

Министерство здравоохранения Республики Беларусь
Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

СБОРНИК

Вып. I

Минск 1993

УДК 543.544: 543.272.7:543.38

Настоящие Методические указания касаются определения вредных химических веществ в воздухе, воде и других средах с использованием современных хроматографических методов.

Включенные в данный сборник Методические указания разработаны в Белорусском научно-исследовательском санитарно-гигиеническом институте и предназначены для санитарно-эпидемиологических станций, санитарных лабораторий промышленных предприятий и научно-исследовательских учреждений Минздрава Республики Беларусь, а также лабораторий других министерств и ведомств, занимающихся анализом вредных веществ в различных объектах окружающей среды.

Методические указания рассмотрены и одобрены Советом по внедрению Министерства здравоохранения Республики Беларусь.

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач
Республики Беларусь



В. П. Филонов

03 1993 г.

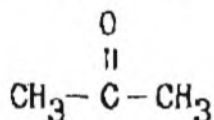
Регистрационный номер 71

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЦЕТОНА В ВОЗДУХЕ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Калущкая В.К., Калинина Т.Д.



М.м. 58,08

Ацетон представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом. Т кип $56,2^{\circ}\text{C}$, Т пл $-95,4^{\circ}\text{C}$. Плотность при 20°C - $0,7908$ г/мл. Хорошо растворим в воде, этаноле, эфире, бензоле, хлороформе.

Обладает наркотическими свойствами. На кожу заметно не действует.

ПДК в воздухе рабочей зоны 200 мг/м³, атмосферном - $0,35$ мг/м³.

Характеристика метода

Метод основан на поглощении ацетона водным раствором метабисульфита натрия и газохроматографическом анализе поглотительного раствора на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел измерения в воздухе $0,17$ мг/м³ (при отборе 10 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций $0,17-2000$ мг/м³.

Определению не мешают спирты, фенолы, летучие кислоты.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме $2,5$ нг.

Погрешность определения не превышает - 15% .

Время выполнения измерения, включая отбор проб, не превышает 20 минут.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
Колонка стеклянная или из нержавеющей стали длиной 3 м,
диаметром 0,3 см

Аспирационное устройство

Поглотительные приборы с пористой стеклянной пластинкой
Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25 и 50 мл

Колба круглодонная, ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 100 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1-10 мл

Пробирки, ГОСТ 19515-75, вместимостью 5 мл

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76

Печь муфельная, ГОСТ 13474-79

Набор сит "Физприбор", ТУ 26-09-262-69

Реактивы и растворы

Ацетон, хч, ТУ 6-09-1707-77

Натрий сернистоокислый пиро (натрий "бисульфит мета"), чда,
ГОСТ 10575

Полиэтиленгликоль 20000 (20М), жидкая фаза

Хроматон N-AW (фракция 0,16-0,20 мм) (ЧСФР)

Водород технический, ГОСТ 3022-80

Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74, в баллонах с
редуктором

Воздух, ГОСТ 11882-73

Стандартный раствор ацетона № 1 готовят следующим образом:

Во взвешенную мерную колбу вместимостью 25 мл, содержащую
10-12 мл дистиллированной воды, вносят 1-2 капли ацетона. Колбу
повторно взвешивают, доводят объем до метки дистиллированной
водой и рассчитывают содержание ацетона в 1 мл полученного рас-
твора. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике
в течение недели.

Стандартный раствор № 2 с содержанием ацетона 10 мкг/мл
готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 ди-
стиллированной водой. Стандартный раствор устойчив при хранении
в холодильнике в течение 3-х дней.

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 2 л/мин аспирируют через поглотительный прибор с пористой пластинкой, заполненный 2 мл 5%-ного водного раствора метабисульфита натрия. Для определения 0,5 ПДК в атмосферном воздухе достаточно отобрать 10 л воздуха. Пробы можно хранить в холодильнике в течение 3-х дней.

Подготовка к измерению

Твердый носитель хроматон прокаливает в течение 5 часов при 800 °С в муфельной печи. Охлаждают до комнатной температуры и отсеивают на ситах фракцию 0,16-0,20 мм. 10 г полученного сорбента помещают в круглодонную колбу и туда же заливают раствор ПЭГ 20М (10% от массы твердого носителя) в хлороформе. Хлороформ отгоняют под вакуумом на ротационном испарителе. Сухой готовой насадкой под вакуумом при постукивании заполняют хроматографическую колонку и кондиционируют в термостате хроматографа при 160 °С в течение 12 часов. Затем колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим.

Градуировочные растворы ацетона в дистиллированной воде от 1 до 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2. 3 мкл каждого градуировочного раствора вводят в испаритель хроматографа. Замеряют высоту пика, соответствующего ацетону, и строят градуировочный график, выражающий зависимость высоты пика (мм) от концентрации ацетона (мкг/мл).

Построение градуировочного графика необходимо проводить не менее, чем по 6 точкам, проводя по 5 параллельных измерений для каждой концентрации.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура термостата колонки	70 °С
температура испарителя	200 °С
температура детектора	200 °С
скорость потока газа-носителя азота	30 мл/мин
скорость потока водорода	30 мл/мин
скорость потока воздуха	300 мл/мин
скорость движения диаграммной ленты	360 мм/час
время удерживания ацетона	2 мин 12 с

Проведение измерения

Поглотительный раствор после отбора пробы сливают в пробирку и 3 мкл жидкости вводят в испаритель хроматографа при условиях, приведенных выше.

Записывают хроматограмму и измеряют высоту пика соответствующего ацетону. По градуировочному графику определяют концентрацию компонента.

Расчет концентрации

Концентрацию ацетона в воздухе в мг/м^3 (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot v}{V}, \text{ где}$$

- а - концентрация ацетона, найденная по градуировочному графику, мкг/мл ;
- в - общий объем поглотительного раствора, мл ;
- V - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Главного Государственного
санитарного врача Республики
Беларусь

В.Г. Луковский



12 мая 1992 г.

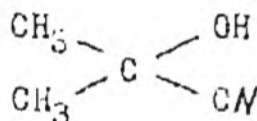
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ
АЦЕТОНИАНГИДРИНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Примотров Ю.А., Перцова А.И.

Научно-исследовательский институт
общей и коммунальной гигиены им.
А.И. Сивина

Автор: Сянищина О.О.



М.м. 85,11

Ацетонциангидрин (2-гидроксиизомасляной кислоты нитрил) – бесцветная, прозрачная жидкость с температурой плавления – -19°C . При температуре 120°C разлагается. Легко растворим в воде, этиловом спирте, диэтиловом эфире. Трудно растворим в петролейном эфире. Плотность при 19°C – $0,932 \text{ г/см}^3$.

В воздухе ацетонциангидрин находится в виде паров.

Токсическое действие ацетонциангидрина сходно с HCN. Хорошо всасывается через кожу, при остром воздействии наблюдается угнетение активности дыхательных центров и поражение нервной системы.

Рекомендуемая величина ОБУВ ацетонциангидрина в атмосферном воздухе – $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Принцип и характеристика метода

Метод основан на использовании газо-жидкостной хроматографии

на приборе с термоионным детектором.

Нижний предел измерения составляет 0,1 нг в анализируемом объеме пробы (3 мкл).

Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,005-5,0 мг/м³ при отборе 20 л воздуха.

Измерению не мешают легкие углеводороды, низшие спирты, ароматические углеводороды.

Суммарная погрешность измерения ацетонциангидрина в воздухе не превышает $\pm 20\%$.

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы воздуха, не превышает 50 минут.

Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб, ТУ 64-1-862-72

Газовый хроматограф с термоионным детектором (Цвет-550)

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм

Микрошприц МШ-10М, ГОСТ 8043-75

Секундомер, ГОСТ 5073-72

Система газоснабжения СГС 2, ТУ 6-09-1. 550.044-72

Поглотительные приборы с пористой пластинкой, ТУ 25-111081-75

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25 и 50 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2 и 5 мл

Пробирки с притертой пробкой КШ 14/23, ГОСТ 1770-74, вместимостью 10 мл

Реактивы и растворы

Ацетонциангидрин, 99%, ТУ 6-09-3516-78

Вода дистиллированная

Натрий хлористый, чда, ГОСТ 4233-77

Серная кислота, хч, ГОСТ 4204-77

Эфир диэтиловый, хч, ГОСТ 6262-79

Инертон АМ - 2МС (0,20-0,25 мм), пропитанный 10% Реоплекса 400 (ЧСФР)

Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором

Водород газообразный электролитический, полученный с помощью СГС-2

Воздух, ГОСТ 17433-72, в баллоне с редуктором или от компрессора

Исходный стандартный раствор ацетонциангидрина с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением точной навески чистого ацетонциангидрина в 50 мг в мерной колбе на 50 мл, содержащей предварительно внесенные 10–15 мл 0,1 н водного раствора серной кислоты, с последующим доведением объема раствора до метки этим же раствором.

Рабочие стандартные растворы ацетонциангидрина с концентрациями 0,1–0,5–1,0–2,5–5,0 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора 0,1 н раствором серной кислоты.

Исходный и рабочие стандартные растворы устойчивы при хранении в холодильнике в течение одной недели.

Отбор проб

Воздух с объемным расходом 1 л/мин аспирируют через поглощательный прибор с пористой пластинкой, заполненной 5 мл 0,1 н водного раствора серной кислоты, в течение 20 минут. Отбираемые пробы воздуха сохраняются в течение недели при хранении в холодильнике.

Подготовка к измерению

Стеклянную хроматографическую колонку, предварительно промытую хромовой смесью и дистиллированной водой и высушенную досуха, заполняют под вакуумом хроматографической насадкой – Инертном AW-DMCS, пропитанным 10% Реоплекса 400. Заполненную колонку кондиционируют в течение 10–12 часов при программировании температур от 50 до 180°C, не присоединяя к детектору. После продувки колонку подсоединяют к детектору хроматографа, готовят прибор к работе согласно инструкции по его эксплуатации и выводят на следующий режим:

температура колонки	115°C
температура испарителя	140°C
температура термостата солевого источника	520°C
скорость потока газа-носителя, азота	35 мл/мин
скорость потока водорода	10,5 мл/мин
скорость воздуха	160 мл/мин
скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
объем вводимой пробы	3 мкл
время удерживания ацетонциангидрина	6 мин 20 с.

Проведение измерения

Поглотительный раствор с отобранной пробой воздуха помещают в пробирку с пришлифованной пробкой, прибавляют 2 г хлористого натрия и 2 мл диэтилового эфира, плотно закрывают пробкой и интенсивно встряхивают содержимое пробирки в течение 5 минут. После расслоения фаз 3 мкл эфирного экстракта вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану.

Количественное определение проводят путем сравнения высот пиков стандартных растворов и проб, а их концентраций. Для этой цели по 1 мл рабочих стандартных растворов ацетонциангидрина в 0,1 н растворе серной кислоты в диапазоне концентраций 0,1-5,0 мкг в мл доводят в пробирках поглотительным раствором до объема 6 мл и далее проводят экстракцию эфиром и измерение их концентраций аналогично исследуемым пробам. Вычисляют среднее значение из 5 измерений.

Расчет концентрации

Концентрацию ацетонциангидрина в воздухе (С) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot h_2 \cdot V_2}{V_1 \cdot h_1 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

A - количество ацетонциангидрина в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;

h_1 - высота пика ацетонциангидрина, полученного при хроматографировании экстракта стандартного раствора, мм;

h_2 - высота пика ацетонциангидрина, полученного при хроматографировании экстракта пробы воздуха, мм;

V_1 - объем экстракта пробы, вводимой в хроматограф, мл;

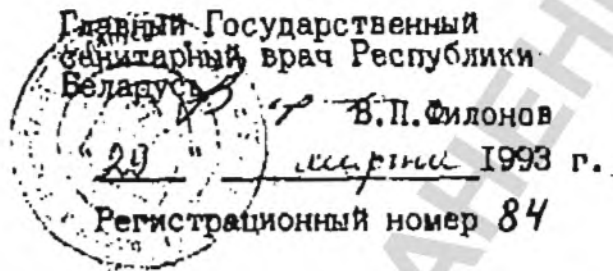
V_2 - общий объем экстракта пробы, мл;

V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Техника безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе со СДЯВ, легковопламеняющимися органическими жидкостями, кислотами и сжатými газами.

УТВЕРЖДАЮ



**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ БЕНЗ(А)ПИРЕНА, НАФТАЛИНА,
ФЕНАНТРЕНА, АНТРАЦЕНА, ПИРЕНА, 1,2-БЕНЗАНТРАЦЕНА,
ХРИЗЕНА, БЕНЗ(Е)ПИРЕНА, ПЕРИЛЕНА, 1,12-БЕНЗПЕРИЛЕНА
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Марусич Н.И., Сугак Л.Б., Перцовский А.Л.

Основные физико-химические, канцерогенные свойства и величины предельно-допустимых концентраций (ПДК) рассматриваемых полиароматических (ПАУ) в воздухе рабочей зоны приведены в таблице 1.

В воздухе вещества могут находиться в виде аэрозолей или адсорбированных на частицах пыли.

Токсические свойства

Нафталин - при действии паров и пыли появляются головная боль, тошнота, рвота, раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз, слезотечение, кашель, помутнение роговицы.

Антрацен обладает кумулятивным и кожнорезорбтивным действием с преимущественным поражением кроветворной системы и ларенхиматозных органов. Обладает фотодинамическим и условным канцерогенным действием.






Фенантрен - токсичное действие подобно чистому антрацену.

Пирен вызывает головную боль, слабость, раздражительность, расстройство сна, а также тенденцию к лейкоцитозу, нарушению функций печени.

Бенз(а)пирен, бензантрацен, хризен, бенз(е)пирен, перилен, 1,12-бензперилен обладают суммарным канцерогенным действием и при распространении на производстве и окружающей среде влияют на частоту раковых заболеваний легких и желудка.

