

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ
С ВРЕДИТЕЛЯМИ, БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ
ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ,
КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ**

Часть XV-я

Москва — 1984 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МСХ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В
ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных Группой экспертов при
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с
вредителями, болезнями растений и сорняками
при МСХ СССР

Москва - 1984 г

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза СССР и лабораторий других министерств и ведомств, занимающихся анализом остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР (председатель Группы экспертов д.б.н. М.Л.Клисенко).

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИШИТИ им.Марциновского Е.И. и Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л.Г.Александрова, Д.Г.Гиренко, С.В.Донатко (секретарь),
М.Л.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, В.Е.Кривенчук,
М.В.Письменная (зам.председателя), Г.Л.Хохолькова.

Совет экономической взаимопомощи.
Постоянная комиссия по сотрудни-
честву в области здравоохранения.
Гигиена труда и профессиональные
заболевания. Москва, 1982, 124-130

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

"Общие требования к методикам измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны"

Цель настоящих методических указаний - способствовать разработке и представлению по единой системе унифицированных методик измерения содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Унифицированные методики позволяют получать сопоставимые данные об уровнях концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны, необходимые для установления соответствия их гигиеническим нормативам в условиях производства.

Настоящие МУ устанавливают требования к построению и содержанию методик - требования к реактивам и растворам, газам, приборам, к условиям отбора проб воздуха, подготовке и проведению измерения, а также к обработке результатов измерения. К методике прилагается краткий обзор литературы и перечень литературных источников.

Построение и содержание методики

1. Название вещества и его химическая формула. Название вещества приводится согласно рекомендациям Международного союза теоретической и прикладной химии.

2. Принцип, диапазон и мешающее влияние.

2.1. При изложении принципа измерения должны быть кратко указаны способ отбора проб воздуха и условия измерения концентраций вещества в отобранный пробе.

2.2. Диапазон измеряемых концентраций, предусмотренный методикой, отражает область величин измеряемых концентраций ($\text{мг}/\text{м}^3$)

Нижняя граница диапазона должна обеспечивать измерение вредного вещества на уровне или $1/2$ ПДК при длительности отбора пробы не более 30 мин.

2.3. Методика предусматривает возможность измерения основного вещества на уровне $1/2$ ПДК в присутствии мешающих веществ ($\text{в } \text{мг}/\text{м}^3$).

3. Граница суммарной погрешности при измерении не должна превышать $\pm 25\%$.

Расчет суммарной погрешности приведен в Приложении I.

4. Реактивы и растворы, газы, приборы.

4.1. Перечень реактивов с указанием нормативно-технической документации и их квалификация.

4.2. Основные, стандартные, поглотительные и другие растворы, их приготовление и сроки хранения.

4.3. Парогазовые смеси анализируемых веществ, их приготовление и сроки хранения.

4.4. Газы, не содержащие примесей, мешающих проведение измерений.

4.5. Приборы, выпускаемые серийно, и другие средства измерений, метрологические характеристики которых установлены в процессе аттестации методик.

5. Проведение измерения

5.1. Условия отбора проб воздуха.

5.1.1. Поглотительные устройства для отбора вредных веществ из воздуха, объемный расход воздуха, длительность отбора, а также сроки и условия хранения отобранных проб.

Длительность отбора обуславливается возможностями аналитической методики и не может превышать 30 мин. При контроле среднесменной величины ПДК длительность отбора должна соответствовать рабочей смене. Количество последовательно отбираемых проб в этом случае определяется наличием соответствующих способов отбора и анализа.

5.2. Подготовка и условия анализа.

5.2.1. Приготовление парогазовых смесей и построение градуировочного графика. Для дозировки готовят два основных стандартных раствора, из которых путем соответствующего разбавления готовят пять стандартных растворов с определенной концентрацией

вещества. Для построения градуировочного графика для каждой концентрации проводится не менее 3 измерений. Проверка градуировочного графика должна проводиться периодически (не реже 1 раза в месяц), а также в случае изменения условий проведения анализа.

