Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение химических соединений в биологических средах

Сборник методических указаний
МУК 4.1.763—4.1.779—99

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2000

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
6 июля 1999 г.
Дата введения: 6 сентября 1999 г.

Определение химических соединений в биологических средах

Сборник методических указаний МУК 4.1.763—4.1.779—99

Область применения

Методические указания по определению концентраций химических веществ в биологических средах предназначены для использования в системе госсанэпиднадзора России, в лечебных и научных учреждениях, работающих в области профпатологии и экологии человека, научно-исследовательских институтах, занимающихся вопросами гигиены окружающей среды.

Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля за содержанием химических соединений и металлов в различных биологических средах (кровь, моча, желчь, волосы, женское молоко) у населения, проживающего в районах с повышенным уровнем загрязнения окружающей среды.

В сборнике представлены 17 методик по измерению концентраций 30 химических веществ в биологических средах. Методики основаны на использовании физико-химических методов анализа – спектрофотометрии, потенциометрии, газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии, атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

Анализируемые вещества относятся к различным классам соединений: неорганическим веществам, ароматическим углеводородам, спиртам, альдегидам, ароматическим аминам, фенолам.

Включенные в сборник методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа 8.563—96 «Методики выполнения измерений», ГОСТа Р 1.5—92 «Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов», МИ 2336—95 «Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания», МИ 2336—96 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Методические указания одобрены и рекомендованы комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Минздраве Российской Федерации.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
6 июля 1999 г.
МУК 4.1.778—99
Дата введения: 6 сентября 1999 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение содержания цинка, никеля, меди и хрома в женском молоке методом атомной абсорбции

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа 8.563—96 «Методики выполнения измерений» и ГОСТа Р1.5—92 «Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов». Методика анализа метрологически аттестована и обеспечивает определение в молоке цинка в диапазоне концентраций 0,50—5,0 мкг/см^3, никеля – 0,05—5,0 мг/см^3, меди – 0,10—1,0 мг/см^3, хрома – 0,05—1,0 мг/см^3.

ЦИНК (Zn) Атом. масса – 65,37

Цинк – голубовато-серебристый металл. $T_{плавл}$ – 419,5 °С, $T_{кип}$ – 906,2 °С, плотность – 7,14 г/см^3. Растворим в кислотах и щелочах. Относится к 3 классу опасности.

НИКЕЛЬ (Ni) Атом. масса – 58,71

Никель – серебристый металл. $T_{плавл}$ – 1453 °С, $T_{кип}$ – 2140 °С, плотность – 8,9 г/см^3. Растворим в воде за сутки 0,15 мг%. Растворим в разбавленных кислотах. Относится к 1 классу опасности.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

МЕДЬ (Cu) Атом. масса – 63,55

Медь – розовый или красноватый металл. $T_{плавл}$ – 1083 °С, $T_{кип}$ – 2543 °С, плотность – 8,93 г/см^3. Растворим в HNO_3 и в горячей концентрированной H_2SO_4. Порошкообразная медь растворяется в 0,3 %-ном растворе HCl и в желудочном соке. Относится к 3 классу опасности.

ХРОМ (Cr) Атом. масса – 51,99

Хром – твердый блестящий металл. $T_{плавл}$ – 1890 °С, $T_{кип}$ – 2480 °С, плотность – 6,92 г/см^3. Химически малоактивен. При обычных условиях устойчив к кислороду и влаге. Царская водка и HNO_3 пассивируют хром. Относится к 3 классу опасности.

Сущность метода

Методика основана на измерении содержания металлов в биологическом материале (молоке), после соответствующей подготовки проб биоматериала.

Определение элементов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии основано на поглощении света соответствующей длины волны исследуемого элемента в высокотемпературном пламени.

Для измерения используется поглощение с длиной волны, соответствующей максимуму поглощения определяемого металла при прохождении через содержащий пары атомов металлов слой воздуха: цинк – 213,9 нм, никель – 232,0 нм, медь – 324,4 нм, хром – 357,9 нм.