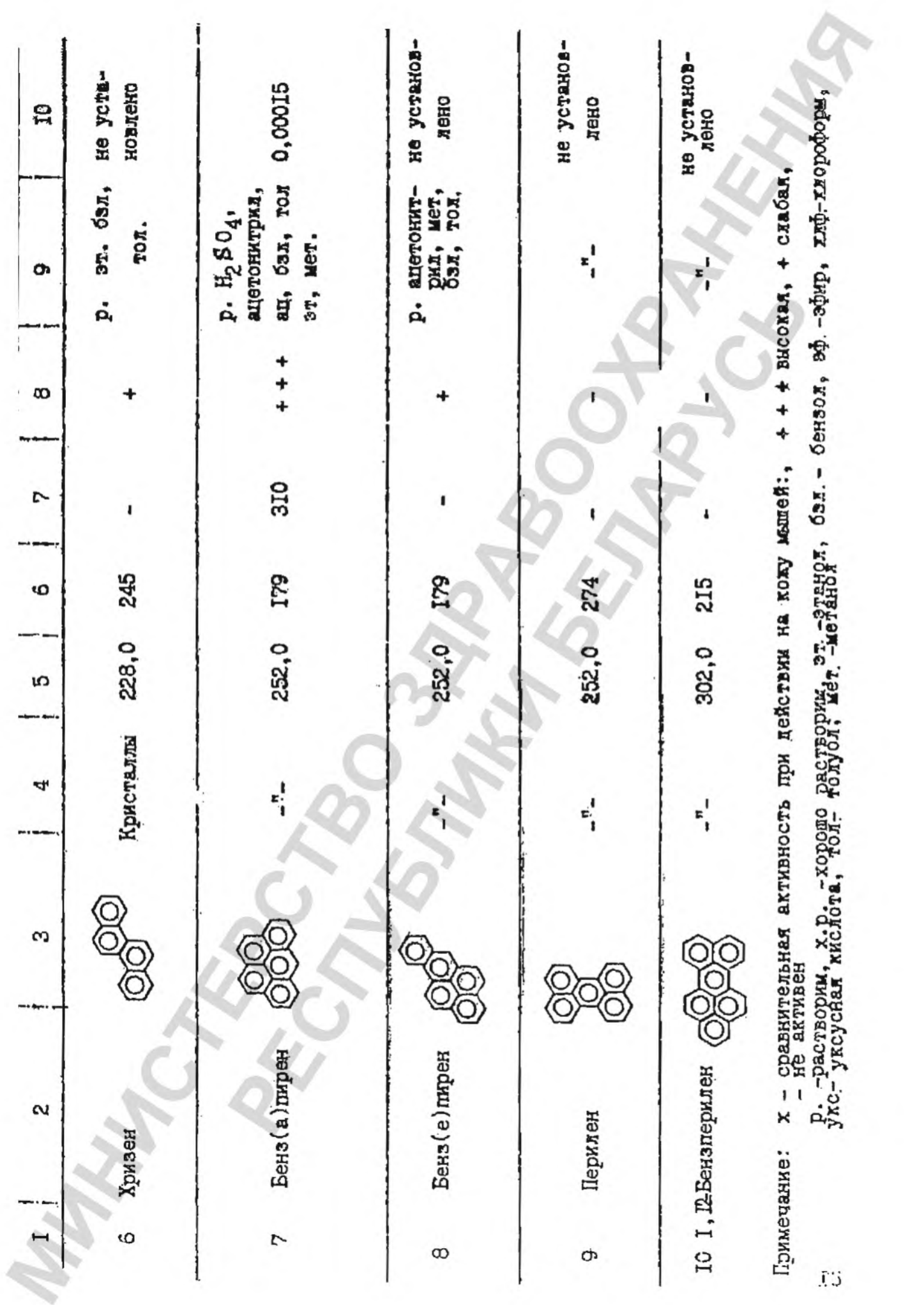
Основные физико-химические, канцерогенные свойства
и нормы ПДК ПАУ в воздухе рабочей зоны

Таблица I:

№ п/п	Наименование вещества	Структурная формула	Агрегатное состояние	М. м.	Т пл. °С	Т кип. °С	Канцерогенность	Растворимость в органических растворах	ПДК в воздухе рабочей зоны мг/м ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Нафталин		Кристаллы	128,2	80,3	218	-	р. эт, бэл, х.р. эф, хлф, ССI ₄	20
2	Фенантрен		"	178,2	100,0	340	-	р. эт, эф, бэл, хлф, укс, СS ₂	0,8
3	Антрацен		"	178,2	216,6	351	-	р. гор. бэл, гор. тол, м.р. ац, бэл, тол, хлф, ССI ₄	0,1
4	Пирен		"	202,3	149,0	392	-	р. эт, бэл, х.р. эф	0,1
5	Бенз(а)антрацен		"	228,0	160	245	+	р. эт, бэл, тол	не установленно

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6	Хризен		Кристаллы	228,0	245	-	+	р. эт. бэл, не уств-новлено тол.	
7	Бенз(а)пирен		"	252,0	179	310	+++	р. H ₂ SO ₄ , ацетонитрил, ац. бэл, гол 0,00015 эт, мет.	
8	Бенз(е)пирен		"	252,0	179	-	+	р. ацетонитрил, мет, бэл, гол.	не установ-лено
9	Перилен		"	252,0	274	-	-	"	не установ-лено
10	1,12-Бензперилен		"	302,0	215	-	-	"	не установ-лено

Примечание: х - сравнительная активность при действии на кожу мышей; + + + высокая, + слабая, - не активен
 р. - растворим, х.р. - хорошо растворим, эт. - этанол, мет. - метанол, гол. - толуол, мет. - метанол, бэл. - бензол, эф. - эфир, хлф. - хлороформ, укс. - уксусная кислота, гол. - толуол, мет. - метанол



Метрологическая характеристика метода

Таблица 2.

№ п/п	Наименование вещества	Нижний предел измерения в хроматографуемом объеме, нг		Нижний предел измерения в воздухе рабочей зоны, мг/м ³		Диапазон измеряемых концентраций, мг/м ³	
		УФ	Флуорисцентный	УФ	Флуорисцентный	УФ	Флуорисцентный
в и д е т е к т о р а							
1.	Нафталин	10,0	-	10,0	-	10,0-200,0	2
2.	Фенантрен	10,0	-	0,4	-	0,4-8,0	-
3.	Антрацен	1,0	0,5	0,05	0,05	0,05-1,0	0,05-160
4.	Пирен	10,0	1,0	0,05	0,05	0,05-1,0	0,05-1,0
5.	Бенз(а)антрацен	1,0	1,0	0,1	0,1	0,1-1,0	0,1-1,0
6.	Хризен	10,0	10,0	1,0	1,0	1,0-10,0	1,0-10,0
7.	Бенз(а)пирен	1,0	0,1	7 10 ⁻⁵	7 10 ⁻⁵	7 10 ⁻⁵ -7 10 ⁻³	7 10 ⁻⁵ -7 10 ⁻³
8.	Бенз(е)пирен	1,0	1,0	0,1	0,1	0,1-1,0	0,1-1,0
9.	Перилен	1,0	1,0	0,1	0,1	0,1-1,0	0,1-1,0
10.	1,12-Бензперилен	10,0	1,0	0,1	0,1	0,1-1,0	0,1-1,0

Характеристика метода

Метод основан на концентрировании ПАУ на фильтре с последующей очисткой проб методом ТСХ и использованием жидкостного хроматографа с флуорисцентным или УФ-детектором. Отбор проб проводится на бумажные фильтры (розовая лента), либо на фильтры на основе ткани Петрянова.

Суммарная погрешность измерения не превышает $\pm 20\%$.

Время выполнения одного измерения, без отбора проб - 5-6 часов.

Метрологическая характеристика метода приведена в таблице 2.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф жидкостный с УФ- или флуориметрическим детектором

Колонка металлическая (8 x 0,2 см)

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76

Аспирационное устройство

Аппарат для встряхивания АВС-4Л(Ц2194)

Колбы с притертыми пробками, ГОСТ 1770-74, вместимостью 250 мл

Колбы грушевидные с притертыми пробками, вместимостью 30 мл

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 100 мл

Стеклопластины 100-180 (мм)

Камера хроматографическая, ГОСТ 25338-82

Осветитель для люминесцентной диагностики со светофильтром
УФС-6, ТУ 64-1-2242

Стакан химический, ГОСТ 25336-82, вместимостью 50 мл

Реактивы, растворы и материалы

Силасорб S_{18} (ЧСФР)

Ацетонитрил, ч, ТУ 6-09-3534-87, перегнанный

Бензол; хч, ГОСТ 5955-75, перегнанный

Этиловый спирт, ГОСТ 5963-67, ректификат

Петролейный эфир, ч, ТУ 6-02-1244-73

Оксид алюминия по Брокману, нейтральная, фирма Ровнал, Венг-
рия или

Пластины для тонкослойной хроматографии типа
ПТСХ-П-А (г.Краснодар) или "Силуфол" (ЧСФР)

Основные стандартные растворы веществ с концентрацией 100 мкг/мл готовят растворением 0,01 г каждого вещества в бензоле в мерных колбах на 100 мл. Эти растворы можно хранить в холодильнике до 1 года.

Стандартный раствор смеси ПАУ № 1 с концентрацией по 10,0 мкг/мл каждого из анализируемых веществ готовят соответствующим разведением основных стандартных растворов бензолом. Стандартный раствор № 1 можно хранить в холодильнике в течение года.

Стандартный раствор смеси ПАУ с концентрацией 1,0 мкг/мл готовят соответствующим разведением стандартного раствора № 1. Раствор № 2 можно хранить 6-7 месяцев.

Фильтры бумажные (розовая лента) или ткань Петрянова, или фильтры АФА-ХП-20

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 1,0 л/мин аспирируют через металлический патрон с фильтром 20-30 мин. Для определения 1/2 ПДК следует отобрать не менее 20 л воздуха.

Пробы можно хранить не более 5 дней в темноте.

Подготовка к измерению

0,2 мл стандартного раствора № 2 капиллярной пипеткой наносят на стартовую линию пластины для ТСХ. Пластины помещают в хроматографическую камеру, в которую предварительно залита смесь бензол-петролейный эфир (9 : 1). После подъема фронта подвижного растворителя примерно на 10 см, пластину вынимают, быстро помещают в темное место и освещают осветителем со светофильтром УФС-С. Исследуемые вещества проявляются в ультрафиолетовом свете в виде пятен сине-фиолетового свечения. Локализованные зоны пробы вырезают ножницами и переносят в стеклянный стаканчик. Смывание ПАУ с пластины проводят бензолом трижды по 10-15 мл, который сливают в грушевидную колбу. Растворитель упаривают при температуре 40 °С на ротационном испарителе до объема 0,2 мл.

10 мкл полученного концентрата вводят в инжектор жидкостного хроматографа.

Условия хроматографирования:

Температура колонки - комнатная

Давление - 40 атм

Элюент - ацетонитрил - вода (4:1)

Время удерживания:

нафталина	3,6 мин
фанантрена	5,7 мин
антрацена	6,7 мин
пирена	8,3 мин
бензантрацена	9,7 мин
хризена	11,0 мин
перилена	11,0 мин
бенз(е)пирена	12,0 мин
I, I2-бензперилена	11,7 мин
бенз(а)пирена	14,5 мин

Проведение измерений

Фильтр с отобранной пробой нарезают на мелкие кусочки, помещают в колбу на 250 мл и заливают 100 мл смеси бензол + этиловый спирт (1:1). Экстракцию проводят на аппарате для встряхивания в течение 60 минут. Затем на ротационном испарителе при температуре 40 °С растворитель в колбе упаривают до объема 5-10 мл и раствор декантацией сливают в грушевидную колбу. Фильтр еще трижды смывают бензолом по 5-10 мл и сливают в ту же колбу. Затем всю пробу упаривают до объема 0,2-0,3 мл и количественно наносят на стартовую линию хроматографической пластины. Пластины с пробой обрабатывают и хроматографируют как описано для стандартной смеси ПАУ № 2.

Расчет концентрации

Концентрацию вещества в воздухе в мг/м³ (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot h_x \cdot V}{h_c \cdot V_1}, \quad \text{где}$$

- A - количество определяемого вещества в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;
- h_x - высота пика определяемого вещества на хроматограмме, мм;
- h_c - высота пика этого же вещества в стандартной смеси ПАУ № 2 на хроматограмме, мм;
- V - объем раствора пробы, мл;
- V_1 - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь

В.П.Филонов

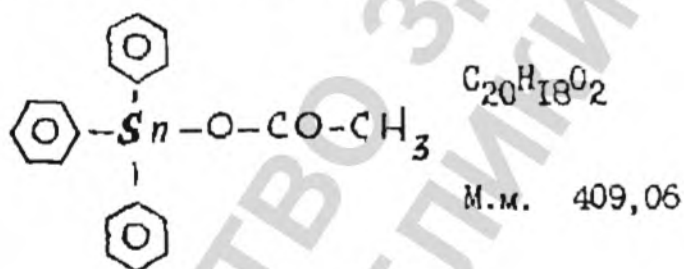
1992 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ АЦЕТАТ ТРИФЕНИЛОЛОВА (БРЕСТАН)
И ГИДРОКИСЬ ТРИФЕНИЛОЛОВА (БРЕСТАНИД)
В КАРТОФЕЛЕ, БОТВЕ И ПОЧВЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

I. Краткая характеристика препаратов

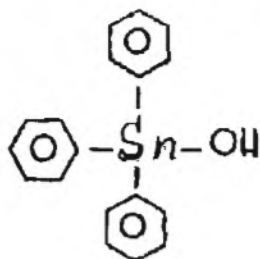
I.1. Ацетат трифенилолова (Брестан)



Брестан, действующее начало ацетат трифенилолова - белый кристаллический порошок, температура плавления 121-123 °С, трудно растворим в воде, растворим во многих органических растворителях, легко растворим в дихлорметане. Выпускается в виде 54% с.п. фирмой *Hoechst* (ФРГ). Используется для борьбы с вредными организмами против фитофтороза, церкоспориоза и других грибковых заболеваний.

По параметрам острой токсичности Брестан относится к I классу - очень токсичен (T+).

1.2. Гидрокись трифенилолова (Брестанид)



$C_{18}H_{16}$

М.м. 367,02

Брестанид, действующее начало гидрокись трифенилолова - белый кристаллический порошок, температура плавления 118-120 °С, трудно растворим в воде, растворим в метиловом спирте, легко растворим в дихлорметане.

Выпускается в виде 500 г/л концентрата эмульсии фирмой *Hoechst* (ФРГ). Используется для борьбы с вредными организмами против фитофтороза, церкоспороза и других грибковых заболеваний.

По параметрам острой токсичности Брестанид относится к токсичным препаратом (Т).

2. Методика определения Брестана и Брестанида

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на экстракции Брестана и Брестанида из пробы смесью метанола, бромистоводородной кислоты, воды и ацетона с дальнейшей перэкстракцией препаратов в дихлорметан, концентрировании его, получении метиловых эфиров веществ и экстракции их в гексан с последующим анализом экстракта газохроматографическим методом с пламенно-фотометрическим детектором.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода (см. табл. 1,2)

Нижний предел измерения Брестана и Брестанида в хроматографируемом объеме 10,0 нг.

Метрологическая характеристика метода определения
Брестана в картофеле, почве и ботве

Таблица 1.

Показатели точности измерения	Картофель	Почва	Ботва
Нижний предел обнаружения, мг/кг	0,01	0,05	0,05
Среднее значение определения, %	80,0	85,0	85,0
Относительное стандартное отклонение, %	17,8	10,8	2,84
Доверительный интервал, %	11,65	11,0	0,53

Метрологическая характеристика метода определения
Брестанида в картофеле, почве и ботве

Таблица 2.

Показатели точности измерения	Картофель	Почва	Ботва
Нижний предел обнаружения, мг/кг	0,01	0,05	0,05
Среднее значение определения, %	90,0	85,0	85,0
Относительное стандартное отклонение, %	15,2	18,0	15,6
Доверительный интервал, %	9,5	7,63	3,75

2.1.3. Избирательность метода

Другие препараты по сфере применения в условиях ГЖХ не мешают определению.

2.2. Реактивы и растворы

Метанол, хч, ГОСТ 6995-77

Бромистоводородная кислота, чда, ГОСТ 2062-44

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-89

Натрий хлористый, ч, ГОСТ 4233-77

Дихлорметан, хч, ТУ 6-09-2662-77

Натрий серноокислый, безводный, ч, ГОСТ 4166-76

n-Гексан, хч, ТУ 6-09-4521-77

Метилмагнийиодид фирма *Mezsk*

Аммоний хлористый, хч, ГОСТ 3773-72

Этиловый спирт, ректификат, ТУ 1911-36-39

Оксид алюминия по Брокману (нейтральная), фирма *Roanal* (ВНР)

Диэтиловый эфир, медицинский

Хроматон N-AW (0,2-0,25 мм), пропитан метилсилоксаном в количестве 5% SE-30

Воздух, ГОСТ 11882-73

Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74

Водород газообразный, электролитический, полученный с помощью СГС-2

Основные стандартные растворы (ОСР) Брестана и Брестанида в этиловом спирте с концентрацией 100 мкг/мл.

Рабочие стандартные растворы Брестана и Брестанида 10 мкг/мл (а) и 1 мкг/мл (б) готовят разведением основного стандартного раствора (ОСР).

