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

4.1. МЕТОДЫ КОНТОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2243—4.1.2259—07

Выпуск 49

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—224 с.

1. Подготовлены: ГУ НИИ медицины труда РАМН (Л. Г. Макеева – руководитель, Г. В. Муравьёва, Е. М. Малинина, Е. Н. Грицун, Н. Л. Гришечко, Г. Ф. Громова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 21.06.2007).

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

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Технический редактор Г. И. Климова

Подписано в печать 19.11.09

Формат 60x88/16 Печ. л. 14,0

Тираж 500 экз. Заказ

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

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

Содержание

Введение 5
Измерение массовых концентраций бенз(а)пирена в воздухе рабочей зоны спектрально-флуоресцентным методом: МУК 4.1.2243—07 6
Измерение массовых концентраций 2-бензил-4-хлорфенола (БХФ) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии: МУК 4.1.2244—07 30
Измерение массовых концентраций 2-[4-(1,3-бензодиоксол-5-илметил)-1-пиперазинил]пиримидина (ПИРИБЕДИЛ) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.2245—07 43
Измерение массовых концентраций 3-[3-(1,1'-бифенил)-4-ил-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафталенил]-4-гидрокси-Н-1-бензопиран-2-она (дифенакум) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии(ВЭЖХ): МУК 4.1.2246—07 53
Измерение массовых концентраций N-[[(гексагидроциклопента[с]пиррол-2(1Н)-ил)амино]карбонил]-4-метилбензенсульфонамида (ГЛИКЛАЗИД) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ): МУК 4.1.2247—07 63
Измерение массовых концентраций 3-(аминосульфонил)-4-хлор-N-(2,3-дигидро-2-метил-1Н-индол-1-ил)бензамида (ИНДАПАМИД) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.2248—07 74
Измерение массовых концентраций 2-фенилфенола (4-фенилгидроксибензола, орто-фенилфенола, ФФ) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии: МУК 4.1.2249—07 84
Измерение массовых концентраций (±)-цис-1-Ацетил-4-[4-[[2-(2,4-дихлорфенил)-2-(1Н-имидазол-1-илметил)-1,3-диоксолан-4-ил]метокси]фенил]пиперазина (КЕТОКОНАЗОЛ) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.2250—07 97
Измерение массовых концентраций тетракарбонила никеля (ТКН) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии: МУК 4.1.2251—07 112
Измерение массовых концентраций суммы стероидных сапонинов Юкки Шидигера в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии: МУК 4.1.2252—07 130
Измерение массовых концентраций (±)-N-метил-гамма-[4-(трифторметил) фенокси] бензолпропанамина гидрохлорида (флуоксетин) в воздухе рабочей зоны спектрофотометрическим методом: МУК 4.1.2253—07 146

Измерение массовых концентраций поли-1,4β-О-ацетатбутаноат-Д-пиранозил-Д-глюкопиранозы (АЦЕТОБУТИРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ) спектрофотометрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2254—07 156

Измерение массовых концентраций N-[2-[(2,6-диметилфенил)амино]-2-оксоэтил]-N,N-диэтил-бензолметанаминийбензоата (бензилдиэтил ((2,6-ксилилкарбомоил)-метил)аммоний бензоата, денатония бензоата, битрекса) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2255—07 166

Измерение массовых концентраций диметилсульфоксида (ДМСО) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии: МУК 4.1.2256—07 179

Измерение массовых концентраций 2-(диметиламино)этанола (N,N-диметилэтаноламина), 1,4-диазабицикло [2,2,2]октана (триэтилендиамина) и 2-аминоэтанола (этаноламина) при совместном присутствии их в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом: МУК 4.1.2257—07 190

Измерение массовых концентраций ди-(2-гидроксиэтил)-амина (диэтаноламина) методом газовой хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2258—07 205

Измерение массовых концентраций 3-изотиоцианатпроп-1ена (2-пропенилизотиоцианат, горчичное масло) методом спектрофотометрии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2259—07 215

Введение

Сборник Методических указаний «Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны (выпуск 49) разработан с целью обеспечения контроля соответствия фактических концентраций вредных веществ их предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочным безопасным уровням воздействия (ОБУВ) и является обязательным при осуществлении санитарного контроля.