На одно элементоопределение в среднем затрачивается 7—10 мин, с учетом прогрева лампы и юстировки аппаратуры, при этом выполняется 3—5 параллельных измерений.

Методика обеспечивает выполнение измерений с суммарной погрешностью результата измерений не более 25 % при доверительной вероятности 0,95.

Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

При выполнении применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

Средства измерений

Атомно-абсорбционный спектрофотометр С115-М, 2.851.034—04ТО, Perkin Elmer 3110	
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 19491—74
Колбы мерные вместимостью 100, 200, 250, 500, 1000 см^3.	ГОСТ 1770—74
Пипетки вместимостью 1, 5, 10 см^3	ГОСТ 20297—74
Пробирки с пришлифованными пробками П 4—5—14/23	ГОСТ 1770—74
Государственные образцы стандартов (ГСОРМ), ГСОРМ-24 – 1 мкг/см^3	ГСО 4146—97

Вспомогательные устройства

Редуктор ацетиленовый ДАП-1—65	ГОСТ 5.1381—72
Аппарат для бидистилляции воды БД-06	ТУ 25—11—43—69
Сушильный шкаф ШСС-80	ГОСТ 13474-70
Муфельный шкаф	
Холодильник для хранения проб	
Тигли средние	
Воронки диаметром 2 и 5 см	
Фильтры обеззоленные белая лента	
Песчаная баня	
Плитка типа ПЭК-800/3	ТУ 92—208—74

Материалы

Ацетилен в балоне	ГОСТ 949—73

Реактивы

Кислота азотная концентрированная, осч.	ГОСТ 4461—77

Требования к безопасности

Помещение для проведения измерений должно соответствовать требованиям «Пожарных норм проектирования зданий и сооружений» (СНиП ПА-5-700) и «Санитарных норм проектирования промышленных предприятий» (СН-245-71) и СНиП-74.

При выполнении работ должны быть соблюдены меры противопожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТа 12.1.004—85 и правила техники безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.007—76.

При работе необходимо соблюдать «Правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях», утверждены МЗ СССР 20.12.82 (М.,1981), и «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утверждены Госгортехнадзором СССР 27.11.87 (М.: Недра,1989).

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

При выполнении измерений на приборе соблюдают правила, указанные в «Руководстве по правилам эксплуатации спектрофотометра».

Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, прошедшие обучение по работе на атомно-абсорбционном спектрофотометре. К обслуживанию допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера КИП и А, прошедшие инструктаж по технике безопасности на рабочем месте и ознакомленные с правилами обслуживания спектрофотометра.

Условия измерений

При проведении процессов приготовления растворов и подготовки проб к анализу соблюдают следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 10) °С;
- атмосферное давление 630—800 мм рт. ст.;
- влажность воздуха – не более 80 % при температуре 25 °С.

Выполнение измерений на атомно-абсорбционных спектрофотометрах С115-М и Perkin Elmer 3110 проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией по прибору.

Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра, приготовление стандартных растворов, построение калибровочной кривой.

Приготовление стандартных смесей

Для приготовления заданных концентраций стандартных растворов исследуемых металлов при измерении проб молока используется бидистиллированная вода. Основной стандартный раствор готовят из стандартного образца с концентрацией по металлу 1,05—0,95 мг/см³ путем разведения 0,1 н HNO_3 в мерной колбе вместимостью 100 см³. Для приготовления рабочих стандартных растворов в каждую колбу вносят основной стандартный раствор с концентрацией по металлу 5 мкг/см³ в количестве, соответствующем таблице. Срок хранения – 3 дня.