(а) 1 мл ОСР до 10 мл этиловым спиртом

(б) 1 мл раствора (а) до 10 мл этиловым спиртом

Рабочие стандартные растворы хранят в холодильнике:

(а) - не более 2-х недель

(б) - не более 5 дней

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф с пламенно-фотометрическим детектором, светофильтр $\lambda = 384$ нм

Аппарат для встряхивания колб типа АВУ-60, ТУ 64-1-2461-78
Прибор для отгонки растворителей (ротационный вакуумный испаритель типа ИРЖИМ, ТУ 25-11-917-76)
Колбы мерные вместимостью 100, 50 мл, ГОСТ 1770-74
Фильтры бумажные обеззоленные (красная лента), ГОСТ 1770-74, диаметр 9,0 см, ТУ 6-09-1678-77
Колбы конические вместимостью 250, 300, 500 мл, ГОСТ 10394-72
Колбы грушевидные, вместимостью 30, 50 мл, ОКГ 50-14/23ТО
Воронки химические, ГОСТ 8613-75
Воронки делительные на 100, 1000 мл, ГОСТ 8613-75
Пипетки на 1, 5, 10 мл. ГОСТ 1770-74
Колонка стеклянная, хроматографическая длиной 1 м, диаметр 3 мм
Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Отбор проб

Отбор, хранение и доставка проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденных заместителем Главного государственного санитарного врача СССР № 2051-79 от 21.08.79 г.

2.4.2. Условия подготовки колонки и режим работы хроматографа

Хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, затем тщательно отмывают сначала холодной водопроводной водой, затем дистиллированной, ополаскивают ацетоном, эфиром, сушат, продувают азотом.

Подготовленную колонку заполняют насадкой (хроматон N-LW с 5% SE-30) и кондиционируют в токе газа-носителя при программировании температуры от 50 до 240 °С в течение 10-12 часов без подключения детектора. Подготовленную колонку подсоединяют к детектору. Включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на следующий режим:

температура колонки	-	200 °С
температура испарителя	-	270 °С
расход азота	-	45 мл/мин
расход водорода	-	65 мл/мин

расход воздуха	-	100 мл/мин
скорость диаграммной ленты	-	600 мм/час
объем вводимой пробы	-	5-10 мкл

2.5. Описание определения

2.5.1. Экстракция

Картофель

2.5.2.

Перед взятием пробы для проведения анализа исследуемые образцы предварительно измельчают и тщательно смешивают. Из этой смеси берут навеску для анализа.

25 г подготовленной навески картофеля помещают в коническую колбу на 250 мл. Приливают 100 мл смеси из метилового спирта, бромистоводородной кислоты, воды и ацетона (20:10:40:80) и помещают на 30 минут в аппарат для встряхивания. Затем смесь фильтруют через бумажный фильтр (красная лента), используя воронку Бюхнера. Экстракция проводится дважды. Объединенный экстракт помещают в делительную воронку, содержащую 0,5 л 2%-ного раствора хлорида натрия. Смесь взбалтывают три раза со 100 мл, 50 мл, 50 мл дихлорметана, каждый раз в течение двух минут. Затем пропускают дихлорметановую вытяжку через бумажный фильтр (красная лента), используя воронку Бюхнера, осушают экстракт сульфатом натрия и упаривают на роторном испарителе досуха.

Почва

2.5.3.

Все операции проводят аналогично пункту 2.5.2. с той лишь разницей, что навеску для Брестанида необходимо брать в количестве 50 г.

Ботва

2.5.4.

Все операции проводят аналогично пункту 2.5.2. с той лишь разницей, что навеска берется в количестве 5 г и экстракция проводится при встряхивании в течение 10 минут.

2.5.5. Получение метиловых эфиров

Сконцентрированный экстракт, полученный в п.2.5.2.3 4., растворяют в 10 мл гексана, добавляют 2 мл свежеперегнанного диэтилового эфира и 2,5 мл реактива Гриньяра (метилмагний-иодида). Быстро плотно закрывают колбочку и выдерживают в течение 30 минут. Затем в образец добавляют 10 мл насыщенного раствора хлорид аммония - с целью поглощения избыточного количества метилмагнийиодида и вновь выдерживают 30 минут.

С помощью целительной воронки отделяют гексановый слой, осушают его безводным сульфатом натрия. Оставшийся водный слой еще дважды экстрагируют гексаном по 5 мл и, осушая, соединяют с первой порцией гексанового экстракта, который затем концентрируют на ротаторном испарителе до данного объема - 1 мл.

2.5.6. Очистка метиловых эфиров от коэкстрактивных веществ в образцах ботвы

Очистка метиловых эфиров проводится методом колоночной хроматографии.

5 см³ окиси алюминия насыпают в стеклянную колонку и промывают гексаном в количестве 30 мл при вакуумном разрежении водоструйным насосом. Гексан из приемной колбы выливают. Экстракт метиловых эфиров, полученный в п.2.5.5. медленно пропускают через колонку с окисью алюминия. Затем промывают её 30 мл гексана. Из приемной колбы гексановый экстракт помещают в круглодонную грушевидную колбу на 50 мл и упаривают на ротационном испарителе до - 1 мл.

2.5.7. Анализ на газовом хроматографе

При хроматографировании в прибор последовательно вводят по 5-10 мкл стандартных растворов, содержащих 1-10 мкг/мл препарата и прометилированных согласно п.2.5.5., а затем такой же объем пробы.

2.5.8. Обработка результатов анализа

Расчет результатов анализа проводят по следующей формуле:

$$X = \frac{C \cdot H_x \cdot V_1}{H_c \cdot P \cdot V_2}, \text{ где}$$

- X - содержание определяемого вещества в пробе (мг/кг);
 C - количество препарата в хроматографируемом объеме стандартного раствора (нг);
 H_x - высота пика анализируемого вещества (мм);
 H_c - высота пика стандартного раствора анализируемого вещества (мм);
 V_1 - общий объем пробы (мл);
 P - масса анализируемой пробы (г);
 V_2 - объем пробы, взятый для хроматографирования (мкл).

3. Требование безопасности

Соблюдать все необходимые требования при работе в химических лабораториях с органическими растворителями и токсичными веществам

Разработчики: мл.н.сотр. Сугак Л.Б., ст.н.сотр. Марусич Н.И., ст.н.сотр. Перцовский А.Л. (БелНИСГМ)

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Главного Государственного
санитарного врача Республики
Беларусь

В.Г. Луковский



мая 1992 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ
СОПОЛИМЕРА ВИНИЛХЛОРИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ
В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Цемцкий А.С.

Сополимер винилхлорида с акрилонитрилом (СВА) – белый порошок, нерастворимый в большинстве органических растворителей и воде.

В воздухе СВА находится в виде пыли.

Выраженными токсичными свойствами не обладает, относится к 4 классу опасности.

ОБУВ для СВА – 0,1 мг/м³.

Суммарная погрешность измерения не превышает ± 25%.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДА

Определению СВА основано на концентрировании пыли вещества из воздуха на бумажный фильтр с дальнейшим разложением сополимера при нагревании в щелочной среде до мономера акрилонитрила и последующего определения последнего после обработки раствором перманганата калия и бромирования в виде бромидана на хроматографе с детектором по электронному захвату.

Нижний предел измерения в пересчете на пыль СВА составляет 0,03 мкг (при хроматографируемом объеме, равном 3 мл).

Предельные углеводороды, ароматические углеводороды, акрилонитрил, синильная кислота измерению СВА не мешают.

Диапазон измеряемых концентраций для СВА составляет 0,05–5 мг/м³ при отборе 600 л воздуха.

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы, около 60 минут.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с детектором по электронному захвату
Колонка стеклянная (200 x 0,4 см)
Аспирационное устройство
Фильтродержателя, ТУ 95.72.05.77
Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75, вместимостью 10 мкл
Пилетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл
Пробирки, ГОСТ 1770-74, вместимостью 5 и 10 мл с полиэтиленовыми пробками
Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50 и 100 мл
Колбы грушевидные со шлифом, ГОСТ 10394-72, вместимостью 100
Холодильник обратный с прямой трубкой типа ХЩ, ГОСТ 25536-81
Баня песочная

Реактивы, растворы, материалы

Сополимер винилхлорида с акрилонитрилом, порошок, ч.
Этиловый спирт, ректификат, ГОСТ 8314-77
Толуол, чда, ГОСТ 5789-79
1,4-Диоксан, чда, ГОСТ 10455-80
Полисорб-1 (0,3-0,5 мм), ТУ 10П 392-69
Аммоний роданистый, хч, ТУ 6-09-4708-79
Калия гидроксид, чда, СТ СЕВ1439-78, 1 н раствор
Натрия гидроксид, чда, ГОСТ 4328-77, 0,05 н раствор
Калий марганцевокислый, хч, ГОСТ 20490-75, 0,1 н раствор
Раствор $KMnO_4$ щелочно.. (1,75 мл 0,1 н $KMnO_4$ доводят до 100 мл 0,05 н $NaOH$).
Бромистоводородная кислота, чда, ГОСТ 2062-77, 40%-ый р-р
Натрий салициловокислый, ч, ГОСТ 17628-72, 5%-ый раствор
Серная кислота, чда, ГОСТ 4201-77
Готовят исходный 0,1 н стандартный раствор роданистого аммония № 1 в 1 н растворе гидроксида калия, содержащий в 1 мл 2,6 мг циан-групп. Раствор устойчив при хранении в течение месяцев при комнатной температуре.

Стандартный раствор роданистого аммония № 2 с концентрацией иона-групп 100 мкг/мл готовят разбавлением 3,85 мл стандартного раствора № 1 до 100 мл 1н раствором гидроксида калия. Стандартный раствор устойчив при хранении в течение 2-х недель в холодильнике.

Стандартный раствор роданистого аммония № 3 с концентрацией иона-групп 1 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 1н раствором гидроксида калия. Стандартный раствор устойчив в течение недели при хранении в холодильнике.

Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором

Фильтры обезволенные "синяя лента", ТУ 6-09-1678-86

Фильтры обезволенные "красная лента", ТУ 6-09-1678-86

Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 20 л/мин аспирируют через осушающий фильтр "синяя лента" в течение 30 минут. Пробы можно хранить в течение 30 суток при комнатной температуре.

Подготовка к измерению

Стекланную хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, затем водопроводной водой и дистиллированной водой, ацетоном и гексаном. Колонку сушат и с помощью вакуума заполняют полисорбом-1. Колонку кондиционируют при программировании температуры от 50 до 180°C в течение 8 часов, а затем при 180°C в течение 12 часов в токе газа-носителя.

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура термостата колонки	120°C
температура испарителя	180°C
температура детектора	150°C
скорость потока газа-носителя	100 мл/мин
скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
время удерживания бромциана	1 мин 42 с.

Градуировочные растворы роданида аммония от 0,02 до 1,0 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 3 1н раствором гидроксида калия. Растворы готовят в день анализа.

0,5 мл каждого градуировочного раствора помещают в пробирку, добавляют 0,5 мл этилового спирта, 1,5 мл 1,4-диоксана, 1 мл 0,1н раствора $KMnO_4$, 0,2 мл бромистоводородной кислоты. Смесь встряхивают до равномерного окрашивания, добавляют 2 капли 3%-ного раствора салицилата натрия до обесцвечивания жидкости. К раствору добавляют 1 мл толуола, пробирку закрывают полиэтиленовой пробкой и энергично встряхивают в течение 3 минут. 3 мкл толуольного слоя вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Строят градуировочный график, выражающий зависимость высоты пика (мм) от содержания цианид-групп в анализируемом растворе (мкг). Построение градуировочного графика необходимо проводить не менее чем по 6 точкам, проводя 5 параллельных измерений для каждой концентрации.

Взвешивают 3-5 мг порошка СВА и переносят в грушевидную колбу. Туда же помещают измельченный бумажный фильтр "синяя лента", добавляют в колбу 1 мл 1н раствора КОН, 1 мл этилового спирта, 3 мл 1,5-диоксана и кипятят 10-12 минут с обратным холодильником на песчаной бане ($T_{кип. смеси} 82-83^{\circ}C$). Затем колбу со смесью приподнимают вместе с холодильником и после остывания жидкость фильтруют через бумажный фильтр "красная лента". 2,5 мл фильтрата помещают в пробирку с полиэтиленовой пробкой, добавляют 1 мл 0,1н $KMnO_4$, перемешивают, добавляют 0,5 мл H_2SO_4 (1:1), 0,2 мл 40%-ной бромистоводородной кислоты, встряхивают до равномерного желтоватого окрашивания, прибавляют 0,5 мл 2%-ного салицилата натрия и встряхивают до обесцвечивания. Затем к смеси добавляют 1 мл толуола и энергично встряхивают 3 минуты. 3 мкл толуольного слоя вводят в испаритель хроматографа. После хроматографирования измеряют высоту пика бромциана и по градуировочному графику находят содержание циан-групп в растворе (мкг), образовавшихся за счет разложения пыли сополимера до акрилонитрила при нагревании в щелочной среде и окисления мономера перманганатом калия.

Вычисляют коэффициент K , связывающий количество образовавшихся циан-групп с массой пыли сополимера.

$$K = \frac{M \cdot V}{V \cdot d} \quad \text{где}$$

M - масса пыли сополимера, мкг;

V - общий объем щелочного раствора, мл ;

V - объем щелочного раствора, взятый для анализа, мл;

d - содержание циан-групп в щелочном растворе, мкг

Необходимо провести 5 параллельных измерений и вычислить среднее значение коэффициента ($K_{ср}$).

Проведение измерения

Фильтр с отобранной пробой измельчают ножницами и помещают в грушевидную колбу вместимостью 100 мл. В колбу добавляют 1 мл 1н раствора KOH, 1 мл этилового спирта, 3 мл 1,4-диоксана и далее нагревают содержимое и ведут обработку пробы как описано выше при определении коэффициента K . Толуольный слой хроматографируют и по градуировочному графику определяют содержание циан-группы в пробе.

Расчет концентрации

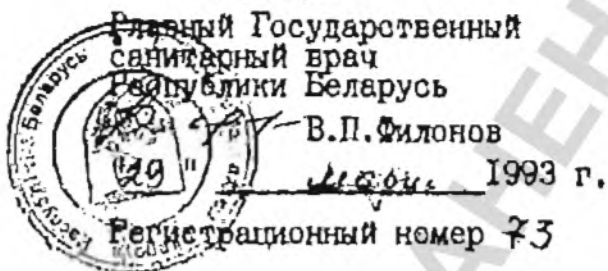
Концентрацию пыли СВА в воздухе в $мг/м^3$ (C) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot B_1}{V_1 \cdot V_2} \cdot K_{ср}, \text{ где}$$

- a - содержание циан-группы в анализируемом растворе, найденное по градуировочному графику, $мкг$;
- B_1 - общий объем анализируемого щелочного раствора, используемого при обработке фильтра, $мл$;
- V_1 - объем щелочного раствора, взятый для анализа, $мл$;
- V_2 - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, $л$;
- $K_{ср}$ - коэффициент перерасчета количества циан-групп на массу пыли сополимера.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

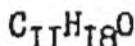
УТВЕРЖДАЮ



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
"ВИТЕРОЛА" В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Синицына В.И.



М.м. 166

Препарат "Витерол" (смесь, главным образом, моно- и бициклических терпеноидных спиртов, физико-химические свойства которых приведены в таблице I) представляет собой бесцветную или желтоватую жидкость с хвойно-цветочным запахом. Плотность при 20 °С 0,9700-0,9720 г/см³. Т кип. 110-150 °С/ 15 мм рт. ст. Растворим в большинстве органических растворителей. Мало растворим в воде - 0,2 г в 100 мл воды.

В воздухе находится в виде паров.

Обладает слабыми раздражающими свойствами.

Рекомендуемый ОБУВ - 5 мг/м³.

Характеристика метода

Метод основан на использовании газожидкостной хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб проводится с концентрированием в этиловый или изопропиловый спирт.

Нижний предел обнаружения 0,05 мкг в анализируемом объеме пробы.

Нижний предел измерения в воздухе 2,5 мг/м³ (при отборе 10 л воздуха).