Включенные в данный сборник методические указания по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ «Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования», ГОСТ Р 8.563-96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерениий», ГОСТ Р ИСО 5725-(части 1-6) «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Методики выполнены с использованием современных методов исследования, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать концентрации химических веществ на уровне и ниже их ПДК и ОБУВ в воздухе рабочей зоны, установленных в гигиенических нормативах ГН 2.2.5.1313-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» и ГН 2.2.5.1314-03 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» и дополнениях к ним.

Методические указания по измерению массовых концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны предназначены для центров Госсанэпиднадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также научно-исследовательских институтов и других заинтересованных министерств и ведомств.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
17 августа 2007 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций суммы стероидных сапонинов Юкки Шидигера в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии

Методические указания
МУК 4.1.2252—07

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем массовых концентраций суммы стероидных сапонинов Юкки Шидигера (далее по тексту сапонины Юкки) методом хромато-масс-спектрометрии в диапазоне массовых концентраций от 2,0 до 34 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Название и структура

Сапонины Юкки представляют собой сумму стероидных гликозидов ряда спиростана и фуростана, выделенных из растительного сырья. Растительным сырьем для получения сапонинов служит холодный экстракт различных частей растений, относящихся к виду Юкка Шидигера. Большая часть сапонинов выделена в чистом виде и охарактеризована.

Состав экстракта сапонинов Юкки представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав экстракта сапонинов Юкки

Сапонины № п/п	Эмпирическая формула	Молекулярная масса сапонина	Доля по отношению к общему количеству сапонинов в препарате, %	Молекулярная масса агликона (сапогинина)
1	$C_{44}H_{69}O_{18}$	886	24,0	432
2	$C_{39}H_{63}O_{13}$	739	66,0	417
3	$C_{44}H_{71}O_{17}$	871		417
4	$C_{45}H_{70}O_{19}$	915,5	0,1	416
5	$C_{39}H_{63}O_{14}$	755	3,1	433
6	$C_{45}H_{75}O_{19}$	919	6,8	435
7	$C_{50}H_{81}O_{23}$	1049,5		435
8	$C_{50}H_{79}O_{23}$	1047,5		433

Название сапонинов Юкки по ИЮПАК:

№ 1. *3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-ксилопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил-5*β*(25*R*)-спиростан-*3β*-ол-12-он

№ 2. *3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-*β*-D-глюкопиранозил-5*β*(25*S*)-спиростан-*3β*-ол

№ 3. *3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-ксилопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил-5*β*(25*S*)-спиростан-*3β*-ол

№ 4. *3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-глюкопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил-5*β*(25*R*)-спиростан-*3β*-ол-12-он

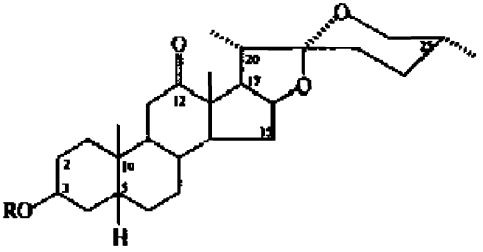
№ 5. *3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-*β*-D-галактопиранозил-5*β*(25*S*)-спиростан-*2β,3β*-диол

№ 6. *3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-*β*-D-глюкопиранозил -5*β*(25*R*)-фуростан-*3β*,22*α*,26-триол 26-O-*β*-D-глюкопиранозид

№ 7. *3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-ксилопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил-5*β*(25*R*)-фуростан-*3β*,22*α*,26-триол 26-O-*β*-D-глюкопиранозид

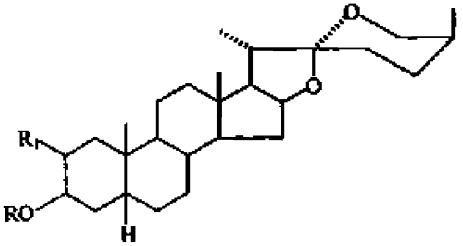
№ 8. *3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-ксилопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил-5*β*(25*R*)-фурост20(22)-ен*3β*,26-диол-12-он 26-O-*β*-D-глюкопиранозид.

