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

gost.e-ecolog.ru

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 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. Газохроматогрофическое 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

«1» декабря 2006г.

Дата введения: «1 марта 2007»

4.1. Методы контроля. Химические факторы.

Методические указания по газохроматографическому определению концентраций 1,1диметилгидразина в почве
МУК 4.1.2146 -06

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

$(CH_3)_2 NNH_2$ М.м. $M_м$ 60,1

1,1диметилгидразин – жидкость с характерным запахом, температура кипения 62-64°С, плотность 20°С - 0,791г/см^3. 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 1,1диметил-гидразина, 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), ±Δ, % отн.	Показатель точности (P=0,95) ±Δ, % 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 1,1диметилгидразина из почвы методом дистилляции водной суспензии в присутствии Na_2S, превращением 1,1диметилгидразина в 1,1диметилгидразон-4нитробензальдегид, 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 BP 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	- КТЖГ 414318001РЭ
электродом стеклянным комбинированным ЭСК-10601	- 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
Воронка делительная с тефлоновым краном вместимостью 250см^3	Simax (Чехия)
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 "Merk" 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	- «Merk» Германия
Кислота хлористоводородная	- ТУ 2642—001-07500602-97
Спирт этиловый	- ГОСТ Р 51652-2000
Натрий хлористый,ч	- ГОСТ 4233-77
Вода дестиллированная	- ГОСТ 6709-77

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±5)°С, 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/см^3):

50 мг 1,1диметилгидразина вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения: 1 день.

Рабочие растворы для градуировки:

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ в соответствии с таблицей 2 помещают разные объемы исходного раствора 1,1диметилгидразина 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 (С= 1 мг/$см^3$), $см^3$	0,01	0,025	0,05	0,1	0,5
Концентрация 1,1диметилгидразина 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/$см^3$.

40%-ый раствор уксусной кислоты:

В мерную колбу вместимостью 1$дм^3$ 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 $см^3$ 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 $дм^3$ 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 $см^3$/мин при температуре 280° в течение 6 часов.

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 200см^3 вносят по 25г контрольной почвы, в каждый образец вводят 2,5 см^3 соответствующего градиуровочного 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 см^3 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 Na_2S, 10г NaHl и 10 мм^3 внутреннего стандарта и проводят дистилляцию проб в 5 см^3 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 см^3 2%-раствора n-НБА и нагревают 30 минут при 35°С на водяной бане.

После охлаждения проводят экстракцию полученных гидразонов10 см^3 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 $см^3$ гексана. Анализируют 10 $мм^3$ 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 $см^3$/мин.
- скорость воздуха – 200 $см^3$/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 $S_{НДМГ}/S_{АН.}$ для каждого стандартного образца и строится график зависимости $S_{НДМГ}/S_{АН.}$ 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:

$$K = \frac{C_{НДМГ} \bullet S_{ст}}{S_{НДМГ} \bullet C_{ст}}, \qquad (1)$$

где:

$S_{ст}$ – площадь пика внутреннего стандарта, мв·с
$S_{НДМГ}$ – площадь пика 1,1диметилгидразина, мв·с
$C_{НДМГ}$ – концентрация 1,1диметилгидразина в почве, мг/кг
$C_{ст}$ – 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 $см^3$ 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 свежеотобранной почвы помещают в химический стакан, высушивают при температуре 105±2^{0}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:

$$C_{НДМГ} = \frac{S_{НДМГ}}{S_{ст}} \bullet C_{ст} \bullet K \bullet Q, \qquad (2)$$

где: К – градуировочный коэффициент;

$S_{НДМГ}$- площадь пика 1,1диметилгидразина, мв·с;

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

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

Q - поправочный коэффициент, учитывающий влажность почвы.

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

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

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

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 1,1диметилгидразина, введенного в почвенный материал из градуировочного раствора. Проверяют выполнение неравенства:

$$2 \bullet \frac{C_2 - C_1}{C_2 + C_1} \le 0{,}1 \qquad (5)$$

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 1,1диметилгидразина ($m_{изм.}$) по формуле 2.

Относительную погрешность измерения концентраций рассчитывают из соотношения:

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

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.

gost.e-ecolog.ru