. Диапазон измеряемых концентраций вещества в воздухе от 2,5 до 100 мкг/м³.

Летучие углеводороды C₁-C₁₀, ацетон, спирты C₁-C₅, бензол, толуол, ксилол не мешают определению.

Суммарная погрешность измерения не превышает ± 20%.

Время выполнения измерения, включая отбор проб, около 30 минут.

Таблица I

Физико-химические свойства основных терпеновых соединений, входящих в состав "Витерола"

Название вещества	Ф о р м у л а	М.м.	Т кип. °С/мм.рт.ст	Плотность при 20°С
4-гидрокси- -метил-2- -карен	<chem>C1=CC=C(C=C1)CO</chem>	166,2	104-106/5	0,9630
10-гидрокси- метилкамфен	<chem>C1=CC2=C(C1)C(C=C2)CO</chem>	166,2	102-103/5	0,9710
10-гидрокси- метил-12- -мента- -1,8-диен	<chem>C1=CC=C(C=C1)C(C=C)CO</chem>	166,2	106-108/5	0,9514

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
Колонка стеклянная или из нержавеющей стали длиной 2 м,
диаметром 0,3 см

Аспирационное устройство

Поглотительные приборы с пористой пластинкой

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1-5 мл

Пробирки с пришлифованными пробками вместимостью 5 и 25 мл

Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75

Секундомер, ГОСТ 5072-75

Реактивы, растворы, материалы

Витерол, ч.

Этиловый спирт, хч, ГОСТ 5962-67

Изопропиловый спирт, хч, ТУ 6-09-402-87

Углерод четыреххлористый, хч, ГОСТ 20288-74

Серная кислота, хч, ГОСТ 4204-77, водный раствор (1:1)

Хроматон М-АВ -ДМС с 15% алиезона \mathcal{L} (0,16-0,20 мл) (ЧСФР)

Газообразные: азот, ГОСТ 9293-74, водород, ГОСТ 3022-70,
в баллонах с редукторами

Воздух сжатый, ГОСТ 11882-73

Стандартный раствор "Витерола" № 1 готовят в мерной колбе вместимостью 50 мл. Взвешивают закрытую колбу с 5-10 мл этилового или изопропилового спирта, вносят одну каплю препарата, закрывают пробкой и снова взвешивают. По разности взвешиваний определяют навеску. Раствор в колбе доводят спиртом до метки и рассчитывают содержание "Витерола" в 1 мл раствора. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение месяца.

Стандартный раствор "Витерола" № 2 с концентрацией препарата 200 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением этиловым или изопропиловым спиртом стандартного раствора № 1. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 10 дней.

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют через поглотительный прибор с пористой пластинкой, содержащий 5 мл этилового или изопропилового спирта при охлаждении (вода со льдом).

Для измерения 0,5 ПДК следует отобрать 10 л воздуха. Срок хранения герметично закрытых проб в холодильнике до 10 дней.

Подготовка к измерению

Стеклоанную хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, водопроводной, затем дистиллированной водой, ацетоном и гексаном, сушат и с помощью вакуума при постукивании заполняют готовой насадкой - хроматоном *N-AW-DMS* с 15% анизола. Колонку кондиционируют в токе азота в термостате хроматографа, при 230 °C в течение 8 часов. В случае использования колонки из нержавеющей стали её вместо хромовой смеси вначале промывают теплым раствором соды и далее промывают и заполняют как описано выше.

Градуировочные растворы с содержанием "Витерола" от 25 до 150 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением спиртом стандартного раствора № 2.

По 1 мл каждого градуировочного раствора вносят в пробирку вместимостью 25 мл с пришлифованной пробкой. Добавляют по 4 мл соответствующего спирта, четырехкратное количество воды (20 мл), 2-3 капли серной кислоты (1:1), 1 мл четыреххлористого углерода и смесь энергично встряхивают в течение 4-5 минут. Нижний слой четыреххлористого углерода отделяют и аликвотную часть (2 мкл) вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Записывают хроматограмму и измеряют площади пиков веществ, входящих в состав "Витерола". Строят градуировочный график, выражающий зависимость суммы площадей пиков (мм²) от количества "Витерола" (мкг). Построение градуировочного графика проводят не менее, чем по 6 точкам, проводя 5 параллельных измерений для каждой концентрации.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

Температура колонки	160 °C
Температура испарителя	230 °C
Скорость потока газа-носителя	30 мл/мин
Скорость потока водорода	30 мл/мин
Скорость потока воздуха	300 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	360 мм/час
время удерживания:	
4-гидроксиметил-2-карен	2 мин 8 с

IO-гидроксиметилкамфен	2 мин 44 с
IO-гидроксиметил- <i>n</i> -мента-	
- 1,8-диен	3 мин 32 с

Проведение измерения

После отбора пробы воздуха раствор из поглотительного прибора переносят в пробирку на 25 мл. Ополаскивают поглотитель 1,5-2 мл спирта и сливают в ту же пробирку. В спиртовой раствор добавляют четырехкратное количество воды, 1 мл четыреххлористого углерода, 2-3 капли серной кислоты и проводят экстракцию точно также, как и в случае приготовления градуировочных растворов. 2 мкл экстракта (нижнего слоя четыреххлористого углерода) вводят в испаритель хроматографа. Записывают хроматограмму и вычисляют сумму площадей пиков веществ "Витерола". По градуировочному графику находят количество определяемого препарата.

Расчет концентрации

Концентрацию "Витерола" в воздухе в мг/м^3 (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot b}{b \cdot V}, \text{ где}$$

- а - количество "Витерола", найденное в анализируемом объеме поглотительного раствора по градуировочному графику, $\mu\text{кг}$;
- в - общий объем четыреххлористого углерода, взятого для экстракции, мл;
- б - объем экстракта, взятый для анализа, мл;
- ✓ - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

УТВЕРЖДАЮ

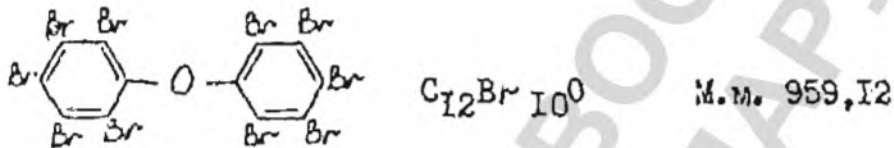
Зам. Главного Государственного
санитарного врача Республики
Беларусь

В.Г. Жуковский

мая 1992 г.



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ДЕКАБРОМДИФЕНИЛОКСИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ



Декабромдифенилоксид (ДБДФО) (пербромдифениловый эфир) – кристаллическое вещество белого цвета, $T_{пл.} 300^{\circ}C$, хорошо растворим в толуоле, нерастворим в воде, мало растворим в уксусной кислоте и других органических растворителях.

В воздухе ДБДФО находится в виде аэрозоля.

Легко проникает через неповрежденную кожу и оказывает токсическое действие на организм.

ОБУВ для ДБДФО – 0,03 мг/м³.

Характеристика метода

Определение ДБДФО основано на концентрировании вещества из воздуха на бумажный фильтр с дальнейшей экстракцией последнего толуолом и хроматографическом анализе экстракта на хроматографе с детектором по электронному захвату.

Нижний предел измерения ДБДФО составляет 0,0025 мкг (в 5 мкл хроматографируемого объема).

Диапазон измеряемых концентраций для ДБДФО составляет 0,01 – 1,0 мг/м³ при отборе 100 л воздуха.

Измерению не мешают легкие углеводороды, ароматические углеводороды.

Суммарная погрешность измерения для ДБДФО не превышает $\pm 20\%$.

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы, около 30 минут.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с детектором по электронному захвату
Колонка стеклянная длиной 0,5 м и внутренним диаметром 3 мм
Аспирационное устройство, ТУ 64-1-862-72
Фильтродержатели
Микрошприц МШ-10, вместимостью 10 мкл, ГОСТ 8043-75
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 2, 5, 10 мл
Пробирки стеклянные с притертой пробкой, ГОСТ 1770-74, вместимостью 5, 10 мл
Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50 мл

Реактивы, растворы и материалы

Декабромцифенилоксид, хч
Толуол, чда, ГОСТ 5789-79
Хроматон *N*-супер с 3% силикона IХR (0,16-0,20 мм) (ЧСФР)
Азот газообразный, осч, ГОСТ 3293-74
Фильтры обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678-77
Исходный стандартный раствор № 1 с концентрацией 2 мг/мл готовят взятием точной навески 100 мг вещества в мерной колбе на 50 мл и доведением толуолом до метки.

Рабочие стандартные растворы 0,5-2,0 мкг/мл готовят в мерной посуде соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора толуолом. Стандартные растворы ДВДФО устойчивы при хранении в холодильнике в течение месяца.

Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 10 л/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента" в течение 10 минут. Пробы можно хранить в течение 10 суток в холодильнике.

Подготовка к измерению

Стеклянную хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, затем водопроводной и дистиллированной водой, ацетоном и гексаном. Колонку сушат и с помощью вакуума заполняют готовой насадкой - хроматон *N*-супер с 3% силикона IХR. Колонку кондиционируют при программировании температуры от 50 до 250 °С в течение 12 часов в токе газа-носителя.

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура термостата колонки	240 °С
температура испарителя	270 °С
температура детектора	260 °С
скорость потока газа-носителя азота	30 мл/мин
скорость движения диаграммной ленты	90 мм/час
время удерживания ДБДФО	5 мин 20 сек

Проведение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в пробирку с притертой пробкой на 5 мл, заливают 2 мл толуола, закрывают пробкой и встряхивают в течение 2-3 минут. 5 мкл экстракта вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану.

До и после анализа проб в испаритель хроматографа вводят по 5 мкл стандартных растворов, рассчитывают высоты пиков ДБДФО.

Расчет концентрации

Концентрацию декабромдифенилоксида в воздухе (С) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot h_2 \cdot V_2}{V_1 \cdot h_1 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

A - количество ДБДФО в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;

h_1 - высота пика ДБДФО, получаемого при хроматографировании стандартного раствора ДБДФО, мм;

h_2 - высота пика, полученного при анализе пробы воздуха, мм;

V_1 - объем пробы, вводимый в хроматограф;

V_2 - общий объем пробы, мл;

V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям.

Разработчики: ст.н.сотр. Перцовский А.Л., м.н.с. Таболина А.В.,
БелНИСГИ

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В. П. Филонов

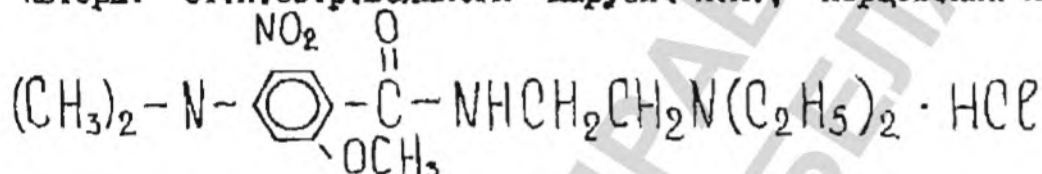
1998 г.

Регистрационный номер 78

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ДИМЕТПРАМИДА В КРОВИ И МОЧЕ
МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: ст.н.сотр.БелНИСГИ Марусич Н.И., Перцовский А.Д.



$C_{16}H_{26}N_4O_4 \text{ HCl}$

М.м. 374

Диметпрамид - 4-диметил-амино-5-нитро-2-метокси-*N*-(2-диэтиламиноэтил)бензамида гидрохлорид - кристаллический продукт желтого цвета, легко растворим в воде, ацетоне, спирте, метилендихлориде, нерастворим в хлороформе, четыреххлористом углероде.

I. Принципы определения и основные характеристики
метода

Метод основан на экстракции диметпрамида из биопробы метилендихлоридом с последующим хроматографированием экстракта на жидкостном хроматографе с ультрафиолетовым детектором при длине волны 310 нм.

Метод селективен - определению не мешают сопутствующие ко-экстрактивные вещества.

Погрешность определения не превышает $\pm 15\%$.

Нижний предел определения - 10 нг в хроматографируемом объеме.

Время, необходимое для анализа не превышает 2-х часов.
Для анализа используют 1,0 мл биопробы.

2. Оборудование

Хроматограф жидкостной с ультрафиолетовым детектором
Аппарат для встряхивания
Центрифуга

3. Реактивы

Метилендихлорид, хч, ТУ 6-09-2662-77
Метиловый спирт, хч, ГОСТ 6995-77
Этиловый спирт, ГОСТ 8314-77, ректификат
Натрия гидрохлорид, хч, ГОСТ 4328-77, 1%-ный водный раствор
Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118-77, 0,01 н раствор
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Стандартный раствор № 1, с концентрацией диметпрамида 100 мкг/мл готовят растворением точной навески 0,01 г вещества в воде в мерной колбе на 100 мл. Растворы с концентрацией препарата 1-10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1.

4. Химическая посуда

Колбы мерные, вместимостью 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74
Пробирки со стеклянными пробками, вместимостью 5-10 мл,
ГОСТ 10515-75

5. Проведение определения

5.1. Отбор проб, условия и сроки хранения

Отбор проб крови производится непосредственно в пробирку с предварительно внесенным антикоагулянтом (гепарин из расчета 25 ед. на 1 мл крови).

Отбор проб мочи производится в стеклянную посуду. Пробы могут храниться в закрытом виде в холодильнике не более 1 недели.

5.2. Анализ проб

К 1,0 мл образца крови или мочи добавляется 0,1-0,15 мл 1% водного раствора гидроксида натрия и 1,0 мл метилendioхлорида. Проба встряхивается на аппарате для встряхивания 15 минут. Затем в пробирку вносится 0,3 мл этанола. Пробирка энергично встряхивается и центрифугируется со скоростью 5000 об/мин в течение 15 минут. 5-10 мкл полученного экстракта (нижний слой) вводится в жидкостный хроматограф .

5.3. Условия хроматографирования

Колонка металлическая (60 x 2 мм)

Сорбент - силасорб C₁₈

Элюент - метанол:0,01 н раствор соляной кислоты

Температура комнатная

Длина волны - 310 нм

Скорость подачи элюента - 100 мкл/мин

5.4. Построение калибровочной кривой

В пробирки вносят по 1,0 мл крови или мочи, прибавляют по 1,0 мл стандартных растворов диметпрамида в воде с концентрацией 1-10 мкг/мл и обрабатывают смеси, как в разделе 5.2.

На основании полученных данных хроматографического анализа, строят градуировочный график зависимости высоты пика в мм от концентрации диметпрамида в биопробе (мкг/мл).

5.5. Обработка результатов анализа

Для количественного определения диметпрамида в биопробе используют метод абсолютной калибровки по высотам пиков.

Замеряют высоту хроматографического пика, получаемого при анализе, и по градуировочной кривой определяют концентрацию диметпрамида в крови или моче (мкг/мл).

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Главного Государственного
санитарного врача Республики
Беларусь

В.Г. Жуковский

1992 г.

Регистрационный номер 362

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ЛИГНИННЫХ ВЕЩЕСТВ
В СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦБП

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Сугак Л.Б.

1. Назначение методики

Методика предназначена для определения концентрации лигнинных веществ в сточных водах ЦБП.

2. Метод измерения

Метод определения основан на удалении из сточных вод низкомолекулярных фенольных соединений экстракцией этиловым эфиром с последующим определением лигнинных веществ в пробе фотоколориметрически при длине волны 364 нм или УФ-спектрофотометрии при длине волны 280 нм.

Нижний предел обнаружения лигнинных веществ 0,1 мг/л.

Точность измерения $\pm 10\%$.

Измеряемые концентрации 0,1 - 1500 мг/л.