Таблица

Стандартные смеси для установления градуировочной характеристики при определении концентрации железа, цинка и никеля, меди и хрома (фрагмент шкалы)

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4
Объем исходной стандартной смеси (5 мкг/см³), см³	2	5	10	20
Содержание металла, мкг/см³	0,10	0,25	0,50	1,00

Подготовка прибора к анализу

Атомно-абсорбционный спектрофотометр обеспечивается ацетиленом, сжатым воздухом, набором спектральных ламп, образцами стандартных растворов определяемых металлов и после соответствующей подготовки и прогрева выводится на рабочий режим согласно инструкции. В качестве нулевого раствора используется 0,1 н HNO_3.

Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных смесях растворов металлов. Она выражает зависимость величины абсорбции от концентрации (мкг) и строится по 4 сериям стандартных растворов. Каждую серию, состоящую из 4 стандартных растворов, готовят непосредственно перед использованием путем разведения из основного стандартного раствора.

Отбор проб

Отобранные пробы объемом не менее 25 см³ помещают в химически чистые стаканы, добавляя 0,5 см³ хлороформа. Пробы хранят в морозильной камере 1—5 дней.

Выполнение измерений

Измерение концентрации металлов в молоке производится после подготовки пробы к анализу. Отобранные пробы молока не менее 25 см³ помещают в чашку для выпаривания и выпаривают на песчаной бане до густого остатка. Затем остаток высушивают в течение 1,5 ч при температуре 110 °С в сушильном шкафу и далее в течение 1,5 ч при температуре 250 °С. После чего к пробе добавляют на кончике шпателя сульфат аммония и при температуре 450—500 °С пробу озоляют в течение 1,5 ч в муфельной печи. После остывания в эксикаторе к пробе добавляют 0,3—0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и выпаривают до «влажных солей». Затем к охлажденному остатку приливают 5 см³ 1 %-ного HNO_3 и оставляют на 30—40 мин, отфильтровывают и переносят в пробирку с пришлифованной пробкой. Результаты измерений концентраций металлов регистрируют по показаниям прибора с цифровой индикацией, откалиброванного согласно концентрациям рабочих стандартных растворов определяемого металла. Точность настройки прибора проверяется введением стандартного образца заданной концентрации через каждые пять проб, в случае необходимости осуществляется перекалибровка. 25 % исследуемых проб выполняются с внутренним контролем.

Расчет концентраций содержания металлов в молоке проводят по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{V_1}, \text{ где}$$

a – концентрация, определяемая по калибровочному графику, мкг/см³,

V – общий объем анализируемой пробы, см³,

V_1 – объем минерализованной пробы молока, взятого для анализа, см³.

Внутренний оперативный контроль

Внутренний оперативный контроль качества результатов контрольного химического анализа (сходимость, воспроизводимость, точность) осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению (МИ 2335—95).

Оперативный контроль воспроизводимости

Периодичность контроля воспроизводимости измерения зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются представительные пробы. Отбирают 2 пробы молока и каждую из них анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают 2 результата анализа, используя разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов и разные экземпляры ГСО для градуировки прибора. В работе должны участвовать 2 аналитика.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le 0{,}01D \cdot \overline{X}\text{, где}$$

$\overline{X}_1$ – результат анализа рабочей пробы, мкг/см^3;

$\overline{X}_2$ – результат анализа этой же пробы, полученной другим аналитиком с использованием другого прибора, другой мерной посуды и другой партии реактивов, мкг/см^3;

D – допустимые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы, % ($D = 25$ %).

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

Оперативный контроль точности

Периодичность контроля погрешности измерений зависит от количества рабочих измерений за контролируемый период и определяется планами контроля.

Образцами для контроля являются представительные пробы биосред, к которым делаются добавки в виде раствора. Отбирают

2 пробы и к одной из них делают добавку в виде раствора таким образом, чтобы их содержание увеличилось по сравнению с исходным на 50—150 %. Каждую пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы X и рабочей пробы с добавкой X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы X и рабочей пробы с добавкой X' получают не по возможности, а в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Результаты контроля признаются удовлетворительными, если выполняется условие:

$$| X' - X - C | < K_Д, \text{ где}$$

С – добавка к пробе в виде раствора с концентрацией мкг/см^3;

$K_Д$ – норматив оперативного контроля погрешности, мкг/см^3.