5.2.2. Обработка отобранных проб.

5.2.3. Условия работы на приборах.

5.2.4. Дозирование.

5.2.5. Обработка результатов анализа. Обработка должна включать расчет концентраций вредных веществ в отобранной пробе ($\text{мг}/\text{м}^3$), а также приведение результатов измерения к стандартным условиям (температура 20°C , давление $101,3 \text{ КПа}$), которое проводится по формуле

$$V_t \cdot 293 \cdot P \\ V_{ct} = \frac{V_t}{(273 + t) \cdot 101,3}, \text{ где:}$$

V_t - объем отобранного воздуха при $t^\circ\text{C}$ в месте отбора проб, м^3
 P - атмосферное давление, КПа

t - температура воздуха в месте отбора проб, $^\circ\text{C}$

Приложение

I. Расчет суммарной погрешности измерения концентрации вредных веществ производится путем проведения не менее трех параллельных измерений эталонных образцов с известным содержанием в них определяемых компонентов или с помощью дозирующих устройств.

Расчет суммарной погрешности (Δ) проводится по формуле:

$$\Delta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100, \text{ где:}$$

C_1 -исходная концентрация определяемого компонента в эталонной смеси;

C_2 -найденная концентрация определяемого компонента.

Расчет суммарной погрешности может быть проведен также путем вычисления отдельных погрешностей по всем этапам измерения.

I. Расчет неисключенной систематической погрешности.

Неисключенная систематическая погрешность обуславливается: погрешностью способа отбора проб воздуха; погрешностью измерения концентраций вредного вещества в отобранный пробе.

I.I. Определение неисключенной систематической погрешности при отборе проб воздуха.

Суммарную погрешность при отборе проб воздуха ($\Theta_{\text{отб}}$) обуславливают следующие погрешности:

I.I.1. Погрешность измерения объема, отобранного для анализа воздуха ($\Theta_{\text{изм}}$), исходя из погрешности аспирационного устройства, погрешность которого известна.

За погрешность измерения объемного расхода принимают погрешность средства измерения (например, газовых часов типа ГСБ-400 и др.), при помощи которого проводилась градуировка устройства.

I.I.2. Погрешность за счет уноса или проскока вещества ($\Theta_{\text{пр}}$) из поглотительных сосудов, с фильтров и других устройств, определяемая экспериментально при соответствующих объемных расходах. Например, при применении для отбора проб одного поглотительного устройства (концентрация измеряемого вещества составляет C_1) и двух последовательно следивших устройств (соответственно концентрации C_2 и C_3) определение проскока из первого устройства рассчитывают по формуле (%):

$$\Theta_{\text{пр}} = \frac{(C_2 + C_3) \cdot 100}{C_1 + C_2 + C_3}$$

I.I.3. Погрешность отбора проб воздуха вычисляют по формуле:

$$\Theta_{\text{отб}} = \pm \sqrt{\Theta_{\text{изм}}^2 + \Theta_{\text{пр}}^2}$$

I.2. Определение неисключенной систематической погрешности при анализе содержания вредного вещества в отобранный пробе воздуха.

Погрешность анализа содержания вредного вещества в пробе воздуха обуславливает следующие погрешности:

I.2.1. Погрешность за счет длительного хранения отобранный пробы воздуха ($\Theta_{\text{хр}}$) в пределах указанного в методике времени,

определенная как разность между концентрацией C_0 при времени хранения $t=0$ и концентрацией C_t , найденное при времени хранения, допускаемом по методике (%).

I.2.2. Погрешность ($\Theta_{изб}$) за счет мешающего влияния сопутствующих веществ, определяемая как максимальная разность между результатами определения вещества в присутствии примесей и без них.

I.2.3. Погрешность ($\Theta_{обр}$) за счет обработки пробы, определяемая как разность между результатами измерения вещества без обработки и с обработкой.

I.3. Погрешность построения градуировочного графика ($\Theta_{гр}$)^x.

