Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение вредных веществ в биологических средах

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2102—4.1.2116—06

Издание официальное

Москва • 2008

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение вредных веществ в биологических средах

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2102—4.1.2116—06

Определение вредных веществ в биологических средах: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—183 с.

1. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 11.07.06 № 2).

2. Утверждены и введены в действие Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 9 августа 2006 г.

3. Введены впервые.

ББК 28.072

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Измерение массовой концентрации селена в моче методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.2102—06.....4
Определение массовой концентрации ванадия в пробах крови методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией: МУК 4.1.2103—06 14
Определение массовой концентрации меди, магния, кадмия в пробах мочи методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.2104—06.....25
Определение массовой концентрации марганца, свинца, магния в пробах волос методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.2105—06 37
Определение массовой концентрации марганца, свинца, магния в пробах крови методом атомно-абсорбционной спектрометрии: МУК 4.1.2106—06.....50
Определение массовой концентрации фенола в биосредах (моча) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2107—06.....63
Определение массовой концентрации фенола в биосредах (кровь) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2108—06.....74
Определение массовой концентрации 2-хлорфенола в биосредах (моча) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2109—06.....85
Определение массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропионового альдегида, масляного альдегида и ацетона в пробах мочи методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2110—06.....96
Измерение массовой концентрации формальдегида, ацетальдегида, пропионового альдегида, масляного альдегида и ацетона в пробах крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2111—06.....110
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (кровь) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2112—06.....125
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана в биосредах (моча) методом газохроматографического анализа равновесного пара: МУК 4.1.2113—06.....137
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (моча) газохроматографическим методом: МУК 4.1.2114—06.....149
Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана в биосредах (кровь) методом газохроматографического анализа равновесного пара: МУК 4.1.2115—06.....162
Определение массовой концентрации стирола в пробах крови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2116—06.....174

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
9 августа 2006 г.
Дата введения: 1 сентября 2006 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации селена в моче методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Методические указания
МУК 4.1.2102—06

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа мочи для определения в ней селена методом атомно-абсорбционной спектрометрии в диапазоне массовых концентраций от 0,001 до 0,020 мкг/см^3.

Методические указания разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений», ГОСТ Р ИСО 5725—2002 (части 1—6) «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Методические указания по измерению массовой концентрации селена в моче методом атомно-абсорбционной спектрометрии предназначены для органов и учреждений Роспотребнадзора и могут быть использованы в лечебных и научных учреждениях, работающих в области медицины труда, промышленной экологии и экологии окружающей среды.

2. Характеристика вещества

2.1. Символ химического элемента – Se.

2.2. Атомная масса – 78,96.

2.3. Регистрационный номер CAS 7782-49-2.

2.4. Физико-химические свойства.

Селен – тёмно-серый с коричневым оттенком порошок, $T_{пл.}$ 221 °С,

$T_{кип.}$ – 685,3 °С, плотность – 4,79 г/см^3.

При обычной температуре селен устойчив к действию воздуха, кислорода, воды, концентрированной соляной и разбавленной серной кислот, хорошо растворяется в концентрированной азотной кислоте.

Химическая форма селена может изменяться после контакта с влажными слизистыми оболочками.

2.5. Токсикологическая характеристика.

Селен обладает двойственным характером воздействия на организм. С одной стороны, он токсичен, по характеру действия соединения селена напоминают соединения мышьяка, обладают политропным действием, вызывают изменение ткани зубов, заболевания ногтей, желудочно-кишечные нарушения, нервные расстройства, врожденные уродства.

С другой стороны, селен является эссенциальным микроэлементом, основными функциями которого являются разрушение гидроперекисей и перекисей липидов и защита организма от оксидантного стресса. Селен выводится из организма с мочой, концентрация селена в моче хорошо коррелирует с уровнем содержания этого микроэлемента в организме, что позволяет использовать этот показатель в качестве критерия обеспеченности селеном организма.

Нормальной концентрацией селена в моче считается диапазон от 0,002 до 0,031 мкг/см^3*.

3. Метрологические характеристики

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Приписанные характеристики погрешности МВИ и ее составляющих при доверительной вероятности 0,95

Диапазон анализируемых массовых концентраций селена, мкг/см^3	Показатель повторяемости (среднего квадратического отклонения повторяемости), $\sigma_r(\Delta)$, % отн.	Показатель воспроизводимости (среднего квадратического отклонения воспроизводимости), $\sigma_R(\Delta)$, % отн.	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm \Delta_c$, % отн.	Показатель точности (P = 0,95), $\pm \Delta$, % отн.
От 0,001 до 0,002 вкл.	5,4	8,7	14	22
Св. 0,002 до 0,020 вкл.	3,7	5,3	5,0	12

* Камышников В. С. Клинические лабораторные тесты от А до Я: Справочное пособие. Минск: «Белорусская наука», 1999.

