Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по методам контроля

Сборник
МУК 4.1.2662—4.1.2667—10;
4.1.2669—4.1.2672—10

Издание официальное

Москва • 2010

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по методам контроля

Сборник
МУК 4.1.2662—4.1.2667—10;
4.1.2669—4.1.2672—10

ББК 51.21
М54

М54 Методические указания по методам контроля: Сборник.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010.—148 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены имени Ф. Ф. Эрисмана (авторы В.Н. Ракитский, Т.В. Юдина, Л.В. Горячева, Н. Е. Федорова, В. Н. Волкова, М. В. Ларькина, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 10.06.2010 № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2.08.2010.

4. Вводятся в действие с 1 октября 2010 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Подписано в печать 23.12.10

Формат 60x88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 200 экз. Заказ 113

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2010
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010

Содержание

Определение остаточных количеств 2,4-Д в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2662—10 4

Измерение концентраций пендиметалина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2663—10 19

Измерение концентраций аминопиралида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2664—10 30

Определение остаточных количеств имазамокса в семенах и масле рапса методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2665—10 46

Определение остаточных количеств МЦПА в воде и почве методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2666—10 64

Измерение концентраций изопротурона в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2667—10 79

Измерение концентраций пеноксулама в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2669—10 93

Измерение концентраций дифлюфеникана в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2670—10 107

Измерение концентраций биксафена в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2671—10 121

Определение остаточных количеств боскалида в яблоках, ягодах винограда, яблочном и виноградном соках, луке-репке методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2672—10 134

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
02 августа 2010 г.
Дата введения: 1 октября 2010 г.

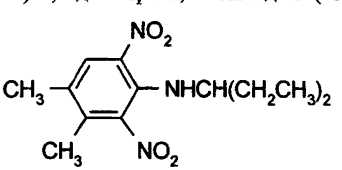
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пендиметалина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2663—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации пендиметалина в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,0064—0,064 мг/м^3.

N-(1-этилпропил)-2,6-динитро-3,4-ксилидин (IUPAC)



$C_{13}H_{19}N_3O_4$
Мол. масса 281,3

Кристаллическое вещество желто-оранжевого цвета. Плотность 1,19 (при 25 °С). Температура плавления 54—58 °С. Давление паров при 25 °С: 4,0 мПа. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей – бензоле, толуоле, хлороформе, дихлорметане. Слабо растворим в петролейном эфире. Растворимость в ацетоне – 700; ксилоле – 628, гептане – 138, изопропаноле – 77 г/дм^3 (при 26 °С). Растворимость в воде – 0,3 мг/дм^3, кукурузном масле – 148 г/дм^3.

Пендиметалин устойчив при хранении в интервале температур 5—130 °С, в кислых и щелочной средах. Медленно разрушается на свету. DT_{50} в воде – менее 21 дня.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1250 мг/кг (самцы), 1050 мг/кг (самки); мышей – 1620 мг/кг (самцы), 1340 мг/кг (самки); кроликов > 5000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 5000 мг/кг.

Область применения препарата

Пендиметалин – селективный гербицид для борьбы с однолетними двудольными и злаковыми сорными растениями.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,008 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций пендиметалина выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование пендиметалина из воздушной среды осуществляют в два последовательно соединенных поглотительных прибора Рыхтера, заполненных 10 см^3 этилового спирта.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг. Средняя полнота извлечения – 90,85 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3{,}5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001

Микрошприц SGE-Cromatec, вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206-08
Аспирационное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЕК» г. С.-Петербург)	Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 25.04-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Колбы мерные вместимостью 100 см3	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см^3	ГОСТ 29227—91

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пендиметалин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,5 %, аттестованное значение погрешности ± 0,5 % (НПК «Блок-1»)	ГСО 7663—99
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
н- Гексан, хч	ТУ 2631-003-0580799—98
Калий марганцовокислый (перманганат калия)	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (калия карбонат, поташ) безводный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка растворителей).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082-2003
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336—82
Поглотительный прибор Рыхтера	ТУ 25-11-1136—75

Ректификационная колонна с числом
теоретических тарелок не менее 30
Ротационный вакуумный испаритель
Стекловата
Установка для перегонки растворителей
Хроматографическая колонка капиллярная
НР-35, длиной 30 м, внутренним диаметром
0,32 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—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019—79, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. 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—90.

