

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 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

2006г.

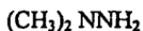
Дата введения: с 1 января 2007г.

#### 4.1. Методы контроля. Химические факторы.

Методические указания по газохроматографическому определению  
 концентраций 1,1диметилгидразина в почве  
 МУК 4.1.246 -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. М<sub>н</sub> 60,1

1,1диметилгидразин – жидкость с характерным запахом, температура кипения 62-64°C, плотность 20°C - 0,791г/см<sup>3</sup>. 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-диметил-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), $\pm\Delta$ , % 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  $\text{Na}_2\text{S}$ , 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»	Государственный реестр средств измерений №18482-99
Детектор – ТИД (азотно-фосфорный)	- ГОСТ 24104-2001
Весы аналитические ВР 221S	- ГОСТ 1770-74Е
Колбы мерные 2-50-2; 2-100-2	- ГОСТ 7328-82Е
Меры массы	- Швейцария
Микрошприцы 10 и 50 мм <sup>3</sup> фирмы Hamilton	

Пипетки стеклянные вместимостью 1,0; 5,0 и 10см <sup>3</sup>	- ГОСТ 29228-91
Портативный РН-метр «Эксперт-001», оснащенный электродом стеклянным комбинированным ЭСК-10601	- КТЖГ 414318001РЭ - ГОСТ 22261-94
Программное обеспечение «Хроматэк Аналитик»	- 214.00045-51ИИ
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 <sup>3</sup>	
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 <sup>3</sup> )	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 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/см<sup>3</sup>):*

50 мг 1,1диметилгидразина вносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения: 1 день.

*Рабочие растворы для градуировки:*

В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0,01	0,025	0,05	0,1	0,5
Концентрация 1,1-диметилгидразина в градуировочном растворе, мг/см <sup>3</sup>	0,00010	0,00025	0,0005	0,001	0,005

*Раствор внутреннего стандарта:*

Используется стандартный образец анилина – 1 мг/см<sup>3</sup>.

*40%-ый раствор уксусной кислоты:*

В мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> 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 готовится из стандарт-титра.*

*2%-ый раствор 4-нитробензальдегида (НБА)*

Взвешивают в стаканчике 0,8 г НБА и добавляют 50 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>/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 закупоренной 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<sup>3</sup> вносят по 25г контрольной почвы, в каждый образец вводят 2,5 см<sup>3</sup> 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 <sup>3</sup>	0,0001	0,00025	0,0005	0,001	0,005
Объем раствора 1,1диметилгидразина, введенного в почву, см <sup>3</sup>	Во все по 2,5 см <sup>3</sup>				
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<sup>3</sup> 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<sub>2</sub>S, 10г NaNH и 10 мм<sup>3</sup> внутреннего стандарта и проводят дистилляцию проб в 5 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 2%-раствора п-НБА и нагревают 30 минут при 35°C на водяной бане.

После охлаждения проводят экстракцию полученных гидразонов 10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> гексана. Анализируют 10 мм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>/мин.
- скорость воздуха – 200 см<sup>3</sup>/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:

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

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<sup>3</sup> 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 свежееотобранной 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 1,1диметилгидразина, 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 1,1диметилгидразина ( $m_{изм.}$ ) по формуле 2.

Относительную погрешность измерения концентраций рассчитывают из соотношения:

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

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.