Структурные формулы сапонинов Юкки:



№ 1. R–*3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-ксилопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил

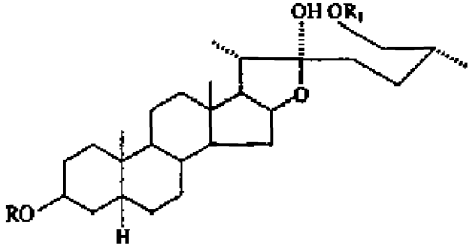
№ 4. R–*3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-глюкопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил



№ 2. R–*3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-*β*-D-глюкопиранозил, R_1–H

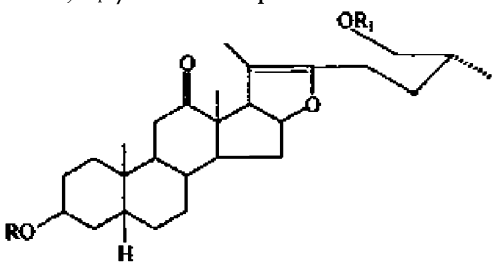
№ 3. R–*3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-ксилопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил, R_1–H;

№ 5. R–*3-O-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-*β*-D-галактопиранозил; R_1–OH



№ 6. R – *3-О-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-*β*- D- глюкопиранозил; R_1– *β*- D-глюкопиранозил

№ 7. R–*3-О-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-ксилопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил; R_1–*β*-D-глюкопиранозил



№ 8. R–*3-О-β*-D-глюкопиранозил-(1→2)-[*β*-D-ксилопиранозил-(1→3)]-*β*-D-глюкопиранозил, R_1–*β*-D-глюкопиранозил

2.2. Физико-химические свойства

Сапонины Юкки представляют собой бесцветные или желтоватые кристаллические или аморфные вещества с высокой температурой плавления (плавятся с разложением); хорошо растворимы в воде, плохо – в этаноле, лучше – в метаноле, нерастворимы в бензоле, хлороформе и диэтиловом эфире. Отдельные свойства представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства сапонинов Юкки

Сапонины	Температура плавления, °С	Удельное вращение плоскости поляризации, $[\alpha]_D^{25}$ (метанол, с=0,1)
1	197—198	–15,2
2	260—261	–48,0
3	298—299	–40,6
4	234—236	–7,8
5	273—274	–45,8
6	207—208	–38,8
7	235—236	–43,3
8	193—195	–3,6

Экстракт сапонинов Юкки представляет собой вязкую жидкость темно-коричневого цвета (поглощение 10 %-го раствора при 520 нм –

1,63), pH = 4,0, удельный вес 1,21—1,24, общее количество растворенных веществ – 45—48 брикс, содержание сапонинов Юкки – 10—12 %.

Агрегатное состояние в воздухе – в виде капельно-жидкого аэрозоля.

2.3. Токсикологическая характеристика

Экстракт сапонинов Юкки не обладает кумулятивным и сенсибилизирующим действиями. Ввиду низкой токсичности, вещества не подлежат нормированию.

3. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и ее составляющих) результатов измерений при доверительной вероятности P = 0,95 не превышают значений, представленных в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности методики при доверительной вероятности P = 0,95), $\pm \delta_C$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при доверительной вероятности P=0,95), $\pm\delta$, %
Сумма сапонинов Юкки от 2,0 до 34,0	11	14	11	32

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации суммы сапонинов Юкки в воздухе рабочей зоны выполняется методом хромато-масс-спектрометрии с предварительным улавливанием анализируемого вещества из воздуха на аэрозольные фильтры АФА-ХА-20, последующей экстракцией содержимого фильтров и кислотным гидролизом этого содержимого.

В основе метода количественного определения суммы сапонинов Юкки лежит определение продуктов их кислотного гидролиза – аглико-

нов (сапогенинов), гомологов спиростана, представленных тремя основными веществами – сарсасапогенином ((25*S*)-*5β*-спиростан-*3β*-ол), глориогенином ((25*R*)-5β-спиростан-3β-ол-12-он) и маркогенином ((25*S*)-*5β*-спиростан-*2β,3β*-диол), с предварительной масс-спектрометрической идентификацией этих и подобных им веществ. Три названные вещества составляют 93-94% от общего количества сапогенинов Юкки Шидигера.

Нижний предел измерения концентрации суммы сапогенинов в градуировочном растворе пробы при доверительной вероятности P = 0,95 составляет 5,9 мкг/см^3.

Нижний предел измерения массовых концентраций суммы сапонинов Юкки в воздухе составляет 2,0 мг/м^3 при отборе 150 дм^3 воздуха.

Определению суммы сапонинов Юкки в воздухе не мешают ингредиенты, используемые при производстве органических биоразлагаемых продуктов (ОБП) – бензоат натрия, лимонная кислота, ПАВ, лимонен.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

5.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометр «PolarisQ» фирмы «ThermoFinnigan», включающий в себя: масс-спектрометр с анализатором – ионной ловушкой и внешним ионным источником; газовый хроматограф «Trace GC»; колонку «Thermo TR-5ms» длиной 25 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной слоя фазы 0,25 мкм и жидкой фазой – «(5 % фенил)-диметилполисилоксан»; систему обработки данных «Xcalibur™»; библиотеку масс-спектров NIST 02.	№ 28566—05 в Государственном реестре средств измерений
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—2001
Пробоотборное устройство ПУ-2П	№ 14531—03 в Государственном реестре средств измерений
Термометр лабораторный	ГОСТ 28498—90

Барометр	ГОСТ 23696—79
Колбы мерные 2-1000-2; 2-500-2; 2-200-2; 2-100-2; 2-50-2; 2-25-2	ГОСТ 25336—82
Автоматическая пипетка-степпер 10—5000 мкл «TermoLabsystems» – «Ленпипет» с набором комбитипов объема 1,25 и 5,0 $см^3$	ГОСТ 28311—89
Цилиндры мерные 3—10 и 3—25 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Микрошприц МШ-10	ТУ-2.833.105

5.2. Вспомогательные устройства

Насос вакуумный мембранный «ВН-3.0»	ГОСТ 15150—69
Сушильный шкаф ШСС-80	ГОСТ 20790—93
Мешалка магнитная ММ-5	ТУ 25-11.834—80
Аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХА-20, площадь поверхности 20 $см^2$, производство – ФГУП В/О «Изотоп»)	ТУ 95-1892—89
Фильтродержатели открытые ИРА 20-2 (производство – ФГУП В/О «Изотоп»)	ТУ 95-1021—82
Колбы конические плоскодонные КП-1-100-14/23 ТС	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский	ГОСТ 21241—77
Колба коническая КН-1-100-29/32	ТУ 92-891.029—91
Холодильник ХШ-1-300-29-14	ГОСТ 25336—82
Флаконы из темного стекла с силиконовыми пробками, тефлоновыми прокладками, завинчивающимися пробками вместимостью 14 $см^3$ «Supelco»	
Электроплитка с закрытой спиралью	ГОСТ 14919—83
Воронка делительная ВД-3-100	ГОСТ 25336—82

5.3. Материалы и реактивы

Метилен хлорид	ГОСТ 9968-86
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Соляная кислота, ОСЧ	ГОСТ 14261-77
Натрий сернокислый безводный, ЧДА	ГОСТ 4166-76
Стандартный образец – диосгенин (сарсапогенин), «Fluka» (99 %)	Lot 1272227 Filling code 40906254
Гелий, СПЧ (99,999 %), марка «55»	ТУ 2114-001-45905715—02

Допускается применение других средств измерения и вспомогательных устройств, метрологические и технические характеристики которых не ниже вышеуказанных.

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами ГОСТ 12.04.021—76.

6.2. При работе с электроустановками необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019—79 и требования, изложенные в технической документации на использование приборов.

6.3. Организация обучения по безопасности труда осуществляется по ГОСТ 12.1.004—91.

6.4. Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.0.004—91. и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц, имеющих высшее инженерное, химическое специальное образование, владеющих методом хромато-масс-спектрометрии, знающих принцип действия, конструкцию и правила эксплуатации используемого оборудования.

К выполнению работ по отбору проб и пробоподготовке допускают лиц, имеющих квалификацию техника-химика, обученных методике подготовки проб для выполнения последующего хромато-масс-спектрометрического анализа.

8. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

Температура воздуха, °С	20 ± 5
Атмосферное давление, кПа (мм. рт.ст.)	84,0—109,7 (630—800)
Относительная влажность воздуха, %	не более 80
Напряжение в электросети, В	220 ± 10
Частота переменного тока, Гц	50 ± 1

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед проведением измерений проводят следующие работы: подготовка лабораторной посуды, проверка работоспособности хромато-масс-спектрометра, приготовление растворов (стандартного образца и градуировочных), установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Подготовка посуды

При выполнении измерений необходимо использовать чистую химическую посуду. Посуду обезжиривают ацетоном, после чего ее многократно ополаскивают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при 120 °С.