3. Средства измерения, реактивы, материалы

Фотоэлектроколориметр

УФ-спектрофотометр

Кварцевые кюветы, $L = 1$ см

pH-метр, ТУ 25-04(ОПБ.533.215)-76

Колбы мерные вместимостью 25 и 50 мл, ГОСТ 1770-74

Стаканы химические вместимостью 50 мл, ТУ 25-11-944-79

Воронки делительные вместимостью 100 мл, ГОСТ 25336-82
Пипетки вместимостью 1 и 5 мл, ГОСТ 20292-74
Лигнин, ч
Кислота соляная, хч, ГОСТ 3118-77
Кислота серная, хч, ГОСТ 4204-77, раствор 1:2
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72
Диэтиловый эфир, хч, ГОСТ 6265-74
Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760-79
Бумага универсальная индикаторная, рН 1-10, ТУ 6-09-1181-76
Фильтры "красная лента"

4. Подготовка и проведение анализа

4.1. Получение лигнина

Черный щелок подкисляют соляной кислотой (1:1) до рН 1,0. Выпавший осадок лигнина отфильтровывают, промывают несколько раз слабым раствором соляной кислоты. Для получения более чистого вещества полученный осадок растворяют в разбавленном NH_4OH (1:100) и операция с осадком повторяется. Полученный осадок лигнина сушат на воздухе и при хранении переносят в колбу с притертой пробкой.

4.2. Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления стандартного раствора навеску лигнина 50 мг растворяют в 2-3 мл раствора аммиака (5:100) в мерной колбе на 25 мл, затем раствор доводят до метки дистиллированной водой. При этом рН стандартного раствора должно соответствовать 7 или 8. (Замер проводят на рН-метре или с использованием лакмусовой бумажки). Рабочий стандартный раствор содержит 2 мг/мл лигнина. Градуировочные растворы с концентрацией лигнина 0,1, 0,3, 0,5, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0 мг/мл готовят разбавлением дистиллированной водой рабочего стандартного раствора.

4.3. Построение градуировочной зависимости

На фотоэлектроколориметре или УФ-спектрофотометре измеряют оптическую плотность градуировочных растворов, используя в качестве растворов сравнения дистиллированную или водопроводную воду. Строят градуировочную зависимость в координатах "оптическая плотность" - концентрация лигнина в воде в мг/л.

4.4. Отбор проб

Пробы сточных вод отбирают в стеклянные или пластмассовые емкости. Пробы допустимо хранить в холодильнике при 0-5 °С в течение месяца. Объем отбираемой пробы 100 мл

4.5. Ход определения

Исследуемую воду фильтруют через фильтр "красная лента". В химический стакан вместимостью 50 мл наливают 10-20 мл сточной воды, измеряют ее рН и доводят до рН = 2 раствором соляной кислоты.

Затем воду переливают в делительную воронку и дважды экстрагируют в течение 2-3 минут равным объемом диэтилового эфира. Эфирные вытяжки удаляют, а водный слой сливают в химический стакан и доводят до рН 7-8^х раствором водного аммиака (с помощью лакмусовой бумажки, а также с использованием рН-метра).

Очищенную таким образом воду фотометрируют, определяя оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при $\lambda = 364$ нм (при концентрации лигнина 0,1 - 2 мг/мл) или спектрофотометре при $\lambda = 280$ нм (если концентрация лигнина в воде ниже 0,5 мг/мл). Раствором сравнения служит дистиллированная вода или водопроводная вода. По градуировочной кривой определяют концентрацию лигнина в сточной воде.

При работе на спектрофотометре, если концентрация лигнина в сточной воде превышает 0,5 мг/мл, необходимо соответствующее разбавление сточной воды дистиллированной водой.

^х рН анализируемой воды должно строго соответствовать рН стандартных растворов при построении градуировочной кривой.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В.П. Филонов

1993 г.

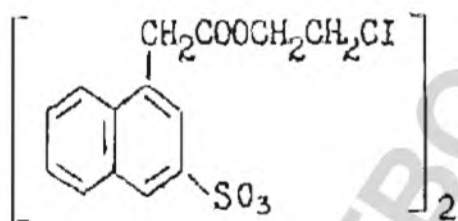
Регистрационный номер 72

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПРЕПАРАТА ТА-12
(ЛАЙМА) В ВОДЕ И КЛУБНЯХ КАРТОФЕЛЯ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Марусич Н.И., Левшук Н.П., Перцовский А.Л.

Краткая характеристика препарата



Ca⁺²

$C_{28}H_{24}CaCl_2S_2O_{10}$

М.м 695,6

ТА-12 (Лайма) - кальциевая соль I-(2-хлорэтоксикарбонил) нафталиносульфокиолоты - представляет собой белый кристаллический порошок с сероватым оттенком, без запаха, гигроскопичен, не летуч. Т кип. 360-370°C, хорошо растворим в воде и не растворим в неполярных органических растворителях.

Препарат ТА-12 применяется как регулятор роста и клубнеобразования картофеля, являясь перспективным для увеличения урожайности этой культуры.

Препарат - малотоксичен. Для белых мышей LD₅₀ составляет 3950 мг/кг, для белых крыс - 7000 мг/кг, кожно-раздражающего действия не оказывает.

ОБУВ для воды составляет 0,15 мг/л, для картофеля - 0,3 мг/кг.

Метрологическая характеристика метода приведена
в таблице I.

Таблица I

Метрологические данные метода ($\alpha=0,95$, $n=5$)

Анализиру- емый объект	Предел об- наружения, мг/л, мг/кг	Диапазон определяе- мых кон- центраций, мг/л, мг/кг	Среднее значение определе- ния, %	Стандартное отклонение, %	Доверитель- ный интер- вал, %
Вода	0,07	0,07 - 0,7	90	$\pm 2,1$	$\pm 3,4$
Клубни картофеля	0,15	0,15 - 1,5	87	$\pm 9,8$	$\pm 10,2$

Избирательность метода.

Метод специфичен, при данных условиях хроматографирования
определению не мешают α - нефтилсульфокислота и нитрат-ионы.

Реактивы и растворы

ТА-12 с содержанием действующего вещества 98,0 %

Бензол, чда, ГОСТ 6955-81

Этиловый спирт, ТУ-6-09-1710-77, ректификат

Метиловый спирт, хч, ГОСТ 6995-77

Оксид алюминия, чда, ГОСТ 4206-81

Силасорб С₁₈ (ЧСФР)

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф жидкостной со спектрофотометрическим детектором
(типа "Милихром")

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали (8 x 0,2 см)

Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75

Стеклоянная колонка (15,0 x 1,0 см)

Мерные колбы, ГОСТ 1770, вместимостью 100, 50 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,2 мл

Аппарат для встряхивания

Пробирки с делениями ГОСТ 1770-74, вместимостью 5 мл

Подготовка к определению

Приготовление стандартных растворов и построение градуировочного графика. Стандартный раствор №1 с концентрацией препарата 500 мкг/мл готовят растворением навески Лаймы 0,0510 г в 100 мл дистиллированной воды. Стандартный раствор №2 с концентрацией Лаймы 5 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением дистиллированной водой стандартного раствора №1. Стандартные растворы можно хранить в холодильнике не более месяца.

Для построения градуировочного графика в контрольные образцы воды и картофеля вводится заранее известное количество стандартного раствора №1 в диапазоне определяемых концентраций (табл.1) и проводят все операции, описанные в разделе "Проведение определения". Каждую пробу хроматографируют, измеряют высоту пиков, соответствующих Лайме, и строят график зависимости высоты пика (мм) от количества определяемого вещества (мкг/мл).

Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов" (МЗ СССР, ГСАУ, Москва, 1980г., № 2051-79 от 21.08.79.)

Проведение определения

Вода

5 мл отобранного образца воды пропускают через колонку с окисью алюминия (высота столба окиси алюминия 5 см), подсоединенную к водоструйному насосу. Аликвотную часть очищенной пробы воды хроматографируют.

Картофель

10 г отобранного образца картофеля измельчают на мелкой терке, помещают в колбу на 50 мл, добавляют 10-20 мл дистиллированной воды и встряхивают в течение 30 минут, фильтруют. Фильтрат помещают в делительную воронку, куда добавляют 5 мл смеси бензол-этанол в объемном соотношении 1:1, энергично встряхивают в течение 3 минут. Смесь отстаивают 30 мин., отделяют нижний водно-спиртовой слой, который пропускают через колонку с окисью алюминия. Замеряют объем полученного экстракта, аликвотную часть которого хроматографируют.

Условия хроматографирования.

Подвижная фаза - метанол : вода - 70:30 (по объему)

Длина волны - 290 нм

Скорость подачи элюента - 80,0 мкл/мин'

Объем вводимой пробы - 10 мкл

Время удерживания Лаймы - 2,2 мин

Обработка результатов анализов.

Содержание остаточных количеств Лаймы в мг/л или мг/кг рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V}{P}, \quad \text{где}$$

A - количество определяемого вещества, найденного по градуировочному графику (мкг/мл);

V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл;

P - объем воды взятый для анализа, мл, или масса анализируемого образца картофеля, г.

УТВЕРЖДАЮ

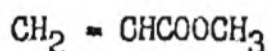
Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь

В.П.Филонов

"28" сентября 1992 г.

№ 269

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТИЛАКРИЛАТА
В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ



М.м. 86,09

Метилакрилат (МА) - бесцветная жидкость со специфическим запахом, Т кип. 80,5 °С. В воде не растворим. Хорошо растворим в эфире, этаноле, четыреххлористом углероде.

В воздухе находится в виде паров.

МА относится к сильно действующим ядовитым веществам. Вызывает расстройство деятельности желудочно-кишечного и дыхательного трактов, центральной нервной системы. При попадании на кожу вызывает раздражение с возможным развитием токсического и аллергического дерматита.

ПДК метилакрилата в атмосферном воздухе 0,01 мг/м³.

ПДК метилакрилата в воздухе рабочей зоны 20 мг/м³.

Характеристика метода

Метод основан на превращении МА в бромпроизводное $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{COOCH}_3$ с дальнейшим определением последнего газохроматографически на приборе с детектором по электронному захвату.

Для концентрирования воздушной пробы используют силикагель.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме 0,04 нг,

Нижний предел измерения в воздухе 0,002 мг/м³.

Диапазон измеряемых концентраций МА в воздухе от 0,002 по 200 мг/м³.

Измерению не мешают ацетонитрил, аммиак, предельные и непредельные углеводороды; ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы), фенол, окислы азота и серы.

Суммарная погрешность измерения для МА не превышает $\pm 13\%$.

Время выполнения измерения, включая отбор проб, около 45 мин.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с детектором по электронному захвату
Колонка стеклянная длиной 1,5 м и внутренним диаметром 3 мм
Аспирационное устройство
Стеклянные, U-образные трубки с внутренним диаметром 4 мм
Микрошприц МШ-10, ГОСТ 1770-74, вместимостью 10 мкл
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1-10 мл
Мерные колбы, ГОСТ 8043-75, вместимостью 50 мл
Пробирки, вместимостью 5 и 10 мл с полиэтиленовыми пробками
Трубки соединительные силиконовые для переливания крови, диаметром 5-6 мм

Реактивы, растворы и материалы

Метилакрилат, хч, ТУЭП-145-68

Этиловый спирт, ГОСТ 5963-67, ректификат

Силикагель, Z 100/400 (ЧССР)

Хроматон N-3чpг2 с 5% ОУ-17 (ЧССР)

Серная кислота, ч, ГОСТ 4204-77, 6 н раствор

Бромноватокислый калий, ч, ГОСТ 4457-74, 0,2 М раствор

Бромистый калий, ч, ГОСТ 4160/74, насыщенный раствор

Натрий серноватистоокислый, ч, СТ СЭВ.223-75, 1% раствор

Толуол, ГОСТ 5789-79, чда

Кальций хлористый, ч, ГОСТ 4460266

Стандартный раствор № 1 метилакрилата с концентрацией 95,5 мкг/мл готовят растворением 5 мкл МА в этиловом спирте в мерной колбе 50 мл. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение недели.

Стандартный раствор № 2 с МА концентрацией 0,95 мкг/мл готовят разбавлением стандартного раствора № 1 этиловым спиртом. Стандартный раствор № 2 устойчив при хранении в холодильнике в течение недели.

Отбор проб воздуха

Для измерения в воздухе концентраций МА воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют через стеклянную U-образную трубку, содержащую 0,1 г силикагеля и хлоркальциевую трубку. Стеклянную трубку охлаждают (вода со льдом). Для измерения 1/2 ПДК МА следует отобрать 4 л воздуха. Отобранные пробы устойчивы при хранении в холодильнике в течение 2-х недель.

Подготовка к измерению

Хроматографическую колонку с помощью вакуума заполняют готовой насадкой Хроматон *N-siprec* с 5% OV-17 и кондиционируют при 200 °С в течение 12 часов в токе газа-носителя.

Градуировочные растворы МА от 0,05 до 0,5 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора МА № 2 этиловым спиртом.

В 0,1 мл каждого градуировочного раствора внесенного в пробирку на 5 мл с полиэтиленовой пробкой, добавляют по 3 мл дистиллированной воды, затем 0,1 мл 6 н серной кислоты, 0,7 мл 0,2 М бромоватокислового калия, 0,5 мл насыщенного раствора бромистого калия. Пробирку встряхивают и оставляют на 20 минут для протекания реакции бромирования. Затем добавляют 2 мл 1% -ного раствора серноватистокислого натрия до обесцвечивания жидкости. К раствору добавляют 1 мл толуола, пробирку герметично закрывают полиэтиленовой пробкой и энергично встряхивают в течение 1 минуты. Вводят 2 мкл каждого толуольного экстракта в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану. Строят градуировочный график, выражающий зависимость высоты (мм) пика от концентрации метилакрилата (мкг/мл). Построение градуировочного графика необходимо проводить не менее чем по 6 точкам, проводя 5 параллельных измерений для каждой концентрации.

После проведения экстракции пробы могут храниться в герметично закрытых пробирках в течение недели.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

Температура термостата колонки	100 °С
Температура испарителя	230 °С
Температура детектора	180 °С
Скорость потока газа-носителя	180 мл/мин

Скорость движения диаграммной ленты.

200 мм/час

Время удерживания бромпроизводного метилакрилата 3 мин

Проведение измерения

Для измерения МА 0,1 г силикагеля высыпает из трубки в пробирку на 5 мл с полиэтиленовой пробкой наливает 0,1 мл этилового спирта и далее ведут обработку пробы как в случае приготовления градуировочных растворов. Для измерения МА 2 мкл толуольного слоя вводят с помощью микрошприца в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Записывают хроматограмму и вычисляют высоту пика. По градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента.

Расчет концентрации

Концентрацию МА в воздухе в мг/м^3 (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot v}{y}, \text{ где}$$

- а - концентрация компонента, найденная по градуировочному графику, мкг/мл ;
- в - общий объем толуольного экстракта, мл ;
- у - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л.

Разработчики: ст.н.сотр. БелНИСГИ Перцовский А.Л.

мл.н.сотр. Таболина А.В.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ПИХТОВОГО МАСЛА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Синицына В.И.

Пихтовое масло является продуктом, получаемым при переработке хвои пихты методом гидродистилляции и представляет собой светло-желтую жидкость с характерным хвойным запахом. Плотность $0,894 \text{ г/см}^3$. Растворимо в большинстве органических растворителей, трудно в воде. Пихтовое масло состоит из смеси терпеновых соединений, физико-химические свойства которых приведены в таблице I.

В воздухе находится в виде паров.

Обладает умеренными раздражающими свойствами.

Рекомендуемый ОБУВ - 5 мг/м^3 .

Характеристика метода

Метод основан на использовании газожидкостной хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора. Отбор проб проводят с концентрированием в этиловый спирт.

Нижний предел обнаружения $0,01 \text{ мкг}$ вещества в анализируемом объеме пробы.