При внешнем контроле ($P = 0,95$) принимают

$$K_\delta = \sqrt{\Delta^2_{x'} + \Delta^2_x}, \text{ где}$$

$\Delta^2_{x'}$ и Δ^2_x – характеристики погрешностей для исходной пробы и пробы с добавкой, мкг/см^3.

$$\Delta_{x'} = 0,165 \cdot X' \text{ и } \Delta_x = 0,165 \cdot X$$

При внутрилабораторном контроле ($P = 0,90$) принимают, что

$$K'_Д = 0,84 \cdot K_Д$$

При превышении оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и их устраняют.

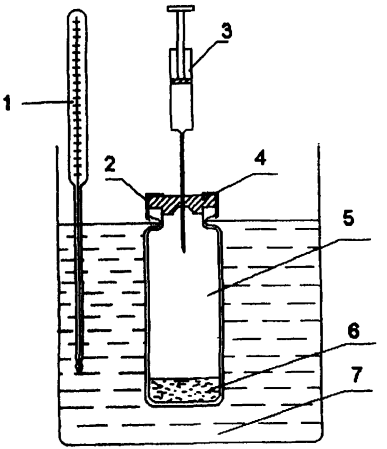


Рис. 1. Установка для создания равновесной паровой фазы.
1 – термометр; 2 – накидная гайка; 3 – шприц; 4 – резиновая мембрана; 5 – равновесный сосуд; 6 – проба; 7 – термостатируемая жидкостная баня.

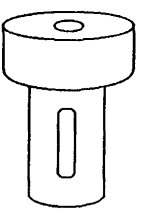
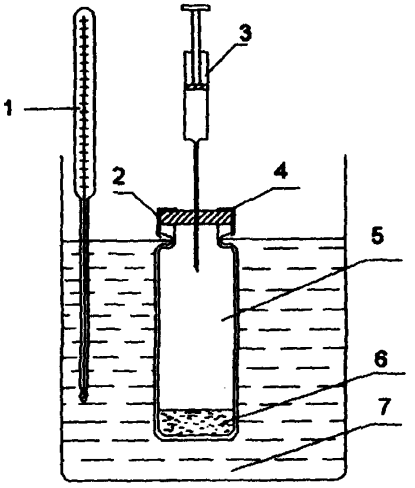


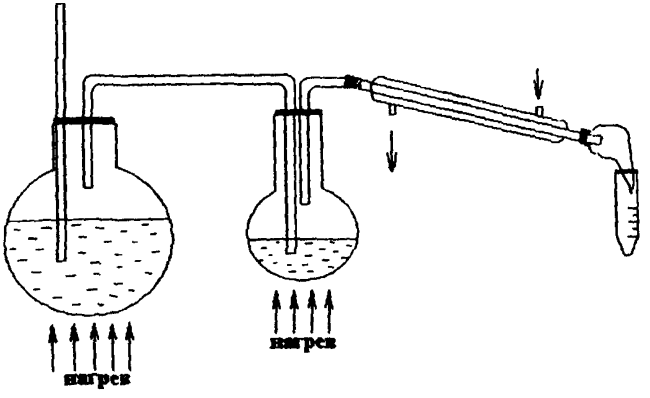
Рис. 2. Стакан с навинчивающейся крышкой для фиксации пробки на флаконе.

Приложение Б



Прибор для анализа равновесной паровой фазы:
1 – термометр; 2 – накидная гайка; 3 – шприц; 4 – резиновая мембрана; 5 – равновесный сосуд; 6 – проба; 7 – термостатируемая жидкостная баня

Приложение В



Установка для перегонки с водяным паром

gost.e-ecolog.ru