4. Метод измерений

Метод основан на образовании гидрида селена в генераторе ГРГ-107, его термическом разложении и измерении величины резонансного поглощения линии селена на атомно-абсорбционном спектрометре, после предварительной минерализации проб мочи.

Нижний предел измерения концентрации селена в моче 0,001 мкг/см^3.

Мешают определению селена мышьяк и сурьма при концентрациях, превышающих концентрацию селена в 50 и более раз.

5. Средства измерения, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

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

5.1. Средства измерения, вспомогательные устройства, материалы

Атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-2А, ГКНЖ 30.00.000,	ТУ 4434-030-29903757—99
оснащенный гидридной приставкой ГРГ-107, ГКНЖ 46.00.000 и источником излучения для определения селена (лампой с полым катодом)	ТУ 4434-030-29903757—99
Весы лабораторные марка ВЛТЭ 2 класса точности, наименьший предел взвешивания не более 10 мг, наибольший предел взвешивания не менее 50 г, дискретность не более 0,0001 г	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные 2-25-2; 2-50-2; 2-100-2; 2-200-2; 2-250-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1-2-1-1; 1-2-1-2; 1-2-1-5; 1-2-1-10; 1-2-1-20	ГОСТ 29227—91
Пробирки мерные, П-2-10 14/23	ГОСТ 1770—74
Стаканы Н-1-10 ТХС, Н-1-25; Н-1-100	ГОСТ 25336—82
Программируемая двухкамерная печь ПДП-18М, аттестат № 1353	
Ацетилен технический в баллонах	ГОСТ 5457—75
Аргон газообразный в баллонах	ТУ 21-12—79

5.2. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
или бидистиллированная	ТУ 6-19-2502—77
Натрия гидроксид	ГОСТ 4328—77

Боргидрид натрия (тетрагидроборат натрия)	ТУ 1-92-162—90
Перекись водорода, осч, 30 %-й раствор	ГОСТ 10929—76
Стандартный образец состава раствора ионов селена с массовой концентрацией селена 1,0 мг/см^3	ГСО 7779—2000
Кислота азотная, осч 27-4, плотность 1,41 г/см^3	ГОСТ 11125—84
Кислота соляная, осч 20-4, плотность 1,18 г/см^3	ГОСТ 14261—77

Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификацией не хуже приведенных в разделе.

6. Требования безопасности

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

6.2. При работе с электроустановками соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и 12.1.038.

6.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением, необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утвержденные постановлением Госгортехнадзора России от 11.06.03 № 91 и ГОСТ 12.2.085.

6.4. Помещение должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.5. Вентиляционная система помещения должна обеспечивать многократный обмен воздуха в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

6.6. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования инструкции по ТБ, действующей в лаборатории.

7. Требования к квалификации оператора

7.1. К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица с высшим или среднеспециальным образованием, имеющие опыт работы в химической лаборатории, овладевшие персональным компьютером и программным обеспечением на уровне пользователя, техникой эксплуатации пламенно-абсорбционного спектрометра типа «Квант», генератора ртутно-гидридного ГРГ-107.

8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 % согласно ГОСТ 15150—69.

9. Подготовка к выполнению измерений

Пробы анализируют на атомно-абсорбционном спектрометре, оснащенном гидридной системой и источником излучения для определения селена.

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

- отбор, подготовка и хранение проб;
- приготовление растворов, необходимых для анализа;
- подготовка к работе гидридной приставки ГРГ-107;
- установление градуировочной характеристики;
- подготовка пробы к измерению.

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. *Раствор соляной кислоты молярной концентрации 6 моль/дм^3.* В мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 486 см^3 соляной кислоты, доводят объем до метки дистиллированной водой.

9.1.2. *Раствор № 1 с массовой концентрацией селена 50 мкг/см^3* готовят из ГСО селена с массовой концентрацией 1,0 мг/см^3. Вскрывают ампулу, содержимое выливают в сухую пробирку, отмеряют пипеткой 5 см^3, переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки 6 М раствором соляной кислоты. Срок хранения раствора – 3 месяца.

9.1.3. *Раствор № 2 с массовой концентрацией селена 0,5 мкг/см^3* готовят из раствора № 1. В коническую колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 этого раствора и доводят до метки 6 М раствором соляной кислоты. Срок хранения раствора – 1 месяц.

9.1.4. *Раствор № 3 с массовой концентрацией селена 0,020 мкг/см^3* готовят из раствора № 2. Пипеткой переносят 4 см^3 раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки 6 М раствором соляной кислоты. Срок хранения раствора – 1 день.