Нижний предел измерения в воздухе $2,5 \text{ мг/м}^3$ (при отборе 10 л воздуха).












Диапазон измеряемых концентраций вещества в воздухе от $2,5$ до 500 мг/м^3 .

Углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_6$, бензол, толуол не мешают определению, мешает определению *p*-ксилол. Суммарная погрешность измерения не превышает $\pm 20\%$.

Время выполнения измерения, включая отбор проб, около 50 минут.

Таблица -I

Физико-химические свойства терпеновых соединений

Название, вещества	Ф о р м у л а			М.м.	Т кип ⁰ С	Т пл. ⁰ С	плотность при 20 ⁰ С
	1	2	3				
сантен	C_9H_{14}			122,2	140-142	-	0,8640
трициклен	$C_{10}H_{16}$			136,2	153,3	68	d_4^{66} 0,8440
α -пинен	$C_{10}H_{16}$			136,2	155,9	-	0,8578
камфен	$C_{10}H_{16}$			136,2	160	49,5	d_4^{50} 0,8486
β -пинен	$C_{10}H_{16}$			136,2	162-166	-	0,8712
мирцен	$C_{10}H_{16}$			136,2	171	-	0,7898
Δ^3 -карен	$C_{10}H_{16}$			136,2	170-171	-	0,8644
лимонен	$C_{10}H_{16}$			136,2	177,6-177,8	-	0,8419
β -фелландрен	$C_{10}H_{16}$			136,2	170-172	-	0,8415
терпинолен	$C_{10}H_{16}$			136,2	183-185	-	0,8632
борнил-ацетат	$C_{12}H_{20}O_2$			196,3	225-226	29	0,9782

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Колонка стеклянная длиной 2 м и диаметром 3 мм

Аспирационное устройство

Поглотительные приборы с пористой пластинкой

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 мл

Пробирки с пришлифованными пробками вместимостью 5 мл

Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75

Секундомер, ГОСТ 5072-75

Реактивы, растворы, материалы

Пихтовое масло, ч, ГОСТ 13.221-86

Этиловый спирт, ГОСТ 5963-67, ректификат

Жидкая фаза - эластомер SE-30

Твердый носитель - Хроматон N- AW -HMDS, фракция 0,20-0,25 мм

Газообразные: азот, ГОСТ 9293-74, водород, ГОСТ 3022-70, в баллонах с редукторами

Воздух сжатый, ГОСТ 11882-73

Стандартный раствор № 1 пихтового масла готовят в мерной колбе вместимостью 50 мл. Взвешивают колбу с 5-10 мл этилового спирта, вносят одну каплю (0,1 мл) пихтового масла, колбу закрывают пробкой и снова взвешивают. По разности взвешиваний определяют навеску. Растворы в колбе доводят до метки этиловым спиртом и рассчитывают содержание пихтового масла в 1 мл раствора. Раствор устойчив в течение 2-х недель.

Стандартный раствор № 2 пихтового масла с концентрацией 0,1 мг/мл готовят соответствующим разбавлением этиловым спиртом стандартного раствора № 1. Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 10 дней.

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют через поглотительный сосуд с пористой пластинкой, содержащий 5 мл этилового спирта при охлаждении смесью воды со льдом. Для измерения 1/2 ПДК следует отобрать 10 л воздуха. Срок хранения герметично закрытых проб в холодильнике до 10 дней.

Подготовка к измерению

Стеклянную хромат. колонку промывают хромовой смесью, тщательно промывают водопроводной, затем дистиллированной водой, ацетоном

и гексаном, сушат с помощью вакуума, заполняют готовой насадкой (около 3 г) – хроматон *N-AW-НМДС* с 5% SE-30 и кондиционируют в термостате хроматографа при 250°C в течение 8 часов в токе газаноносителя.

Градуировочные растворы с содержанием пихтового масла от 0,005 до 0,05 мг/мл готовят соответствующим разбавлением этиловым спиртом стандартного раствора № 2. По 2 мкл каждого градуировочного раствора вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. На основании полученных хроматограмм строят градуировочный график, выражающий зависимость суммы площадей пиков (мм²) от количества пихтового масла (мкг). Построение градуировочного графика проводят не менее, чем по 6 точкам, проводя 5 параллельных определений для каждой концентрации. Условия анализа и калибровки должны быть идентичными.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб

Температурный режим	изотермический в течение 7 мин при 70°C. Программирование температуры от 70°C до 120°C со скоростью 30°C/мин. Изотермический в течение 6 мин при 120°C
Температура испарителя	250°C
Скорость потока газа-носителя (азота)	30 мл/мин
Скорость потока водорода	30 мл/мин
Скорость потока воздуха	300 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	360 мм/час
Объем вводимой пробы	2 мкл
Время удерживания:	
α-пинена	2 мин 40 сек
трициклена	3 мин 30 сек
α-пинена	3 мин 50 сек
камфена	4 мин 15 сек
β-пинена	5 мин 5 сек
мирцена	5 мин 40 сек
Δ ³ -карена	6 мин 30 сек
лимонена	7 мин 15 сек
β-фелландрена	7 мин 15 сек
терпинолена	10 мин 35 сек
бэрнилацетата	15 мин 10 сек

Проведения измерения

После отбора пробы воздуха раствор из поглотительного прибора переносят в пробирку с притертой пробкой. Для анализа берут 2 мкл раствора и вводят в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану испарителя. Затем записывают хроматограмму и вычисляют сумму площадей пиков веществ пихтового масла и по градуировочному графику находят количество определяемого компонента.

Расчет концентрации

Концентрацию пихтового масла в мг/м³ (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot b}{b \cdot V}, \text{ где}$$

а – количество пихтового масла, найденное в анализируемом объеме поглотительного раствора по градуировочному графику, мкг;

в – общий объем поглотительного раствора, мл;

б – объем поглотительного раствора, взятого для анализа, мл;

∇ – объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л.

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В. П. Филонов

25 1993 г.

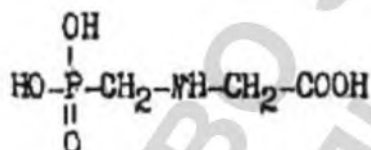
Регистрационный номер 87

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАУНДАПА
В ПЛОДАХ КЛУБНЫ

Учреждение-разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Автор: к.х.н. Новицкий В.Ф.

I. Краткая характеристика препарата



М.м. 169,1

Раундап (синоним - глифосат, действующее начало - *N*-Фосфоно-метилглицин) - белое кристаллическое вещество, стабильное при условии хранения, однако при температуре выше 50°C начинает разлагаться. Растворимость в воде при 25°C - 1%. Плохо растворим в органических растворителях. С органическими основаниями может образовывать соли, хорошо растворимые в воде.

Выпускается в жидкостной препаративной форме в виде 36%-ного водного концентрата эмульсии его соли с изопропиламином, содержащего 480 г/л соли или 360 г/л глифосата, под названием у т а л, или в виде 50%-ного смачивающегося порошка под названием ф о с у л е н.

Раундап обладает системным действием и способен передвигаться по растению из наземной его части в корневую систему. Применяется он в качестве как избирательного, так и сплошного гербицида для борьбы

в одно- и многолетними сорными растениями. Нормы расхода в зависимости от состояния вегетирующей массы сорняков от 4 до 10 д/га утала и от I до 3,6 кг/га фосулена.

II. Принципы определения и основные характеристики метода

Метод основан на извлечении раундапа водой, очистке полученного экстракта на ионообменных смолах и хроматографии в тонком слое пластинок "Силуфол ЦВ-254" либо пластинок "Фиксион-50x8" с последующим обнаружением зоны локализации препарата раствором нингидрина.

Определению раундапа мешают соединения, содержащие в своем составе первичные и вторичные аминогруппы, дающие цветную реакцию с нингидрином: первичные и вторичные амины, аминокислоты и пептиды; однако очистка экстрактов на ионообменных смолах позволяет отнести данный метод к категории чувствительных с высокой степенью избирательности.

Нижний предел обнаружения 5 мкг в хроматографируемом объеме.

Диапазон определяемых концентраций 0,05-0,40 мг/кг.

Среднее значение определения стандартных количеств 78-83%.

III. Реактивы, растворы и материалы

Аммоний гидрокарбонат, ч.д.а., ГОСТ 3762-78 (рабочие растворы 0,5М и 1М водных растворов его готовят, растворяя 39,5 и 79 г гидрокарбоната аммония соответственно в 200 и 400 мл бидистиллированной воды, а затем доводя их полученные растворы до объема 1 л в мерной колбе.

Анионообменная смола АВ-17-8, ГОСТ 20301-74

Вода бидистиллированная, ГОСТ 6710-72

Катионообменная смола КУ-2-8, ГОСТ 20298-74

Натрий гидроксид, х.ч., ГОСТ 4328-77 (рабочие 4 и 10%-ные растворы его готовят, растворяя 40 и 100 г гидроксида натрия соответственно в 960 и 900 мл бидистиллированной воды.)

Натрий тетраборнокислый 10-водный, х.ч., ГОСТ 4199-76

Нингидрин, ч.д.а., ТУ 6-09-10-1384-79

Пластины хроматографические "Силуфол ЦВ-254", Хемпол, производство ЧССР.

Пластины хроматографические ионообменные "Фиксион-50x8", производство ВНР.

Подвижная фаза для пластинок "Силуфол ЦВ-254" - смесь этилового эфира уксусной кислоты с водой (60:40); ее готовят, смешав 60 мл этилацетата с 40 мл бидистиллированной воды.

Подвижная фаза для пластинок "Фиксион-50x8" - 0,1М водный раствор натрия тетраборнокислого; его готовят, растворяя 38,1 г натрия тетраборнокислого 10-водного в необходимом количестве бидистиллированной воды, а затем доводя его полученный раствор до 1 л в мерной колбе.

Проявляющий реактив - 0,5%-ный раствор нингидрина готовят, растворяя 0,5 г нингидрина в 100 мл этилового спирта, а затем добавляя в полученный раствор 3 мл ледяной уксусной кислоты.

Соляная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-77 (рабочий ее раствор 25%-ный готовят, смешивая 500 мл 36%-ной соляной кислоты с 220 мл бидистиллированной воды).

Стандартный раствор раундапа с содержанием 1 мг/мл химически чистого вещества готовят, растворяя 200 мг продажного препарата фосулена, содержащего 100 мг химически чистого раундапа, в 100 мл бидистиллированной воды с последующим разбавлением бидистиллятом полученного раствора до 0,04; 0,03; 0,02; 0,01 и 0,005 мг/мл для нанесения растворов полученных концентраций на пластинки в качестве свидетеля действующего начала препарата.

Стекловата.

Фильтры бумажные, "черная" или "синяя" лента, ТУ 6-09-1678-77

Уксусная кислота ледяная, х.ч., ТУ ГОСТ 61-75

Этиловый спирт, х.ч., ТУ 6-09-1710-77

Этиловый эфир уксусной кислоты, х.ч., ГОСТ 22300-76

III.1. Подготовка ионообменных смол и их регенерация

В коническую колбу вместимостью 300 мл помещают 25 г анионообменной смолы АВ-17-В (лучше продажной, а при отсутствии последней регенерированной), заливают 150 мл бидистиллята и суспензируют в течение часа. Затем содержимое колбы переносят в колонку для адсорбционной хроматографии со стекляннм фильтром, уплотняя анионит легким постукиванием по колонке картонной палочкой, а сверху нажимая на него тампоном из стекловаты, и пропускают через смолу около 2 л 1М водного раствора гидрокарбоната аммония при скорости элюции 3-5 мл в минуту пока не исчезнут видимые остатки после выпаривания взятой пробы элюата (выпаривание проводят трехкратно, добавляя к пробе каждый раз 50 мл бидистиллята). Затем анионит промывают четырежды бидистиллятом по 100 мл. Переведенная таким образом анионитная смола в HCO_3^- -форму готова для проведения на ней очистки анализируемого экстракта.

Для регенерации анионита после проведения на нем очистки экс-

тракта смолу вновь помещают в адсорбционную колонку и заливают ее 4%-ным водным раствором едкого натра, оставляя последний в контакте на 30 минут. Затем образовавшийся при этом раствор элируют, а к аниониту приливают свежую порцию раствора щелочи. Описанную обработку проводят еще два раза, а затем смолу отмывают от щелочи бидистиллятом до нейтральной реакции по фенолфталеину, а далее переводя ее в HCO_3^- -форму, как описано выше.

Для перевода катионита в H^+ -форму в колбу помещают 25 г продажного (или регенерированного) катионита КУ-2-8 и заливают его 150 мл бидистиллированной воды, оставляя для дальнейшего набухания на сутки при комнатной температуре. После этого оставшуюся смолу декантируют, а катионит заливают 100 мл 25%-ной соляной кислоты и содержимое колбы автоматически встряхивают на приборе АВУ-1 в течение часа. Затем полученный раствор декантируют со смолы, а ее в колбе трижды промывают бидистиллятом по 150 мл. Полученные две первые водные вытяжки декантируют, а третью вместе с катионитом переносят в адсорбционную колонку тем же способом, как поступали с анионитом. Через смолу помещенную в колонку пропускают 100 мл 25%-ной соляной кислоты, соблюдая описанную ранее скорость элюации, а далее катионит промывают бидистиллятом до pH 7. Переведенная таким образом в H^+ -форму катионообменная смола КУ-2-8 готова для проведения на ней очистки элюата, получаемого при промывке анионита 0,5M раствором гидрокарбоната аммония.

Для регенерации катионита после проведения на нем очистки элюата смолу вновь помещают в колонку, где ее заливают 100 мл 10%-ного водного раствора гидроксида натрия, оставляя смолу в контакте со щелочью в течение 30 минут, а затем образовавшийся раствор элируют, а в колонку добавляют новую порцию щелочного раствора в 100 мл. Описанную обработку 10%-ным раствором щелочи проводят и третий раз, после чего катионит промывают 100 мл бидистиллята и по мере необходимости переводят ее в H^+ -форму, как описано выше.

IV. Приборы, аппаратура и посуда

Аппарат для встряхивания проб АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73

Воронки химические, ГОСТ 8619-75

Испаритель ротационный ИР-1N, ТУ 25-11-917-74

Камера для хроматографирования, ГОСТ 10565-75

Камера для опрыскивания, ТУ 25-11-430-70

Колбы конические со шлифами и стандартными полиэтиленовыми пробками вместимостью 300 и 500 мл, ГОСТ 10594-72

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 мл, ГОСТ 1770-74
Микропипетки вместимостью 0,1 см³, ГОСТ 20292-74
Пробирки стеклянные вместимостью 1 см³, ГОСТ 1776-74
Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 10391-74
Шкаф сушильный, ТУ 64-1-1411-76

У. Отбор и подготовка проб

Отбор проб осуществляется в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными Зам. Главного Государственного санитарного врача СССР за № 2051-79 от 21.08.1979 г.

Для анализа из отобранной усредненной пробы плодов кляквы берут навеску массой 100 г, разрезая их пополам перед добавлением экстрагента.

У1. Проведение определения

Подготовленную к определению пробу помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют к ней 250 мл бидистиллированной воды, герметически закрывают колбу стандартной полиэтиленовой пробкой и проводят экстракцию, сначала встряхивания на аппарате АДУ-1 в течение часа, а затем оставляя на ночь при комнатной температуре. Полученный экстракт отфильтровывают через плотный бумажный фильтр, а ягоды на фильтре промывают бидистиллятом дважды по 50 мл. Полученный объединенный фильтрат наполовину упаривают в вакууме, а к полученному раствору добавляют 25 г анионита АВ-17-8, переведенного в HCO_3^- -форму, и автоматически встряхивают содержимое колбы в течение часа на АДУ-1. Затем полученный раствор отфильтровывают через бумажный фильтр, фильтрат отбрасывают, а к аниониту добавляют 30 мл 0,5М водного раствора гидрокарбоната аммония и вновь встряхивают в течение 20 минут. Полученный раствор декантируют с анионита, а к нему добавляют вторую порцию экстрагента. Эту же операцию повторяют и в третий раз. В объединенную гидрокарбонатную вытяжку, помещенную в коническую колбу вместимостью 300 мл, вносят 30 г катионита КУ-2-8, переведенного в H^+ -форму, и снова проводят автоматически экстракцию в течение часа. Полученный раствор отфильтровывают через плотный фильтр, а собранный фильтрат теперь выпаривают уже досуха в вакууме при температуре не выше 40°C. Сухой остаток растворяют в минимальном количестве воды (от 0,1 до 0,3 мл), а затем количественно переносят микропипеткой на хроматографическую пластинку.

УІ.І. Хроматографирование

Водные растворы пробы и стандартов наносят на хроматографическую пластинку (лучше "Фиксион-50x8", а при отсутствии последней на "Силуфол UV-254") на 2 см от нижнего края пластинки, не повреждая смолы и пятном не более 0,5 см в диаметре, подоушивая раствор при нанесении расоеянной струей воздуха из вентилятора. Затем пластинку помещают в хроматографическую камеру со слоем 0,5М раствора тетрабората натрия в 1 см (для пластинки "Фиксион-50x8") или в 30 мл свежаприготовленной смеси этилацетата с бидистиллированной водой (60:40) (для пластинки "Силуфол UV-254") и хроматографируют восходящим способом. После окончания хроматографирования пластинки высушивают на воздухе, обрабатывают в камере для опрыскивания проявляющим 0,5%-ным раствором нингидрина и ставят в термостат на 15 минут при температуре 110°C. На пластинке "Фиксион-50x8" проявляется раундап и его метаболит – аминотилфосфоная кислота в виде малиново-сиреневых пятен с Rf соответственно 0,83 и 0,72. На пластинке "Силуфол UV-254" проявляется только один раундап в виде оранжево-красного пятна с Rf 0,54-0,58.

УІ.2. Обработка результатов анализа

Количественная оценка раундапа и его метаболита проводится путем сравнения площадей и интенсивности окраски пятен пробы и стандартных растворов, а содержание в пробе определяют по формуле:

$$X = \frac{A}{R} \cdot 100, \text{ где}$$

X – содержание раундапа (или метаболита) в анализируемой клюкве, мг/кг;

A – количество раундапа (или метаболита), найденное в анализируемой пробе, мкг;

R – масса анализируемой пробы плодов клюквы, г.

УІІ. Техника безопасности

Соблюдая все правила работы с ядовитыми веществами (гербицид), и легковоспламеняющимися жидкостями (органические растворители).

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь

В.П.Филонов

1993 г.

Регистрационный номер 82



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ
СКИПИДАРА И п-ЦИМОЛА В АТМОСФЕРНОМ
ВОЗДУХЕ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Пиницына В.И.

Скипидар представляет собой светложелтую жидкость с характерным запахом, растворим в большинстве органических растворителей, трудно растворим в воде. Скипидар состоит из смеси терпеновых углеводородов, физико-химические свойства которых приведены в таблице I.

В воздухе находится в виде паров.

Обладает умеренными раздражающими свойствами.

п-Цимол (1-метил-4-изопропилбензол) - бесцветная жидкость с характерным запахом. Растворим в большинстве органических растворителей, нерастворим в воде. Обычно является составной частью скипидара. Физико-химические свойства п-цимола приведены в таблице I.

В воздухе находится в виде паров.

Обладает умеренно раздражающими и выраженными резорбтивными свойствами.





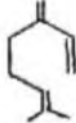





ОБУВ п-цимола в атмосферном воздухе 0,03 мг/м³.

Характеристика метода

Метод основан на концентрировании веществ из воздуха с использованием этилового спирта с дальнейшей рекстракцией в гексан или четыреххлористый углерод, концентрированием пробы и ее хроматографическом анализе на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Таблица I.

Физико-химические свойства основных терпеновых углеводородов, входящих в состав скипидара

Название вещества	Формула	М.м.	T кип. °C	T пл. °C	Плотность при 20 °C
трициклен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	153,3	68	d_4^{66} 0,8440
α -пинен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	155,9	-	0,8578
камфен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	160	49,5	d_4^{50} 0,8486
β -пинен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	162-166	-	0,8712
мирцен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	171	-	0,7898
Δ^3 -карен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	170-171	-	0,8644
лимонен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	177,6-177,8	-	0,8419
β -феллендрен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	170-172	-	0,8415
п-цимол	$C_{10}H_{14}$ 	134,2	177,2	-	0,8556
терпинолен	$C_{10}H_{16}$ 	136,2	183-186	-	0,8632

Нижний предел измерения скипидара составляет 0,015 мкг, п-цимола - 0,003 мкг (в 3 мкл хроматографируемого объема).

Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол), фурфурол, уксусная кислота, метанол, этанол измерению не мешают.

Диапазон измеряемых концентраций для скипидара 0,05 - 5 мг/м³, п-цимола 0,01 - 1 мг/м³ (при отборе 10 л воздуха).

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы, около 60 минут.

Суммарная погрешность измерения не превышает $\pm 20\%$.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Колонка стеклянная длиной 2 м и диаметром 3 мм

Аспирационное устройство

Поглотительные приборы с пористой пластинкой

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 мл

Пробирки с пришлифованными (лучше полиэтиленовыми) пробками, вместимостью 20 мл

Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75, вместимостью 10 мкл

Пробирки с оттянутым калиброванным концом (см, чертёж)

Баня водяная, ТУ 46-22-608-75

Лупа измерительная, ГОСТ 8304-75

Реактивы, растворы, материалы

Скипидар, ГОСТ 1571-82

п-Цимол (1-метил-4-изопропилбензол), хч, ТУ 6-09-06-605-75

Серная кислота, ч, ТУ 4207-77

Этиловый спирт, ГОСТ 8314-77, 96%-ный

Углерод четыреххлористый, осч, ТУ 6-09-3219-84

Хроматон *N-AW DMCS* с 15% Апиэзона *L* (0,16-0,20 мм) (ЧСФР)

Азот газообразный, ГОСТ 3293-74

Водород технический, ГОСТ 3022-80

Воздух, ГОСТ 11882-73

Исходный стандартный раствор № 1 с концентрацией скипидара и п-цимола соответственно 50 и 10 мкг/мл готовят взятием точных навесок соответственно 1,0 и 5,0 мг вещества в мерной колбе на 100 мл и доведением этиловым спиртом до метки. Рабочие стандартные растворы скипидара и п-цимола с концентрацией соответственно 0,5-5 мкг/мл и 0,1-1,0 мкг/мл готовят в мерной колбе соответствующим разбавле-

нием исходного стандартного раствора этиловым спиртом. Стандартные растворы устойчивы при хранении в холодильнике в течение недели.

Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют через поглотительный прибор с пористой стеклянной пластинкой, заполненной 5 мл этилового спирта. Отбор проб проводится при охлаждении (вода со льдом). Продолжительность отбора проб 20 мин. Пробы можно хранить в холодильнике в течение 3 суток.

Подготовка к измерению

Стеклянную хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, водопроводной и дистиллированной водой, ацетоном и гексаном. Колонку сушат и с помощью вакуума заполняют готовой насадкой – хроматон *N-AW DMCS* с 15% Апиэзона *L*. Колонку кондиционируют при 230°C в течение 12 часов в токе газа-носителя.

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура термостата колонок	110°C
температура испарителя	200°C
температура детектора	200°C
скорость потока газа-носителя азота	30 мл/мин
скорость потока водорода	30 мл/мин
скорость потока воздуха	300 мл/мин
скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
объем вводимой пробы	3 мкл
время удерживания:	
трициклена	5 мин 24 сек
α -пинена	5 мин 42 сек
камфена	7 мин
β -пинена	8 мин 12 сек
мирцена	8 мин 12 сек
Δ^3 - карена	9 мин 42 сек
p-цимола	10 мин 36 сек
лимонена	11 мин 30 сек
β -фелландрена	11 мин 30 сек
терпинолена	25 мин 24 сек

Проведение измерения

Поглотительный раствор с отобранной пробой сливают из поглотительного прибора в пробирку с притертой пробкой на 25 мл, смывая остатки 1-2 мл этилового спирта. К спиртовому раствору добавляют трехкратное количество воды, 2 мл гексана или четыреххлористого углерода, и полученную смесь экстрагируют в течение 5 мин энергичным встряхиванием. Для уничтожения образовавшейся эмульсии в смеси после экстракции вносят 1-2 капли разбавленной серной кислоты (1:1). Слой четыреххлористого углерода или гексана пипеткой с оттянутым капилляром тщательно количественно переносят в специальную пробирку с оттянутым калиброванным концом. Экстракцию повторяют таким же образом с использованием 1 мл гексана или четыреххлористого углерода, экстракты объединяют и испаряют на водяной бане при 38-40°C в токе воздуха до объема 0,1 мл. 3 мкл полученного концентрата вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану.

Стандартные растворы получают обработкой стандартных растворов скипидара и п-цимола в этиловом спирте аналогично пробам. Для этого к 1 мл стандартных растворов, содержащих смесь скипидара с концентрацией 0,5-1,0-3,0-5,0-8,0-10,0 мкг/мл, (что соответствует 0,0015-0,003-0,009-0,015-0,024-0,03 мкг скипидара, вводимого в хроматограф) и п-цимола соответственно с концентрацией 0,1-0,2-0,4-0,6-0,8-1,0 мкг/мл (что соответствует 0,0003-0,0006-0,0012-0,0018-0,0024-0,003 мкг п-цимола, вводимого в хроматограф), добавляют 4 мл чистого спирта, 15 мл воды и 2 мл гексана или четыреххлористого углерода. Дальнейшую экстракцию и упаривание ведут точно таким же образом, как и в случае анализа проб.

До и после анализа проб в испаритель хроматографа вводят по 3 мкл полученных таким образом стандартных растворов.

Вычисляют среднее из 5 определений.

Расчет концентрации

Концентрация скипидара и п-цимола в воздухе (С) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot S_2 \cdot V_2}{V_1 \cdot S_1 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

А - количество скипидара или п-цимола в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;

- S_1 - суммарная площадь пиков веществ, входящих в состав скипидара, или площадь пика п-цимола, получаемые при хроматографировании стандартного раствора скипидара или п-цимола, мм²;
- S_2 - суммарная площадь пиков скипидара или площадь пика п-цимола, полученные при анализе пробы, мм²;
- V_1 - объем пробы, вводимой в хроматограф, мл;
- V_2 - общий объем концентрата экстракта пробы, мл;
- V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.



Чертеж пробирки к методическим указаниям по газохроматографическому определению скипидара и п-цимола в атмосферном воздухе.

Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В.П.Филонов

1993 г.

Регистрационный номер 83

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ
СКИПИДАРА И П-ЦИМОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ЦЕЛ**

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Синицына В.И., Камнина Т.Ю.

1. Назначение методики

Методика предназначена для определения скипидара и п-цимола в сточных водах целлюлозно-бумажного производства.

2. Метод измерения

Метод основан на газохроматографическом анализе гексанового или четыреххлористогоуглеродного экстракта сточной воды с применением ПИД.

Нижний предел обнаружения скипидара 0,0002 мг/мл, п-цимола - 0,00005 мг/мл. Точность измерения $\pm 15\%$.

3. Средства измерений. Реактивы, материалы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
Колодка хроматографическая стеклянная длиной 2 м и диаметром 3 мм

Микрошприц МШ-10, вместимостью 10 мкл, ТУ 2.833-106

Секундомер, ГОСТ 5072-735

Колбы мерные вместимостью 25 и 50 мл, ГОСТ 1770-74

Пробирки стеклянные со шлифом, вместимостью 20, 25 мл,
ГОСТ 1770-74

Пипетки мерные, вместимостью 1, 2, 50 мл, ГОСТ 20292-74

Хроматон N-AW ДМС (0,20-0,16 мм) с 15% Аписона Z (ЧСФР)

Углерод четыреххлористый, осч, ТУ 6-09-3219-84
Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78
Скипидар, чда, ГОСТ 1571-82
п-Цимол, хч, ТУ 6-09-06-605-75
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72
Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74
Водород газообразный, технический, ГОСТ 9022-70
Воздух газообразный, технический, ГОСТ 11882-73

4. Подготовка и проведение анализа

4.1. Подготовка колонки

Упаковку колонки, монтаж, наладку и выведение хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Колонку, подготовленную в соответствии с инструкцией, присоединяют к детектору и устанавливают рабочие параметры анализа:

Температура колонки	60 °С
Температура испарителя и детектора	230 °С
Скорость газа-носителя	20-40 мл/мин
Скорость водорода	30 мл/мин
Скорость воздуха	300 мл/мин

4.2. Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления стандартного раствора № I с концентрацией скипидара 5 мг/мл и п-цимола - 1 мг/мл в мерной колбе на 50 мл взвешивают (в присутствии небольшого количества растворителя) 250 мг скипидара и 50 мг п-цимола и доводят раствор до метки гексаном или четыреххлористым углеродом. Градуировочные растворы с концентрацией скипидара 5,0; 7,0; 10,0; 30,0; 50,0 мкг/мл и п-цимола 1,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением гексаном или четыреххлористым углеродом стандартного раствора № I.

4.3. Построение градуировочной зависимости

1-2 мкл каждого градуировочного раствора вводят в испаритель хроматографа не менее 3 раз для каждой концентрации. Проводят хроматографирование и строят градуировочные зависимости в координатах: суммарная площадь пиков веществ, входящих в состав скипидара -

- концентрация скипидара в пробе (мкг/мл), площадь пика п-цимола - концентрация п-цимола в пробе (мкг/мл).

4.4. Отбор проб

Пробы сточной воды отбирают в стеклянные емкости с герметичным уплотнением. Объем отбираемой пробы не менее 200 мл. Пробу допустимо хранить не более 2 часов после отбора.

4.5. Проведение анализа

Пробу сточной воды (50 мл) вносят в цилиндр с притертой пробкой на 50-100 мл, добавляют 1-2 мл гексана или четыреххлористого углерода, при необходимости предотвращения пенообразования 2-3 капли разбавленной серной кислоты (1:1), закрывают пробкой и встряхивают в течение 5 минут. После отстаивания верхнего (гексан) или нижнего (четырехлористый углерод) слоя 1-2 мл экстракта вводят в испаритель хроматографа не менее чем 2 раза для каждой пробы. По хроматограмме измеряют суммарную площадь пиков соответствующих компонентов скипидара или площадь пика, соответствующего п-цимолу. По градуировочному графику определяют концентрацию скипидара или п-цимола в экстракте (мкг/мл).

Концентрацию скипидара или п-цимола (X) в мг/л рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot V_1}{V}, \text{ где}$$

a - концентрация скипидара или п-цимола в экстракте, вычисленная по градуировочному графику, мкг/мл;

V_1 - объем экстракта гексана или четыреххлористого углерода, мл;

V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Главного Государственного
санитарного врача Республики
Беларусь

В. Г. Жуковский

30 марта 1992 г



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ
В СТОЧНЫХ ВОДАХ Ц Б П

1. Назначение методики

Методика предназначена для определения концентрации
смоляных кислот в сточных водах ЦБП

2. Метод измерения

Метод основан на экстракции смоляных кислот из анализируе-
мой пробы органическим растворителем и последующим определением
методом газожидкостной хроматографии с использованием пламенно-
ионизационного детектора.

Нижний предел обнаружения 0,01 мг/л.