I.3.1. Погрешность при построении градуировочного графика с использованием стандартных растворов рассчитывается по нижнему пределу измеряемых концентраций в растворе.

I.3.2. Погрешность при построении градуировочного графика с применением парогазовых смесей рассчитывается на уровне 0,5 и I ПДК.

I.4. Погрешность анализа рассчитывается по формуле:

$$\Theta_{ан} = \pm \sqrt{\Theta_{хр}^2 + \Theta_{изб}^2 + \Theta_{обр}^2 + \Theta_{гр}^2}$$

I.5. Суммарная неисключенная систематическая погрешность измерения рассчитывается по формуле:

$$\Theta_{сум} = \pm K \cdot \sqrt{\Theta_{отб}^2 + \Theta_{ан}^2}, \text{ где:}$$

K - коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью. Коэффициент K принимается равным I, I при доверительной вероятности 0,95.

Результаты наблюдений вносят в таблицу по следующей форме:

^x Погрешность построения градуировочного графика включает погрешность приготовления растворов, погрешность при взвешивании навески, измерения объемов растворов, а также погрешности приборов.

Таблица

Число измерений	Концентрация вредного вещества мкг/мл c_i	Величина аналитического сигнала v_i	Среднее арифметическое кое \bar{y}	$\Delta y = y_i - \bar{y}$	Δy_{\max}	Δc_{\max} соответ. Δy_{\max}	$\frac{\Delta c_{\max} K}{c_i}$
I		0,242		0,002			
2		0,244		0,00	0,003	0,2	$\frac{0,2 \cdot 100}{5} = 4,0$
3	5,0	0,246	0,244	0,002			
4		0,247		0,003			
5.		0,242		0,002			

I.6. Расчет случайной погрешности.

Случайная погрешность обуславливается случайно изменяющимися погрешностями при повторных изменениях одной и той же величины. Случайная погрешность рассчитывается как относительное квадратичное отклонение (S_{δ}) по формуле

$$S_{\delta} = \frac{s \cdot 100}{\bar{c}}$$

где: C – среднее арифметическое результатов измерений;

s – среднее квадратичное отклонение, вычисленное по формуле.

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}$$

где: n – число измерений.

I.7. Расчет погрешности при измерении концентрации вредных веществ в воздухе.

Суммарная погрешность рассчитывается по формуле

$$\Delta = \pm K \sqrt{\frac{\sum (\theta_{\text{сум}})^2}{3} + S_c^2}$$

где: К - коэффициент, зависящий от соотношения величин случайных и систематических погрешностей. Коэффициент К вычисляют по формуле.

$$K = \frac{\Sigma + \Theta}{S_c - \sqrt{\frac{\Sigma \Theta_i^2}{3}}}$$

где: Σ -доверительные границы случайной погрешности;
 Θ - границы неисключенной систематической погрешности результатов измерения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Государственная система обеспечения единства измерения. Общие требования к стандартизации и аттестации методик выполнения измерения.

ГОСТ 8010-72

Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, Москва.

2. Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.

ГОСТ 8.207-76

Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, Москва.

3. Система стандартов безопасности труда.

Воздух рабочей зоны.

Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ.

ГОСТ 12.1.016-79

Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, Москва.

СОДЕРЖАНИЕ

ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

	стр
1. Временные методические указания по газохроматографическому определению альфа-З в почве, воде и растительном материале	I
2. Временные методические указания по определению даконила в растительной продукции, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией	8
3. Временные методические указания по определению дактала в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии	14
4. Методические указания по определению остаточных количеств далалона в воде, почве, моркови, винограде и в хлопковых семенах тонкослойной хроматографией	19
5. Методические указания по определению ДД и ДДБ в почве методом газожидкостной хроматографии	27
6. Временные методические указания по фотоэлектроколориметрическому определению глифтора в органах и тканях животных	35
7. Методические указания по определению пентадицина методом газожидкостной хроматографии в семенах и зеленой массе люпина, рапса.	43
8. Временные методические указания по определению сумицицидина в корочеклубнеплодах, молоке, растениях, почве методом газожидкостной хроматографии.	52
9. Временные методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в мясе, органах и тканях животных хроматографическими методами	58
10. Методические указания по определению тиодана в растительных маслах методом газожидкостной хроматографии	65
11. Временные методические указания по определению остаточных количеств тотрила в луке зеленом, репчатом методом тонкослойной хроматографии	69