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 ± 5) °С 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 растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка поглотительных приборов Рыхтера, отбор проб.

7.1. Очистка растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.2. Очистка 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 прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор пендиметалина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пендиметалина, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 3-х месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 для внесения (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают раствор № 1 с концентрацией пендиметалина 10,0 мкг/см^3.

Хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 30-ти дней.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 пендиметалина для градуировки и внесения (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией пендиметалина 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3. Данные растворы используют при

оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

Растворы № 2—5 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14-ти дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации пендиметалина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1. Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений. Устанавливают площади пиков, на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 16 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная НР-35, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 300 °С

испарителя: 230 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 160 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 9 мин.

Скорость газа 1 (азот): 30,87 см^3/сек, давление 68,3 кПа, поток 1,4 см^3/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 10, сброс 14 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода пендиметалина: ~ 12 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

7.4. Подготовка поглотительных приборов для отбора проб воздуха

В поглотительные приборы Рыхтера помещают по 10 см^3 этилового спирта, два поглотительных сосуда соединяют последовательно, герметизируют заглушками.

8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

Воздух аспирируют с объемным расходом 0,5 дм^3/мин через два последовательно соединенных поглотительных приборов Рыхтера, заполненных по 10 см^3 этилового спирта.

Для измерения концентрации пендиметалина на уровне 0,8 ОБУВ необходимо отобрать 16 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, герметизированных заглушками, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 30 дней.

9. Выполнение измерений

Содержимое поглотительных приборов переносят в круглодонную колбу на 100 см^3, поглотители дополнительно обмывают еще 2—3 см^3 этилового спирта, который также переносят в колбу, растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 см^3 гексана 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 пендиметалина в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор 1,0 мкг/см^3, разбавляют гексаном (не более, чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

Концентрацию пендиметалина в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация пендиметалина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3.

$$V_t = R \cdot P \cdot ut/(273 + T), \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), град.С,

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин,

t – длительность отбора пробы, мин.

R – коэффициент, равный 0,357 для атмосферного воздуха.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости (таблица), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % (таблица), P = 0,95 или

$$\overline{X} \pm \Delta \text{ мг/м}^3, \text{ P} = 0{,}95, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3 ;

$$\Delta = \delta \cdot X/\ 100,$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, таблица), %.

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 пендиметалина в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0064 мг/м^3»*

** – 0,0064 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 16 дм^3 атмосферного воздуха.*

12. 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».

Таблица

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Характеристика погрешности, ± δ,%, P = 0,95	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3 (P = 0,95, m = 2)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, мг/м^3	Предел повторяемости, r, мг/м^3	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3 (P = 0,95, m = 2)
Атмосферный воздух	0,0064—0,064 мг/м^3	20 %	$0,21 \cdot \overline{X}$	$0,015 \cdot \overline{X}$	$0.04 \cdot \overline{X}$	$0,05 \cdot \overline{X}$

X – массовая концентрация анализируемого компонента в пробе, $\overline{X}$ – среднее значение (мг/м^3).

12.1. Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы атмосферного воздуха. Объем отобранной для контроля процедуры выполнения анализа пробы воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Экспонированную пробу

делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (величина добавки $X_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X′. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X′), получают в условиях *повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов* и т. д.).

Решение об удовлетворительности процедуры анализа принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - X_д| \le K, \qquad (2)$$

где $K = 0{,}21 \cdot \overline{X}$,

$\overline{X} = 1/2(X + X' - X_д)$

X, X' – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой, соответственно, мг/м^3;

$X_д$ – величина добавки, мг/м^3;

K – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м^3.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \qquad (3)$$

где $R = 0{,}12 \cdot \overline{X}$;

$\overline{X} = 1/2(X_1 + X_2)$,

где X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/м^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м^3.

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

13. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Горячева Л. В. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru