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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник
МУК 4.1.2758—4.1.2767—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—163 с.

1. Методические указания разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора».

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 14.10.2010 № 2).

3. Введены впервые.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Измерение концентраций клодинафоп-пропаргила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2758—10 4

Измерение концентраций пропизохлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2759—10 18

Измерение концентраций мепикват хлорида в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2760—10 30

Определение остаточных количеств имидаклоприда в цитрусовых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2761—10 46

Измерение концентраций метрафенона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2762—10 62

Измерение концентраций мезосульфурон-метила, иодосульфурон-метил-натрия, дифлюфеникана и мефенпир-диэтила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2763—10 75

Определение метрибузина в биологических средах экспериментальных животных (почках, печени, головном мозге, семенниках, моче, кале) методом капиллярной газожидкостной хроматографи: МУК 4.1.2764—10 ... 95

Измерение концентраций диметоата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2765—10 111

Измерение концентраций тиенкарбазон-метила, ципросульфамида и изоксафлютола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2766—10 121

Измерение концентраций флуоксастробина, клотианидина, протиоконазола и тебуконазола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2767—10 139

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 ноября 2010 г.
Дата введения: 16 декабря 2010 г.

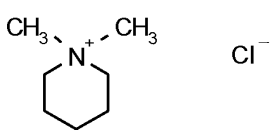
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций мепикват хлорида в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2760—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентраций мепикват хлорида в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,1—1,0, 0,004—0,04 мг/м^3 и 1,0—10,0 мкг/смыв, соответственно.

1,1-Диметилпиперидин хлорид (ИЮПАК)



$C_7H_{16}ClN$

Мол. масса 149,7

Гигроскопичные кристаллы без цвета и запаха. Температура плавления > 300 °С. Давление паров < $1 \cdot 10^{-11}$ мПа (20 °С). Плотность 1,166 (25 °С). Растворимость в воде 2,48 г/дм^3 при 20 °С (pH 2,35); 205—203 г/дм^3 при 20 °С (pH 7 и 9). Растворимость в воде > 500 г/кг; в органических растворителях при 20 °С (г/100 см^3): метанол – 48,7; н-октанол – 0,962; ацетонитрил – 0,280; дихлорметан – 0,051, ацетон – 0,002, толу-

оле, н-гептане и этилацетате – < 0,001. Гидролитически стабилен (30 дней, при pH 3, 5, 7 и 9, 25 °С). Стабилен при воздействии солнечного света.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 270 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 1 160 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – > 2,84 мг/дм^3 воздуха (7 ч).

Область применения

Мепикват хлорид – высокоэффективный регулятор роста в начальной стадии развития сорняков на рапсе, ингибитор синтеза гиббереллиновой кислоты. Рекомендуется для послевсходовой обработки рапса в период вегетации.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,4 мг/м^3.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,005 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 мепикват хлорида выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД) после его превращения в N-метилпиперидин (при нагревании в смеси с диэтаноламином и гексаметилфосфорамидом), последующей экстракции полученного производного 1,2-фениленфосфохлоридитом и его очистки раствором NaOH.

Концентрирование мепикват хлорида из воздушной среды осуществляют на фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров и смыв с кожных покровов проводят водой.

Нижний предел измерения N-метилпиперидин в анализируемом объеме пробы – 0,2 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 93,51 % (воздух рабочей зоны), 92,27 % (атмосферный воздух); поверхности кожи – 92,03 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензо-

ле 5×10^{-13} гР/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206-08
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ, ЗАО «ОПТЕК» г. Санкт-Петербург	Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 25.4-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С, 0—300 °С	ТУ 25-2021.003—88
Колбы мерные вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Пробирки со шлифом вместимостью 5 и 10 см^3	ГОСТ 25336—82
Цилиндр мерный класса 2-го класса точности на шлифе вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Мепикват хлорид, с содержанием действующего вещества 98,0 %, аттестованное значение погрешности ± 1,0 %, CAS № 24307-26-4 (фирма «БАСФ»)	
1-метилпиперидин (N-метилпиперидин), 99,0 %, CAS № 626-67-5 (фирма «Sigma Aldrich»)	
Гексаметилфосфорамид, 99,0 % CAS № 680-31-9 (фирма «Sigma Aldrich»)	
Вода бидистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6709—72
Диэтаноламин, 99,0 % CAS № 111-42-2 (фирма «Sigma Aldrich»)	
1,2-Фениленфосфохлоридит, CAS № 1641-40-3 (фирма «Sigma Aldrich»)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-06-657—84

Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Кислота серная концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995—77
Натрия гидроокись, чда	ГОСТ 4328—77
Натрий углекислый (карбонат), хч, 5 %-й водный раствор	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый (хлорид натрия), хч	ГОСТ 4233—77
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аллонж изогнутый с отводом АИ-14/23-50	ГОСТ 25336—82
Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая	
Баня песчаная	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Генератор водорода, исполнение 6.140 (СКБ, «Хроматэк», Россия)	
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—2003
Капилляр для продувки газа на шлифе 14/23	ГОСТ 25336-82
Колбы круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 5, 10 и 100 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Компрессор (СКБ, «Хроматэк», Россия)	
Лед	
Линейка	ГОСТ 427—75
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336—82
Насадка типа Н1 (Вюрца) (14/23-86)	ГОСТ 25336—82
Плитка электрическая	ГОСТ 14919—83 с изм. 1—7
Пинцет медицинский	ГОСТ 21241—89

Стаканы химические с носиком, вместимостью 150; 200 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной прямой (Либиха)	
ХПТ-1-200-14-14	ГОСТ 25336—82
Фильтродержатель	
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-1411—76
Хроматографическая колонка капиллярная VF-5ms, 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 на 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.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалиста, имеющего квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоившего данную методику и подтвердившего экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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 реакционной смеси для превращения мепикват хлорида в N-метилпиперидин, 10 % водного раствора NaOH, градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

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

7.1.2. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 $дм^3$ ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 $дм^3$ ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.1.3. Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление реакционной смеси

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают в водяную баню, нагретую до 40 °С. В нее вносят последовательно 30 $см^3$ диэтаноламина и 20 $см^3$ гексаметилфосфорамида (соотношение 3 : 2, по объему) и тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление 10 %-го раствора гидроокиси натрия

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 г гидроокиси натрия, растворяют в 50—60 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки, перемешивают.

7.4. Приготовление градуировочных растворов.

7.4.1. Исходный раствор N-метилпиперидина для градуировки (концентрация 200 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,02 г *N*-метилпиперидина, растворяют в 50—60 $см^3$ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6 месяцев.

7.4.2. Исходный раствор № 1 N-метилпиперидина для градуировки (концентрация 20 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 10 $см^3$ исходного раствора *N*-метилпиперидина для градуировки с концентрацией *N*-метилпиперидина 200 мкг/$см^3$, доводят ацетоном до метки, получают исходный раствор № 1 *N*-метилпиперидина для градуировки. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.4.3. Растворы № 2—5 N-метилпиперидина для градуировки (концентрация 0,2—2,0 мкг/$см^3$). В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$ исходного раствора № 1 *N*-метилпиперидина с концентрацией 20 мкг/$см^3$ (п. 7.4.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 для градуировки с концентрацией *N*-метилпиперидина 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 мкг/$см^3$, соответственно.

Растворы № 2—5 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10 дней.

7.5. Приготовление растворов внесения

7.5.1. Исходный раствор мепикват хлорида (концентрация 200 мкг/$см^3$). В круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,02 $см^3$ мепикват хлорида, растворяют в 50—60 $см^3$ метилового спирта, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6 месяцев.

7.5.2. Растворы № 1 и 2 мепикват хлорида для внесения (концентрация 10 и 20 мкг/см^3). В 2 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 5,0 и 10,0 см^3 исходного раствора мепикват хлорида с концентрацией 200 мкг/см^3 (п. 7.5.1), доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 1 и 2 для внесения с концентрацией мепикват хлорида 10 и 20 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 1 месяца.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации *N*-метилпиперидина 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. 7.6.1. Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений. Устанавливают площади пиков производного (мВ · с).

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 11 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.6.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором

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

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 200 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 50 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 53 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 1 градус в минуту до температуры 56 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 70 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Скорость газа 1 (азот): 30 см/с, давление 12,62 кПа, поток 4,0779 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 3,6; сброс 16,49 $см^3$/мин
Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$
Ориентировочное время выхода *N*-метилпиперидина 7,1—7,5 мин.
Линейный диапазон детектирования: 0,2—2,0 нг

7.7. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном порциями 25—30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.8. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 × 10 см, затем их последовательно обрабатывают 5 %-м раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-кратно промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования салфетки хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и хранение проб воздуха

8.1. Воздух рабочей зоны

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями 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 методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», п. 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК».

Воздух с объемным расходом 2—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации мепикват хлорида на уровне предела обнаружения для воздуха рабочей зоны (0,1 $мг/м^3$) необходимо отобрать 15 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 30 дней.

8.2. Атмосферный воздух

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 с объемным расходом 5 $дм^3$/мин аспирируют в течение 26,4 мин через два бумажных фильтра «синяя лента», помещенные в фильтродержатели, установленные параллельно.

Для измерения концентрации мепикват хлорида в атмосферном воздухе на уровне предела обнаружения необходимо отобрать 264 $дм^3$ воздуха (две параллельный пробы по 132 $дм^3$). Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 30 дней.

9. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими СИЗ участков тела (лоб, лицо, шея, спина, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

До работы выбирают участок кожи, обрабатывают его для удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 $см^2$). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи водой, помещая 20 $см^3$ в стеклянную емкость с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 30 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздушная среда

10.1.1. Экстракция

Экспонированный фильтр (для атмосферного воздуха – 2 фильтра от параллельно отобранных проб) переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ воды, в течение 5 мин выдерживают на ультразвуковой бане и помещают на встряхиватель на 15 мин. Воду сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями воды объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 10 минут.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 45—55 °С досуха. Для полного удаления следов влаги в колбу вносят 3—4 $см^3$ ацетонитрила и вновь упаривают.

Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ метанола и переносят в круглодонную колбу на 10 $см^3$ со шлифом, колбу дважды ополаскивают мета-

нолом порциями по 1 $см^3$, которые также переносят в колбу, затем растворитель отдувают потоком теплого воздуха.

Примечание. Важно, что перед началом процедуры диметилирования из реакционной системе должны быть удалены все остатки влаги.

10.1.2. Дериватизация

К сухому остатку в колбе, полученному по п. 10.1.1 или по п. 10.2, прибавляют 5 $см^3$ реакционной смеси диэтаноламин–гексаметилфосфорамид (3 : 2, по объему), приготовленной по п. 7.2. К колбе пробирке через насадку Вюрца присоединяют прямой холодильник с аллонжем и капилляр (конец которого должен быть опущен в раствор в реакционной колбе). В приемную коническую колбу вместимостью 5 $см^3$ (на шлифе) вносят 2,5 $см^3$ гексана, подсоединяя ее таким образом, чтобы конец трубки аллонжа находился в растворе. Приемник устанавливают в ледяную баню (смесь льда и NaCl). Реакционную колбу помещают в песчаную баню, прогретую до 215 °С, и выдерживают в течение 90 мин. При этом через капилляр из баллона со сжатым газом пропускают азот с объемным расходом 20—22 $см^3$/мин.

По завершения реакции отсоединяют от системы шланг с азотом, систему охлаждают, отсоединяют реакционную колбу и промывают холодильник поочередно 1 $см^3$ гексана и 1 $см^3$ раствора 10 % NaOH, собирая промывки в приемную колбу, и после этого приемную колбу снимают, перемешивают ее содержимое и оставляют до разделения слоев.

Верхний гексановый слой переносят в градуированную пробирку вместимостью 5 $см^3$, доводят его объем до 5 $см^3$ (анализ пробы воздуха рабочей зоны) или 3,5 $см^3$ (анализ пробы атмосферного воздуха) с помощью гексана, перемешивают.

С помощью пипетки отбирают 1 $см^3$ гексана, переносят в пробирку вместимостью 5 $см^3$ и добавляют в нее 50 $мм^3$ о-фениленфосфохлоридита, тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин. Гексановый слой должен стать мутным, если этого не произошло, необходимо добавить еще 20—30 $мм^3$ 1,2-фениленфосфохлоридита. После этого вносят в пробирку 0,2 $см^3$ раствора 10 %-го NaOH и перемешивания до тех пор пока гексановый слой не станет прозрачным и бесцветным. Нижний слой NaOH должен иметь темнокоричневый цвет. Отделяют аккуратно гексановый слой и переносят в герметично закрывающуюся виалу объемом 1,5—2 $см^3$, в которую вносят 0,2 $см^3$ 10 %-го NaOH. Анализируют 1 $мм^3$ раствора при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

10.2. Смывы с кожных покровов

Пробу смыва сливают (через воронку) в химический стакан вместимостью 150 $см^3$ с помощью пинцета извлекают салфетку, помещают

в конусную химическую воронку, тщательно отжимают и промывают водой дважды порциями по 10 см^3, предварительно ополаскивая емкость, в которой находилась проба. Объединенный экстракт переносят порционно через конусную воронку в круглодонную колбу на 100 см^3, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45—55 °С досуха. Для полного удаления следов влаги в колбу вносят 2—3 см^3 ацетонитрила и вновь упаривают.

Сухой остаток растворяют в 1 см^3 метанола, количественно переносят в круглодонную колбу на 10 см^3 со шлифом и проводят реакцию диметилирования мепикват хлорида до *N*-метилпиперидина аналогично пробам воздуха по п. 10.1.2 Дериватизация.

Анализируют содержание *N*-метилпиперидина при условиях хроматографирования по п. 7.6.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика *N*-метилпиперидина (мВ · с), с помощью градуировочной характеристики определяют его концентрацию в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,5 мкг/см^3, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздушная среда

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

$$X = C \cdot W \cdot K \cdot A / V_t, \text{ где}$$

C – концентрация *N*-метилпиперидина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем пробы, подготовленной для хроматографирования, см^3;

K – коэффициент пересчета содержания *N*-метилпиперидина на мепикват хлорид, равный 1,51 (по соотношению молекулярных масс);

A – коэффициент, учитывающий объем аликвоты раствора после дериватизации, взятой для анализа (равен 5 для проб воздуха рабочей зоны и 3,5 – атмосферного воздуха);

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С) или нормальным (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), °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 0,386 для воздуха рабочей зоны; 0,357 – для атмосферного воздуха.

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

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

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

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

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

11.2. Смывы с кожных покровов

Концентрацию мепикват хлорида в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W \cdot K \cdot A, \text{ где}$$

C – концентрация N-метилпиперидина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем пробы, подготовленной для хроматографирования, см^3;

K – коэффициент пересчета содержания N-метилпиперидина на мепикват хлорид, равный 1,51 (по соотношению молекулярных масс);

A – коэффициент, учитывающий объем аликвоты раствора после дериватизации, взятой для анализа (равен 3,5).

Примечание: Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{\tilde{O}}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (табл.), $P = 0{,}95$ или

$(\overline{\tilde{O}} \pm \Delta)$ мг/м^3 (мкг/смыв, площадь смыва, см^2), $P = 0{,}95$, где

$\overline{\tilde{O}}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м^3 (мкг/смыв);

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3 (мкг/смыв);

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \tilde{O}}{100}, \text{ где}$$

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

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 мепикват хлорида в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3;в пробе атмосферного воздуха – менее 0,004 мг/м^3; смыва – менее 1,0 мкг/смыв*».

** – 0,1 мг/м^3; 0,004 мг/м^3; 1,0 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 15 дм^3 воздуха рабочей зоны; 264 дм^3 атмосферного воздуха; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2), соответственно.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р 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, мкг/смыв	Характеристика погрешности, ± δ, %, P = 0,95	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3, мкг/смыв, (P = 0,95, m = 2)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел повторяемости, r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3, мкг/смыв, (P = 0,95, m = 2)
Воздух рабочей зоны	0,1—1,0 мг/м^3	21,4 %	$0{,}21 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}033 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}10 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}11 \cdot \overline{\tilde{O}}$
Атмосферный воздух	0,004—0,04 мг/м^3	21,7 %	$0{,}21 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}034 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}10 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}11 \cdot \overline{\tilde{O}}$
Смывы с кожных покровов	1,0—10,0 мкг/смыв	21,4 %	$0{,}21 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}039 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}11 \cdot \overline{\tilde{O}}$	$0{,}13 \cdot \overline{\tilde{O}}$

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

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

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

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны и смывов с кожных покровов. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха и смывов с кожи должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, фиксированная площадь смыва должна быть увеличена в 2 раза. После отбора проб экстракт с фильтра, а также пробу смыва 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:

$$|X' - X - X_д| \le K, \text{ где} \qquad (2),$$

$$K = 0{,}21 \cdot \overline{O}$$

$$\overline{O} = 1/2(X + X' - X_д)$$

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

$X_д$ – величина добавки (мг/м^3, мкг/смыв);

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

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

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости:

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

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

$R = 0{,}11 \cdot \overline{O}$ (воздушная среда);

$R = 0{,}13 \cdot \overline{O}$ (смывы с кожи)

$$\overline{O} = 1/2(X_1 + X_2), \text{ где}$$

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях (мг/м^3, мкг/смыв).

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

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.

14. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru