,01 | 0,025 | 0,05 | 0,1 | 0,5 |

Через 30 минут в почву добавляют 60 см³ 0,1N раствора HCl и выдерживают 2 часа при комнатной температуре, время от времени встряхивая.

Через 2 часа каждый образец отфильтровывают в перегонную колбу, добавляют по 5г Na₂S, 10г NaNH и 10 мм³ внутреннего стандарта и проводят дистилляцию проб в 5 см³ 40%-го раствора уксусной кислоты.

С помощью 30%-го раствора NaOH доводят pH отгона до 5,5 на pH-метре с магнитной мешалкой.

Затем в каждый отгон добавляют 4 см³ 2%-раствора п-НБА и нагревают 30 минут при 35°C на водяной бане.

После охлаждения проводят экстракцию полученных гидразонов 10 см³ гексана в течение 5 минут.

Гексановый слой отделяют, переносят в пробирку и упаривают досуха в токе азота с применением испарителя ПЭ-2300, затем добавляют 0,2 см³ гексана. Анализируют 10 мм³ гексанового раствора.

Анализ проводят с азотно-фосфорным детектором при следующих условиях:

- температура термостата колонки программируется от 150° (5 минут изотерма) до 280°С (30 мин.изотерма) со скоростью 10°С/мин.
- температура детектора – 300°
- температура испарителя - 300°
- скорость водорода – 12 см³/мин.
- скорость воздуха – 200 см³/мин.
- режим ввода пробы – «без сброса»
- время удерживания N,N,диметилгидразона-4-нитробензальдегида – 17,5 мин.
- время удерживания (4-нитробензилиден)анилина – 21,4 мин.

Каждый гексановый раствор анализируется 3 раза, рассчитывается среднее значение отношения площадей пиков 1,1диметилгидразина и анилина $S_{\text{ндмг}}/S_{\text{ан}}$ для каждого стандартного образца и строится график зависимости $S_{\text{ндмг}}/S_{\text{ан}}$ от концентрации 1,1диметилгидразина в образце почвы. В интервале концентраций 1,1диметилгидразина в почве 0,01-0,5 мг/кг эта зависимость линейна. Градуировка заканчивается расчетом градуировочного коэффициента:

$$K = \frac{C_{\text{ндмг}} \cdot S_{\text{ст}}}{S_{\text{ндмг}} \cdot C_{\text{ст}}}, \quad (1)$$

где:

$S_{\text{ст}}$ – площадь пика внутреннего стандарта, мв·с

$S_{\text{ндмг}}$ – площадь пика 1,1диметилгидразина, мв·с

$C_{\text{ндмг}}$ – концентрация 1,1диметилгидразина в почве, мг/кг

$C_{\text{ст}}$ – концентрация внутреннего стандарта, мг/кг

Учитывая особенности работы детектора ТИД, проверку градуировочного коэффициента проводят ежедневно не менее чем по двум стандартным образцам, а при смене реактивов – градуировку проводят заново.

7.5. Отбор проб

Пробы почвы отбирают методом конверта в соответствии с ГОСТом 17.4.4.02.84 в стеклянные емкости темного цвета и герметически укупоривают крышками. Пробы хранят при 4°С не более 2-х суток.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Отобранные пробы почвы аккуратно растирают в фарфоровой ступке до однородной массы (при этом освобождают пробы от механических примесей, корней и т.д.), взвешивают 25г почвы, помещают пробы в конические колбы, добавляют 60 см³ 0,1N HCl и выдерживают 2 часа, затем проводят все операции в соответствии с п.7.4.

Параллельно с проведением анализа определяют влажность почвы, для этого 25г свежесобранной почвы помещают в химический стакан, высушивают при температуре 105±2°С до постоянной массы.

Одновременно с анализом проб загрязнений почвы проводят анализ контрольного образца почвы, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывают площади пиков, а по ним - концентрации 1,1диметилгидразина (мг/кг) в почве, исходя из градуировочного коэффициента в соответствии с формулой:

$$C_{\text{ндмг}} = \frac{S_{\text{ндмг}}}{S_{\text{ст}}} \cdot C_{\text{ст}} \cdot K \cdot Q, \quad (2)$$

где: K – градуировочный коэффициент;

$S_{\text{ндмг}}$ – площадь пика 1,1диметилгидразина, мв·с;

$C_{\text{ст}}$ – концентрация внутреннего стандарта, мг/кг;

$S_{\text{ст}}$ – площадь пика внутреннего стандарта мв·с;

Q – поправочный коэффициент, учитывающий влажность почвы.

$$Q = \frac{100}{100 - W}, \quad (3)$$

где: W – влажность почвы при комнатной температуре (%)

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0 - m} \cdot 100, \quad (4)$$

где: m_1 – масса влажной почвы, г (вместе с массой стакана);

m_0 – масса высушенной почвы, г (с массой стакана);

m – масса стакана, г.

10. Контроль погрешности измерений

10.1. Контроль сходимости

Контроль сходимости результатов измерений выполняют ежедневно одновременно с определением градуировочного коэффициента по п.7.4. Рассчитывают среднее значение двух результатов измерений содержания 1,1-диметилгидразина, введенного в почвенный материал из градуировочного раствора. Проверяют выполнение неравенства:

$$2 \cdot \frac{C_2 - C_1}{C_2 + C_1} \leq 0,1 \quad (5)$$

Проводят измерения не менее двух градуировочных смесей взятых в диапазоне анализируемых по методике концентраций.

10.2. Контроль погрешности результатов измерений

Для контроля погрешности результатов измерения готовят аттестованный образец почвы по п.7.4.

Используя действующее значение градуировочного коэффициента рассчитывают содержание 1,1-диметилгидразина ($m_{изм.}$) по формуле 2.

Относительную погрешность измерения концентраций рассчитывают из соотношения:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{|m_{изм.} - m_{атт.}|}{m_{атт.}} \quad (6)$$

Полученное значение не должно превышать 0,2. Контроль погрешности проводят не реже 1 раза в месяц.

При превышении установленных нормативов проверяют правильность заданных параметров анализа, исправность хроматографа. Проводят тренировку элементов газовой линии хроматографа и детектора при максимально высокой допустимой температуре, как это рекомендовано техническим описанием и инструкцией по эксплуатации прибора. Более тщательно выполняют градуировку.