9.1.5. *Раствор № 4 с массовой концентрацией селена 0,010 мкг/см^3* готовят из раствора № 2. Отбирают пипеткой 2 см^3 раствора и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки 6 М раствором соляной кислоты. Срок хранения раствора – 1 день.

9.1.6. *Раствор № 5 с массовой концентрацией 0,005 мкг/см^3* готовят из раствора № 2. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 переносят 1 см^3 раствора селена с концентрацией 0,5 мкг/см^3 и доводят до метки 6 М раствором соляной кислоты. Срок хранения – 1 день.

9.1.7. *Раствор № 6 с массовой концентрацией селена 0,002 мкг/см^3* готовят из раствора № 3. Отбирают пипеткой 10 см^3 раствора и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят 6М раствором соляной кислоты до метки. Срок хранения – 1 день.

9.1.8. *Раствор № 7 с массовой концентрацией 0,001 мкг/см^3* готовят из раствора № 4. Отбирают 10 см^3 раствора, помещают в мерную колбу на 100 см^3 и доводят до метки 6 М раствором соляной кислоты. Срок хранения – 1 день.

9.1.9. *Раствор гидроксида натрия с массовой долей 1 %* готовят растворением 1 г гидроксида натрия в 99 см^3 бидистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Срок хранения – 14 дней.

9.1.10. *Раствор боргидрида натрия с массовой долей 1,5 %* готовят растворением 1,5 г боргидрида натрия в 98,5 см^3 1 %-го раствора гидроксида натрия. Срок хранения – 1 день.

9.2. Отбор, подготовка и хранение проб

Проводят суточный сбор мочи в чистую посуду. Отбирают 50 см^3 пробы мочи в химически чистую пробирку с пришлифованной пробкой. Мочу можно сохранять до анализа в холодильнике в течение 15 дней при температуре 4 °С. В кварцевый стаканчик помещают 10 см^3 пробы мочи, добавляют 2 см^3 азотной кислоты осч. Стаканчик помещают в камеру выпаривания двухкамерной печи ПДП-18М и медленно нагревают до 90 °С, через 40 мин повышают температуру до 150 °С, упаривая пробу мочи до трети первоначального объема. Стаканчик охлаждают, добавляют по каплям 1 см^3 30 %-й перекиси водорода, после окончания реакции вновь помещают стаканчик с пробой в камеру выпаривания и упаривают содержимое до влажных солей. Пробу охлаждают, добавляют в стаканчик 8 см^3 6 М раствора соляной кислоты для растворения осадка, раствор нагревают 15—20 мин при температуре 100 °С в печи ПДП-18М, количественно переносят в пробирку и доводят объем до 10 см^3 6 М раствором соляной кислоты.

При невозможности немедленного анализа минерализаты хранят в холодильнике при температуре 4 °С. Срок хранения минерализатов – 1 месяц.

9.3. Подготовка к работе спектрометра и гидридной приставки ГРГ-107

Таблица 2

Рабочие параметры, устанавливаемые на спектрометре, и условия определения селена для ртутно-гидридного генератора, диапазон определяемых концентраций

Длина волны, нм	Ширина щели, мм	Предварительный продув, с	Задержка, с	Регистрация, с	Реагент боргидрид натрия 1,5 %-й раствор, $см^3$	Рабочая газовая смесь	Пламя	Диапазон определяемых концентраций, $мкг/см^3$
196,0	0,50	20	10	50—60	не более 40	аргон–воздух	воздух–ацетилен	0,0010—0,0200

9.4. Установление и контроль градуировочной характеристики

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении селена

Номер стандартного раствора	Объем раствора, взятый для установления градуировочной характеристики, $см^3$	Раствор соляной кислоты 6М, $см^3$	Массовая концентрация селена в градуировочных растворах, $мкг/см^3$
0	0,0	10,0	0
7	10,0	0	0,001
6	10,0	0	0,002
5	10,0	0	0,005
4	10,0	0	0,010
3	10,0	0	0,020

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины абсорбции от массовой концентрации селена ($мкг/см^3$), устанавливают путем измерения величины абсорбции градуировочных растворов с массовой концентрацией селена, $мкг/см^3$: 0,001; 0,002; 0,005; 0,010; 0,020.

Замеряют величину абсорбции указанных градуировочных растворов и холостой пробы по алгоритму программы спектрометра.

В реакционный сосуд «Р» помещают с помощью пипетки 10 см^3 градуировочного раствора или холостой пробы, устанавливают сосуд в реакционный блок, проводят измерение.

Проводят по четыре параллельных измерения со всеми пятью указанными градуировочными растворами.

