

**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 био-препаратов 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.А.Клисенко).

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренко, В.В.Аонатко (секретарь),
М.А.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, В.Е.Кривенчук,
М.В.Письменная (зам.председателя), Г.А.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 разра-
ботке и представлению по единой системе унифицированных методик
измерения содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Унифицированные методики позволят 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 содер-
жанию методик- требования к реактивам и растворам, газам, приборам,
к условиям отбора проб воздуха, подготовке и проведению измере-
ния, а также к обработке результатов измерения. К методике при-
лагается краткий обзор литературы и перечень литературных источ-
ников.

Построение и содержание методики

1. Название вещества и его химическая формула. Название ве-
щества 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 концен-
траций вещества в отобранной пробе.

2.2. Диапазон измеряемых концентраций, предусмотренный ме-
тодикой, отражает область величин измеряемых концентраций (мг/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 (в мг/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 проведению 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 анализе.

5.2. Подготовка и условия анализа.

5.2.1. Приготовление парогазовых смесей и построение градуировочного графика. Для дозирования 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 (мг/м^3), а также приведение результатов измерения к стандартным условиям (температура 20°C , давление $101,3 \text{ КПа}$), которое проводится по формуле

$$V_t \cdot 293 \cdot P$$

$$V_{\text{ст}} = \frac{\quad}{(273 + t) \cdot 101,3}, \text{ где:}$$

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 отобранной пробе.

I.1. Определение неисключенной систематической погрешности при отборе проб воздуха.

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

I.1.1. Погрешность измерения объема, отобранного для анализа воздуха ($\theta_{изм}$), 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.1.2. Погрешность за счет уноса или проскока вещества ($\theta_{пр}$) 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 соединенных устройств (соответственно концентрации C_2 и C_3) определение проскока из первого устройства рассчитывают по формуле (%):

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

I.1.3. Погрешность отбора проб воздуха вычисляют по формуле:

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

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

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

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

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

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

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

1.3. Погрешность построения градуировочного графика ($\theta_{\text{гр}}$)^x.

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

1.3.2. Погрешность при построении градуировочного графика с применением парогазовых смесей рассчитывается на уровне 0,5 и 1 ПДК.

1.4. Погрешность анализа рассчитывается по формуле:

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

1.5. Суммарная неисключенная систематическая погрешность измерения рассчитывается по формуле:

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

K — коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью. Коэффициент K принимается равным 1,1 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 погрешность приборов.

Таблица

Число измерений	Концентрация вредного вещества мкг/мл C_i	Величина аналитического сигнала V_i	Среднее арифметическое \bar{y}	$\Delta y = y_i - \bar{y}$	$\Delta y_{\text{макс}}$	$\Delta C_{\text{макс}}$ соответ. $\Delta y_{\text{макс}}$	$\frac{\Delta C_{\text{макс}} K}{C_i}$
1		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			

1.6. Расчет случайной погрешности.

Случайная погрешность обуславливается случайно изменяющимися погрешностями при повторных измерениях одной и той же величины. Случайная погрешность рассчитывается как относительное квадратичное отклонение ($S_{\bar{C}}$) по формуле

$$S_{\bar{C}} = \frac{S \cdot 100}{\bar{C}}$$

где: \bar{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.

1.7. Расчет погрешности при измерении концентрации вредных веществ в воздухе.

Суммарная погрешность рассчитывается по формуле

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

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

$$K = \frac{\Sigma + \theta}{S_{\bar{x}} - \sqrt{\frac{\Sigma \theta_i^2}{3}}}$$

где: Σ — доверительные границы случайной погрешности;
 θ — граница неисключенной систематической погрешности результатов измерения.

Л И Т Е Р А Т У Р А

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

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

ГАМОИДОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

	стр
1. Временные методические указания по газохроматографическому определению альфа-3 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 далапона 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 пентадина методом газожидкостной хроматографии в семенах и зеленой массе люпина орбиса .	43
8. Временные методические указания по определению сумицидина в корневых клубнеплодах, 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, ДДВФ, хостаквик, цианокс, циодрин) в почве хромато-энзимным методом 74

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Временные методические указания по определению бутылкап-такса в почве, воде и растительном материале методом газожид-костной хроматографии 83
2. Временные методические указания по определению остаточ-ных количеств дифенамида в почве, растениях и эфирных мас-лах ^{карбодиа} газожидкостной хроматографией 90
3. Временные методические указания по определению дефоли-анта дронпа методом хроматографии в тонком слое в волокнах, листьях, семенах хлопчатника и в почве 96
4. Временные методические указания по определению остаточ-ных количеств картоцида (фитона) в картофеле, огурцах, тома-тах 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 липу-рона и лирониона в луке зеленом, репчатом методом тонко-слойной хроматографии 113
7. Временные методические указания по определению мети-рама в растительных образцах (яблоках, огурцах, томатах) газохроматографическим методом 121.
8. Временные методические указания по определению мита-ка в растительном материале, почве, воде, органах, тканях и молоке животных методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 129
9. Временные методические указания по определению нимро-да 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
11. 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
13. Временные методические указания по определению стомпа в воде, почве и растительных объектах методами газожидкостной, тонкослойной хроматографии и УФ-спектрофотометрии 167
14. Временные методические указания по определению сумилекса в воде, почве, семенах подсолнечника и биосредах методом тонкослойной хроматографии 183
15. Временные методические указания по определению остаточных количеств суффикса в почве хроматографическими методами 193
16. Временные методические указания по определению ТИ-78 в клубнях картофеля и воде 199
17. Методические указания по определению остаточных количеств табачарена в почве тонкослойной хроматографией 206
18. Временные методические указания по определению томилона в воде, почве и растительном материале методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 211
19. Временные методические указания по определению ФДН / N,N-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 (фенурона, которана, монурона, диурана, дикурана, дозанекса, тенорана, фалорана, арезина, линурона, паторана, малорана) в воде, почве, растительной массе, овощах методом тонкослойной хроматографии 254
22. Методические указания по хроматографическому определению фенмедифама (бетанала) в воде, почве, сахарной свекле и биологических средах 244

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

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

РАЗНОЕ

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

Л - 64298 от 200385, Тираж 2000 экз., Заказ № 1020

Типография ВАСХНИЛ