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению фосфорорганических пестицидов (дифос, ДВФ, хостаквик, цианокс, циодрин) в почве хромато-энзимным методом 74

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Временные методические указания по определению бутилкантакса в почве, воде и растительном материале методом газожидкостной хроматографии 83
2. Временные методические указания по определению остаточных количеств дифенамида в почве, растениях и эфирных маслах ^{из гидролиза} методом жидкостной хроматографией 90
3. Временные методические указания по определению дефолианта дронина методом хроматографии в тонком слое в волокнах, листьях, семенах хлопчатника и в почве 96
4. Временные методические указания по определению остаточных количеств картоцида (фитона) в картофеле, огурцах, томатах, луке, свекле и воде методом тонкослойной хроматографии. 102
5. Временные методические указания по определению КН-77 в воде методом тонкослойной хроматографии 107
6. Временные методические указания по определению линурона и лирониона в луке зеленом, репчатом методом тонкослойной хроматографии 113
7. Временные методические указания по определению метирамана в растительных образцах (яблоках, огурцах, томатах) газохроматографическим методом 121.
8. Временные методические указания по определению митака в растительном материале, почве, воде, органах, тканях и молоке животных методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 129
9. Временные методические указания по определению нимро-ла в почве, воде, огурцах методом тонкослойной хроматографии 136

10. Временные методические указания по определению роданида натрия в семенах подсолнечника и воде методом тонкослойной хроматографии.	144
II. Временные методические указания по определению рубигина в яблоках и огурцах хроматографическим методом	149
12. Временные методические указания по определению остаточных количеств сангора в воде, почве и в растительных объектах методом газожидкостной хроматографии	155
I3. Временные методические указания по определению стомпа в воде, почве и растительных объектах методами газожидкостной, тонкослойной хроматографии и УФ-спектрофотометрии	167
I4. Временные методические указания по определению сумилекса в воде, почве, семенах подсолнечника и биосредах методом тонкослойной хроматографии	183
I5. Временные методические указания по определению остаточных количеств суффикса в почве хроматографическими методами	195
I6. Временные методические указания по определению ТИ-78-в клубнях картофеля и воде	199
I7. Методические указания по определению остаточных количеств тачигарена в почве тонкослойной хроматографией	205
I8. Временные методические указания по определению томиллона в воде, почве и растительном материале методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии	211
I9. Временные методические указания по определению ФДН / N, KI -диметил-N-(3-хлорфенил)-гуанидина / в почве методом тонкослойной хроматографии	218
20. Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурон, которан, монурон, диурон, арезин, линурон, паторан, малоран) в почве, растительном материале и овощах методом газожидкостной хроматографии	225
21. Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурана, которана, монуруона, диурона, дикурана, дозапекса, тенорана, фалорана, арезина, линуруона, паторана, малорана) в воде, почве, растительной массе, овощах методом тонкослойной хроматографии	254
22. Методические указания по хроматографическому определению фенмадифама (бетанала) в воде, почве, сахарной свекле и биологических средах	264

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТЦИДЫ

1. Временные методические указания по определению перошала в яблоках и почве методом тонкослойной хроматографии	257
2. Временные методические указания по определению действующего вещества препарата пликтран и его метаболитов (окись дигидрогексилолова, циклогексилоловая кислота) в воде, почве и растительном материале хроматографическим методом и неорганического олова в тех же средах спектрофотометрическим методом	263

РАЗНОЕ.

I. Методические указания . Общие требования к методикам измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны	273
---	-----

Л - 64298 от 2003.85. Тираж 2000 экз., Заказ № 1820

Типография ВАСХНИЛ