9.2. Подготовка хромато-масс-спектрометра

Подготовку хромато-масс-спектрометра и системы обработки данных проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

9.3. Приготовление растворов

9.3.1. Приготовление основного раствора стандартного образца диосгенина от компании «Fluka» (п. 5.3. Материалы и реактивы) с массовой концентрацией 594,0 мкг/см^3.

Навеску диосгенина 59,40 мг, взятую на аналитических весах, переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см^3. Навеску растворяют в хлористом метилене, доводя объем раствора до метки. Раствор хранят в колбе не более 7 суток в холодильнике при +4 °С.

Абсолютная погрешность концентрации раствора стандартного образца по процедуре приготовления не превышает 0,6 мкг/см^3 (приложение, п. 1).

9.3.2. Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы с массовой концентрацией в диапазоне 5,94—237,6 мкг/см^3 готовят разведением основного раствора стандартного образца диосгенина с концентрацией 594,0 мкг/см^3 хлористым метиленом в 100, 40, 20, 10, 5 и 2,5 раза, в мерных колбах на 25 см^3 с использованием пипетки-степпера 10—5000 мм^3 «TermoLabsystems» – «Ленпипет» (таблица 5).

Градуировочные растворы могут храниться в течение 2-х суток при комнатной температуре в стеклянных колбах с притертой пробкой.

Таблица 4

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении сапонинов Юкки

№ раствора	Объем основного стандартного раствора диосгенина с массовой концентрацией С = 594,0 мкг/см^3, см^3	Концентрация диосгенина без учета погрешности приготовления растворов, мкг/см^3	Содержание диосгенина в хроматографируемом объеме пробы, мкг
1	0,000	0,00	0,000
2	0,250	5,94	0,006
3	0,625	14,85	0,014
4	1,250	29,70	0,029
5	2,500	59,40	0,059
6	5,000	118,80	0,119
7	10,000	237,60	0,238

9.4. Установление градуировочной характеристики

9.4.1. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика диосгенина (в условных единицах) от его концентрации (мкг/см^3), строят с использованием градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с таблицей 4.

Для установления градуировочной характеристики отбирают микрошприцем установленное количество каждого из градуировочных растворов, приготовленных по п. 9.3.2. и вводят в инжекторное устройство хромато-масс-спектрометра.

9.4.2. Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

Температурная программа	80 °С изотерма 2 мин, далее программируемый нагрев до 320 °С со скоростью 20°С/мин и изотерма 5 мин при 320 °С
Условия инжекции	инжектор без деления потока, температура инжектора 275°С
Объем вводимой пробы	0,001 см^3
Газ носитель	гелий со скоростью 1 см^3/мин
Время удерживания диосгенина	17,39 мин
Регистрация масс-спектров	в положительных ионах в диапазоне 30—600 m/z

Тип ионизации	электронный удар, стандартные условия
Идентификация веществ	по библиотеке масс-спектров NIST 02
Оценка площадей пиков	по полному ионному току

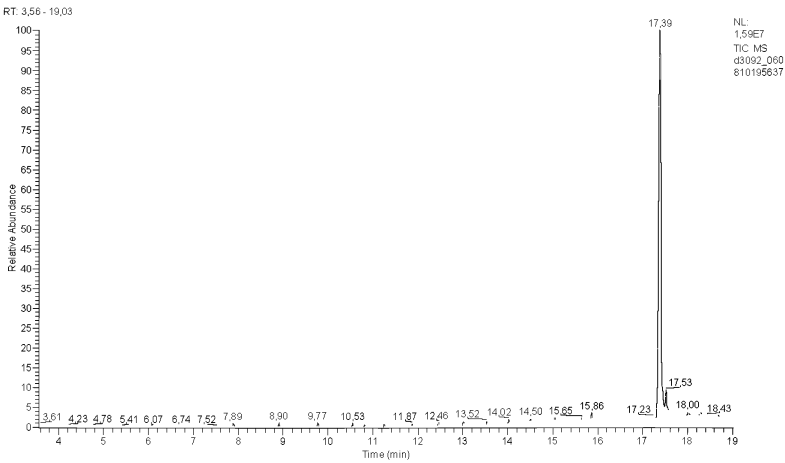


Рис. 1 – Хроматограмма стандартного образца диосгенина

Для установления градуировочной характеристики каждый раствор и холостую пробу хроматографируют не менее 5 раз. Градуировочный график в этом случае строится с учетом усредненных значений площадей пика.

9.4.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют еженедельно, а также при использовании новых реактивов и растворов. Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении для каждого образца градуировочных растворов следующего условия:

$$|X - Сгр.| \le 1{,}96 \cdot \sigma_{R_x} \text{ (гр)} \cdot Сгр./100, \text{ где} \qquad (1)$$

X – результат контрольного измерения массовой концентрации в образце для градуировки, мкг/см3;

Сгр. – аттестованное значение массовой концентрации диосгенина в образце для градуировки, мкг/см^3;

$\sigma_{R_л}$ (*гр.*) – среднеквадратичное отклонение внутрилабораторной прецизионности измерений, установленное при реализации методики в лаборатории, %.

Допустимо среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\sigma_{R_л}$ (*гр.*) = 0,84 σ_R (*гр.*), с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

Значение σ_R (*гр.*) составляет 1,6—5,1 % в пределах градуировочной характеристики.

В случае невыполнения данного условия, градуировочная характеристика строится заново.

9.5. Отбор проб воздуха

9.5.1. Отбор проб воздуха следует проводить с учетом требований ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Руководства Р 2.2.2006—05 (прилож. 9, обязательное) «Общие методичесие требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», п. 2 Контроль соответствия максимальным ПДК.

Воздух с объемным расходом 15 дм^3/мин аспирируют через фильтры АФА-ХА-20, помещенные в фильтродержатель ИРА 20-2. Для определения нижнего предела массовой концентрации сапонинов Юкки в воздухе рабочей зоны достаточно отобрать 150 дм^3 воздуха. После отбора пробы воздуха фильтр извлекают пинцетом и помещают на дно конической колбы КН-1-100-29/32 объемом 100 см^3 с пришлифованной пробкой.

9.5.2. Срок хранения проб – не более 3 суток в защищенном от света месте при 4 ± 1 °С.

10. Выполнение измерений

10.1. В колбу с фильтром (п. 9.5.1) приливают 15 см^3 дистиллированной воды. Затем проводят экстракцию вещества с фильтра на магнитной мешалке со скоростью 150 об/мин в течение 20 мин. Жидкость переносят в коническую колбу КН-1-100-29/32 вместимостью 100 см^3 с обратным холодильником и дважды проводят дополнительную обработку фильтра свежими порциями дистиллированной воды. Три порции

дистиллированной воды по 15 см^3 объединяют в конической колбе КН-1-100-29/32 объемом 100 см^3 с обратным холодильником.

10.2. Для проведения кислотного гидролиза в коническую колбу КН-1-100-29/32 с обратным холодильником добавляют 5 см^3 соляной кислоты и помещают на электроплитку с закрытой спиралью. Смесь в колбе кипятят с обратным холодильником 4 часа. Затем охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в делительную воронку. Добавляют в воронку 7 см^3 хлористого метилена и энергично встряхивают. После расслоения жидкости в воронке, нижний, органический слой сливают в мерную колбу на 25 см^3, и повторяют процедуру экстракции еще дважды, объединяя порции хлористого метилена в мерной колбе на 25 см^3. Доводят объем содержимого колбы до 25 см^3 хлористым метиленом, затем добавляют в колбу 1 г безводного сульфата натрия для осушения экстракта и помещают колбу в темное место на 1 час. Через час содержимое колбы переносится для хранения во флаконы вместимостью 14 см^3, из темного стекла с герметично закрывающимися крышками, снабженными силиконовыми уплотнителями с тефлоновыми прокладками. Флаконы передают в лабораторию для хромато-масс-спектрометрического анализа. Срок хранения проб – не более 7 суток при 4 ± 1 °С.

Хромато-масс-спектрометрический анализа проб проводят в условиях, соответствующих п. 9.4.2.

Для оценки общего количества сапогенинов в пробе вычисляется сумма площадей 3-х пиков. По градуировочной характеристике, п. 9.4, находят общее количество сапогенинов.

10.3. Для перехода от содержания сапогенинов в пробе к сумме сапонинов в растворе, полученном в п. 10.1., применяется пересчетный коэффициент – K, учитывающий молекулярные массы сапогенинов и сапонинов Юкки и массовое соотношение отдельных сапонинов в экстракте Юкки:

$$K = \frac{0,24M^{S}_{N1} + 0,66\overline{M^{S}}_{N2/N3} + 0,001M^{S}_{N4} + 0,031M^{S}_{N5} + 0,068\overline{M^{S}}_{N6/N7/N8}}{0,24M^{a}_{N1} + 0,66\overline{M^{a}}_{N2/N3} + 0,001M^{a}_{N4} + 0,031M^{a}_{N5} + 0,068\overline{M^{a}}_{N6/N7/N8}}, \quad (2)$$

В числителе находится средняя молекулярная масса сапонинов, в знаменателе – средняя молекулярная масса сапогенинов с учетом нормировки по содержанию сапонинов в пробе.