Программа компьютера строит по средним значениям результатов измерений абсорбции градуировочную характеристику.

Перед каждым началом работы, а также в процессе работы через 10—15 измерений уточняют вызванную из памяти компьютера градуировочную характеристику по одному или двум растворам.

10. Выполнение измерений

Выполняют два параллельных измерения концентраций селена в подготовленных по п. 9.2 пробах мочи. Измерения величины абсорбции анализируемых проб проводят аналогично замерам абсорбции градуировочных растворов.

Холостую пробу готовят аналогично анализируемой пробе, используя те же реактивы.

При замерах концентраций селена в пробах свыше 0,020 мкг/см^3 пробы разбавляют.

11. Вычисление результатов измерений

Измеренные массовые концентрации селена в мкг/см^3 (мг/дм^3) в моче после минерализации выводятся на экране компьютера на основе вычислений, заложенных в программу прибора.

Окончательный результат вычисляют по формуле:

$$C = C_1 \frac{V_2}{V_1}, \text{ где}$$

C – массовая концентрация селена в анализируемой моче, мкг/см^3 (мг/дм^3);

C_1 – концентрация селена в анализируемом растворе (минерализате), мкг/см^3;

V_2 – объем пробы после минерализации, см^3 по п. 9.2;

V_1 – объем мочи, взятой на анализ (пробоподготовку), см^3 по п. 9.2.

12. Оформление результатов измерений

За результат анализа принимают среднее арифметическое четырех параллельных определений, если выполняется следующее неравенство:

$$\frac{(x_{max} - x_{min}) \cdot 100\,\%}{\bar{x}} \le r\text{, где}$$

x_{max}, x_{min} – максимальный и минимальный результат параллельных определений;

$\bar{x}$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений;

r – предел повторяемости (допускаемое расхождение между результатами параллельных определений).

Значение предела повторяемости представлено в табл. 4.

При превышении предела повторяемости, определения повторяют. При повторном превышении указанного норматива анализ прекращают до выяснения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам контроля, и устранения их.

Результат количественного анализа C (мкг/см^3) представляют в виде ($C \pm \Delta$) мкг/ см^3 при $P = 0{,}95$.

Таблица 4

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости, норматива контроля точности при доверительной вероятности 0,95

Диапазон анализируемых массовых концентраций селена, мкг/см^3	Предел повторяемости, (для 4 результатов параллельных определений), r, % отн.	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа) R, % отн.
От 0,001 до 0,002 вкл.	20	24
Свыше 0,002 до 0,020 вкл.	13	15

13. Контроль точности

13.1. Контроль внутрилабораторной прецизионности.

13.1.1. Контроль выполняют повторным определением массовой концентрации селена в проанализированных ранее пробах в условиях внутрилабораторной прецизионности (анализ проводится в разное время или разными исполнителями).

13.1.2. Контроль проводят по мере необходимости.

13.1.3. Контроль внутрилабораторной прецизионности считают удовлетворительным, если расхождение между результатами первичного и повторного анализов не превышает предела внутрилабораторной прецизионности R:

$$\frac{(x_{max} - x_{min}) \cdot 100\,\%}{\bar{x}} \le R_{л}\text{, где}$$

x_{max}, x_{min} – максимальный и минимальный результат первичного и повторного анализов;

$R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности

$$R_л = \frac{R}{1{,}2}, \text{ где}$$

R – предел воспроизводимости (табл. 4).

13.1.4. При превышении предела внутрилабораторной прецизионности эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива контроля воспроизводимости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

13.2. Оперативный контроль точности с использованием метода добавок.

13.2.1. Контроль точности проводят по мере необходимости, но не реже одного раза в квартал.

13.2.2. Сравнивают результат контрольной процедуры $K_к$, равный разности между результатом контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с известной добавкой $X_д$, в пробе без добавки $X_п$ и величиной добавки C (добавка должна составлять 50—150 % от содержания компонента в пробе), с нормативом контроля точности $K_н$.

13.2.3. Точность результатов измерений признают удовлетворительной, если выполняется неравенство:

$$K_к = \frac{|x_д - x_п - c|}{x} \cdot 100\ \% \le K_н$$

За норматив контроля точности $K_н$ принято значение показателя точности методики: $K_н = \Delta$.

13.2.4. При превышении норматива точности эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины и принимают меры к их устранению. Анализы повторяют.

13.2.5. Все результаты измерений, в том числе и те, которые не укладываются в норматив точности, фиксируют в рабочем журнале.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения анализа 8 проб мочи на содержание селена требуется 6—8 ч.

Методические указания разработаны ФГУН Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии (В. П. Ипполитова, И. Н. Мухина, И. А. Лобачева).

gost.e-ecolog.ru