С учетом данных, приведенных в табл. 1, K принимает значение, равное 1,99.

10.4. Содержание суммы сапонинов Юкки $X_{сап}$ [мг] в растворе, полученном в п. 10.1, вычисляют по формуле:

$$X_{сап} = \frac{K \times C_{спг} \times 25}{1000} = \frac{1{,}99 \times C_{спг} \times 25}{1000} = 0{,}05 \times C_{спг}, \text{ где} \quad (3)$$

$C_{спг}$ – концентрация сапогенинов в минерализате, полученная по градуировочной характеристике, мкг/см^3, 1000 – коэффициент пересчета мкг в мг.

11. Вычисление результатов измерений

11.1. Концентрацию суммы сапонинов Юкки «C (мг/м^3)» в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{X_{сап} \times 1000}{V_{20}}, \text{ где} \quad (4)$$

$X_{сап}$ – содержание суммы сапонинов Юкки, из формулы (1), мг;

1000 – коэффициент пересчета дм^3 в м^3;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, дм^3 (см. прилож. 1).

11.2. За результат измерения массовой концентрации суммы сапонинов Юкки в воздухе рабочей зоны $\overline{C}$ принимают среднее арифметическое значение «n» (двух) результатов измерений C_1 и C_2, полученных в условиях повторяемости

$$\overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}, \quad (5)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|C_1 - C_2| \le r\,(C_1 + C_2)/200, \text{ где} \quad (6)$$

r – предел повторяемости, значения которого приведены в табл. 3.

При невыполнении условия (6) необходимо дополнительно получить еще два результата измерений.

Если при этом размах (C_{max}-C_{min}) четырех результатов измерений равен или меньше по значению критического диапазона для уровня значимости 95 % $CR_{0,95(4)}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех измерений. Коэффициенты критического диапазона f(n) представлены в табл. 3

ГОСТ Р ИСО 5725-2002, часть 6 и предназначены для использования в расчетах критического диапазона согласно равенству:

$$CR_{0.95}(n) = f(n)\sigma_r, \text{ (для } n = 4,\ f(n) = 3{,}6) \qquad (7)$$

Если диапазон результатов четырех измерений больше критического диапазона для n = 4, то в качестве окончательного результата должна фиксироваться медиана результатов четырех измерений.

12. Оформление результатов измерений

Результаты измерений массовой концентрации суммы сапонинов Юкки оформляют протоколом в виде:

$$C \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{ср}, \text{ где} \qquad (8)$$

$C_{ср}$ – среднее арифметическое значение результатов n (двух) определений, признанных приемлемыми (п. 11.2), мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности, %, значение которой приведено в таблице 3.

В случае, если содержание массовой концентрации суммы сапонинов Юкки в воздухе рабочей зоны ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, отчет представляют в форме «массовая концентрация суммы сапонинов Юкки в воздухе рабочей зоны ниже 2,0 мг/м^3 (выше 34,0 мг/м^3)».

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Периодичность контроля стабильности результатов выполненных измерений регламентируется в Руководстве по качеству лаборатории.

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002, используя метод контроля стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 и показателя правильности по п. 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Рекомендуется устанавливать контрольный период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе, проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 5 проб воздуха с учетом дублирования каждой пробы согласно п. 11.2., при условии отсутствия этапа хранения проб и при технической возможности проведения параллельной пробоподготовки 10-ти проб (п. 10.1. и п. 10.2), требуется 14 ч.

Методические указания разработаны: Федеральное государственное учреждение науки «Научно-исследовательский центр токсикологии и гигиенической регламентации биопрепаратов» (ФГУН НИЦ ТБП ФМБА) (В. Н. Алдобаев, Н. Р. Дядищев, А. В. Воробьев, С. И. Жуков, В. И. Сигаев, А. А. Мазанова, Т. М. Вирясова) и ЗАО «Научный Центр Экологической токсикологии» (А. Ф. Фитин, С. М. Лукин).

gost.e-ecolog.ru