3. Средства измерения, реактивы, материалы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
Колонка хроматографическая стеклянная длиной 1 м,
диаметром 3 мм

Микрошприц МШ-10, ТУ 2.833-106

Воронка делительная вместимостью 1000 мл, ГОСТ 8613-79

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25-100 мл

Пипетки мерные, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5, 10 мл

Пробирки стеклянные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 5, 10 мл

Колбы грушевидные, ГОСТ 10394-72

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74

Канифоль сосновая, ГОСТ 10113-84

Этиловый спирт, ГОСТ 5963-67, ректификат

Хроматол N-AW-2MCS с 5% SE-30 (0,16-0,20 мм) (ЧСФР)

Тетраметиламмония гидроокись, 3%-ный водный раствор,

ТУ 6-09-05-478-76

Натрий серноокислый безводный, чда, ГОСТ 4166-76
Натрий хлористый, ГОСТ 4233-77
Эфир диэтиловый, ТУ 6-09-4026-75
Азот осч, ГОСТ 9293-74
Водород технический, ГОСТ 3022-70
Воздух, ГОСТ 11882-73

4. Подготовка и проведение измерений

4.1. Подготовка колонки и хроматографа

Упаковку, колонки, монтаж, наладку и выведение хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Колонку, подготовленную в соответствии с инструкцией, присоединяют к детектору и устанавливают рабочие параметры анализа:

Температура колонки	200 °С
Температура детектора	250 °С
Температура испарителя	330 °С
Расход газа-носителя	30 мл/мин
Расход водорода	30 мл/мин
Расход воздуха	300 мл/мин

4.2. Приготовление градуировочных растворов

Навеску канифоли в количестве 1 мг растворяют в этиловом, спирте. Разведением основного стандартного раствора готовят меньшее разведение 0,010; 0,025; 0,05; 0,075; и 0,1 мг/мл. Для получения метиловых эфиров смоляных кислот используют 0,06%-ный раствор тетраметиламмония в этаноле, обрабатывают пробы согласно п.4.5.

4.3. Построение градуировочной зависимости

Полученные пробы стандартных растворов смоляных кислот отбирают при помощи микрошприца в количестве 2 мкл соответственно разведению основного стандартного раствора канифоли, указанным в п. 4.2., и вводят в испаритель хроматографа не менее 5 раз каждую, проводят хроматографирование, измеряют параметры пиков анализируемых веществ и по полученным данным строят градуировочную кривую, выражающую зависимость суммарной площади пиков метиловых эфиров, входящих в состав канифоли, от количества канифоли- "содержание анализируемого вещества, (мкг)".

4.4. Отбор проб

Отбор проб сточной воды производят в стеклянные или полиэтиленовые емкости объемом не менее 3000 мл. Проба хранится при температуре 0-5 °С одни сутки.

4.5. Проведение анализа

Для выделения кислот из сточной воды используется метод экстракционного концентрирования.

Образец воды (500 мл) помещают в делительную воронку, прибавляют 40 г NaCl и встряхивают до полного растворения. Экстрагируют диэтиловым эфиром (тремя порциями по 60, 40 и 40 мл). Экстракты фильтруют и сушат безводным сульфатом натрия. Органический экстракт собирают в грушевидные колбы, упаривают на ротационном испарителе или в токе воздуха досуха. К сухому остатку в колбы добавляют по 1 мл 0,06%-ного раствора гидроксида тетраметил-аммония в этаноле и аликвотную часть (2-3 мкл) вводят в испаритель хроматографа. Идентификацию пиков метиловых эфиров смоляных кислот проводят по времени удерживания, вычисленных при хроматографировании стандартных растворов. По хроматограмме измеряют сумму площадей пиков соответствующих эфирам смоляных кислот и по градуировочной зависимости определяют массу смоляных кислот в пробе (мкг) и рассчитывают концентрации смоляных кислот (X) в мг/л.

$$X = \frac{a}{V} \quad , \text{ где}$$

- a - содержание смоляных кислот в пробе, вычисленное по градуировочному графику, мкг;
V - объем сточной воды, взятый для анализа, мл.

Разработчики: ст.н.сотр. БелНИСГИ Перцовский А.Л.
мл.н.сотр. Калуцкая В.К.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
Санитарный врач Республики
Беларусь



В.П. Филонов

03 1993 г.

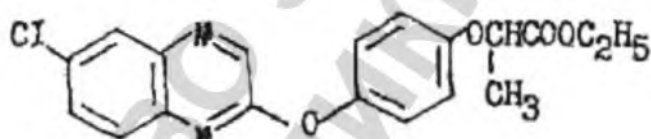
Регистрационный номер 86

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТАРГА
В ПЛОДАХ КЛУКВЫ

Учреждение-разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Автор: к.х.н. Новицкий В.Ф.

I. Краткая характеристика препарата



М.м. 372,8

Тарга (синонимы: NS 302, хизалофоп-этил, кинофоп-этил; действующее начало - 2-/4-(6-Хлорохиноксалинил-2-окси)-фенокси/-пропионовой кислоты этиловый эфир) - белое кристаллическое вещество, т. пл. 92°C. Практически не растворим в воде. Хорошо растворим в ацетоне, диоксане, ксилоле, хлороформе, циклогексаноне и этаноле.

Выпускается в виде 5, 10%-ных эмульсионных концентратов под названием супер-тарга и тарга соответственно, а также в виде 20, 25 и 50%-ных суспензионных концентратов.

Тарга относят к экспериментальным гербицидам, применяемым для борьбы с одно- и многолетними злаковыми сорными растениями при нормах расхода от 0,05 до 0,5 кг/га.

П. Принципы определения и основные характеристики метода

Метод основан на извлечении гербицида из пробы смесью органических растворителей с последующей очисткой экстракта на колонке с силикагелем и количественным определением на приборе с термоионным детектором.

Определению не мешают байлетон, голтикс, ленацил и феназон.
Нижний предел обнаружения 0,01 мкг в хроматографируемом объеме
Диапазон определяемых концентраций 0,04 - 0,4 мг/кг
Среднее значение определения стандартных количеств 80-85%

Ш. Реактивы, растворы и материалы

Азот газообразный в баллоне с репуктором, ос.ч., ГОСТ 9293-74

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Н-гексан, х.ч., ТУ 6-09-3375-78

Натрий сернистый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76

Силикагель марки Л 5/40, Хемапол, производство ЧССР

Стандартный раствор тарга с содержанием 1 мг/мл химически чистого вещества готовят, растворяя 1г продажного препарата тарга 10%-ного, содержащего 100 мг химически чистого вещества тарга, в 100 мл ацетона с последующим разбавлением приготовленного раствора ацетоном до концентрации 1 мкг/мл. Для этого 1 мл приготовленного раствора доводят в мерной колбе вместимостью 100 мл ацетоном до метки.

Фильтры бумажные, "розовая" лента, ТУ 6-09-1678-77

Хроматон М-Супер (0,125-0,160 мм), пропитанный 5% ОУ-17, Хемапол, производство ЧССР

Этиловый спирт, х.ч., ТУ 6-09-17-10-77

IU. Приборы, аппаратура и посуда

Аппарат для встряхивания проб АВУ-1 ТУ 64-11081-73

Водоструйный насос КМ 1230, ТУ 64-1361-72

Воронки делительные вместимостью 500 мл, ГОСТ 8613-75

Воронки химические, ГОСТ 8613-75

Генератор водорода, ТУ 6-09-1.550.044-72

Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917-74

Компрессор медицинский УК 40-2М, ТУ 64-1-2985-78

Колбы конические со шлифом и стандартными полиэтиленовыми пробками вместимостью 300 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы круглодонные со шлифом вместимостью 50 и 250 мл, ГОСТ 10394-72
Колбы мерные вместимостью 100 мл, ГОСТ 1770-74
Колонка для адсорбционной хроматографии со стеклянным фильтром
Микрошприц МШ-10, ТУ 5Е.2.833.024
Хроматограф "Цвет-164" с термоионным детектором
Цилиндры мерные вместимостью 50 и 250 мл, ГОСТ 1770-74

IV.1. Приготовление адсорбционной колонки с силикагелем для очистки экстрактов

В колонку для адсорбционной хроматографии помещают взвесь, приготовленную смешиванием 15г силикагеля в 50 мл этилового спирта, а затем под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом, легким постукиванием картонной палочкой по колонке уплотняют слой сорбента таким образом, чтобы он был ровным и плотным. Затем поверх слоя силикагеля насыпают 10г безводного сульфата натрия и считают, что колонка готова для очистки экстракта.

V. Отбор и подготовка проб

Отбор проб осуществляется в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными Зам. Главного Государственного санитарного врача СССР за № 2051-79 от 21.08.1979г.

Для анализа из отобранной усредненной пробы плодов клюквы берут навеску массой 50г, разрезая их пополам перед добавлением экстрагента.

VI. Проведение определения

Подготовленную к определению пробу помещают в коническую колбу вместимостью 300 мл, приливают 150 мл смешанного растворителя, содержащего ацетон и этанол в соотношении 2:1, герметически закрывают колбу стандартной пластмассовой пробкой и проводят экстракцию, встряхивая колбу на аппарате АВУ-1 в течение часа. Затем ягоды отфильтровывают на воронке с фильтром "розовая" лента и промывают исходным растворителем дважды по 30 мл. Объединенный фильтрат упаривают до объема 20-25 мл на ротационном испарителе в круглодонной колбе вместимостью 250 мл. Сконцентрированный экстракт количественно переносят в делительную воронку вместимостью 500 мл, добавляют в нее 300 мл дистиллированной воды и полученный раствор экстрагируют н.гексаном дважды по 100 мл. Объединенный гексановый экстракт высушивают над безводным

сульфатом натрия и досуха выпаривают на испарителе. Сухой остаток растворяют в ацетоне и количественно переносят в приготовленную колонку для адсорбционной хроматографии. После впитывания внесенного экстракта в слой сульфата натрия в колонку приливают 100 мл этанола и создают в колонке небольшое разряжение, чтобы скорость элюирования составляла около 30 капель в минуту. Собранный элюент упаривают по частям досуха на испарителе, а затем остаток количественно растворяют в этой же круглодонной колбе вместимостью 50 мл в 1 мл ацетона и 2-5 мкл полученного раствора вводят в испаритель хроматографа.

У1.1. Условия хроматографирования

Хроматограф "Цвет-164" с термоионным детектором. Колонка хроматографическая стеклянная длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм, заполненная готовой насадкой 5% ОУ-17 на хроматоне N-Супер. Температура: термостата колонок - 240°C, детектора - 260°C и испарителя - 300°C. Расход газа-носителя (азота ос.ч.) - 53 мл/мин, водорода - 30 мл/мин и воздуха - 300 мл/мин. Скорость диаграммной ленты самописца 600 мм/час. Время удерживания тарга составляет 4 мин 40 с.

У1.2. Обработка результатов анализа

Количественное определение тарга проводят путем сравнения высоты пиков анализируемой пробы и стандартного раствора при условии, что определение производится в одинаковых условиях хроматографирования и в пределах диапазона линейности, а содержание в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot H_{\text{пр}} \cdot U_{\text{ст}} \cdot U_{\text{к}}}{H_{\text{ст}} \cdot U_{\text{пр}} \cdot P}, \text{ где}$$

X - содержание тарга в клевке, мг/кг;

A - содержание тарга в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг/мл;

$H_{\text{пр}}$ - высота пика тарга в анализируемой пробе, мм;

$H_{\text{ст}}$ - высота пика тарга в стандартном растворе, мм;

$U_{\text{к}}$ - объем конечного очищенного экстракта, мкл;

$U_{\text{ст}}$ - объем стандартного раствора тарга, введенного в хроматограф, мкл;

$U_{\text{пр}}$ - объем пробы конечного очищенного экстракта, введенной в хроматограф, мкл;

P - масса анализируемой пробы плодов клюквы, г.

УП. Техника безопасности

Соблюдают все правила работы с ядами, ЛВЖ и сжатыми газами.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
Санитарный врач Республики
Беларусь



В.П. Филонов

_____ 1993 г.

Регистрационный номер 76

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: ст.н.сотр. БелНИСГИ Перцовский А.Л., н.сотр. Салей Г.В.

CH_3OH М.м. 32,04

Метанол (метиловый спирт) – бесцветная жидкость, T кип. $64,5^\circ\text{C}$,
 T пл. $-97,9^\circ\text{C}$. Растворим в воде, спиртах, бензоле и других ор-
ганических растворителях.

В воздухе находится в виде паров.

Сильный нервный и сосудистый яд с резко выраженным кумулятив-
ным эффектом. Вызывает нарушение зрения.

ПДК в атмосферном воздухе – 1 мг/м^3 (м.р.), $0,5 \text{ мг/м}^3$ (с.с.).

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ М.м. 46,07

Этанол (этиловый спирт) – бесцветная жидкость с характерным
запахом, T кип. $78,4^\circ\text{C}$. Растворим в воде, спиртах и других орга-
нических растворителях.

В воздухе находится в виде паров.

Обладает наркотическими действием. Вызывает сначала возбуж-
дение, а затем паралич центральной нервной системы.

ПДК в атмосферном воздухе – 5 мг/м^3 .

Принцип и характеристика метода

Метод основан на концентрировании проб воздуха в воду и
газохроматографическом анализе на приборе с пламенно-ионизацион-
ным детектором.

Нижний предел измерения составляет 2,5 нг в анализируемом объеме пробы (5 мкл).

Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,25–5 мг/м³ при отборе 10 л воздуха.

Измерению не мешают легкие углеводороды, ароматические, терпеновые углеводороды, уксусная кислота, формальдегид, фурфурол. Суммарная погрешность измерения метанола и этанола в воздухе не превышает ± 20%.

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы воздуха, не превышает 30 минут.

Аппаратура и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
Аспирационное устройство, ТУ 64-1-862-72
Колонка хроматографическая длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм

Микрошприц МШ-10М, ГОСТ 8043-76

Секундомер, ГОСТ 5073-72

Поглотительные приборы с пористой пластинкой

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 50 мл

Пипетки мерные, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1-5 мл

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 255-11-917-74

Печь муфельная

Реактивы и растворы

Метиловый спирт, хч, ГОСТ 6995-77

Этиловый спирт, ГОСТ 5963-67, ректификат

Хлороформ, хч, ГОСТ 215-74

Хроматон *N-AW*, фракция 0,16-0,20 (ЧСФР)

Полиэтиленгликоль 20000 (ПЭГ 20М)

Азот, осч, ГОСТ 9293-74

Водород, ГОСТ 3022-70, технический

Воздух, ГОСТ 17433-72, технический, в баллонах с редуктором

Основной стандартный раствор метанола и этанола с концентрацией по 1 мг/мл каждого вещества готовят взвешиванием в мерной колбе на 50 мл (в присутствии небольшого количества воды) по 50 мг каждого вещества и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 7 дней.

Градуировочные растворы с концентрацией 0,5, 1,0, 3,0, 6,0 и 10, 0 мкг/мл каждого вещества готовят соответствующим разбавлением дистиллированной водой основного стандартного раствора. Растворы устойчивы при хранении в холодильнике в течение суток.

Отбор проб

Воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют в течение 20 минут через поглотительный прибор с пористой пластинкой, заполненный 5 мл дистиллированной воды при охлаждении (вода со льдом). Отобранные пробы сохраняются в течение суток в холодильнике.

Подготовка к измерению

20 г хроматона прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при 800 °С в течение 4-х часов. 2 г ПЭГ 20М растворяют в хлороформе и раствор добавляют к твердому носителю, помещенному в круглодонную колбу на 100 мл. Через 0,5 часа колбу присоединяют к ротационному испарителю и под вакуумом удаляют растворитель при перемешивании сорбента. Сухим сорбентом под вакуумом при постукивании заполняют хроматографическую колонку, присоединяют к хроматографу и без подключения к детектору продувают в течение 12 часов при 180 °С.

После кондиционирования колонку присоединяют к детектору хроматографа, готовят прибор к работе согласно инструкции и выводят на следующий режим:

температура колонки	70 °С
температура испарителя и детектора	200 °С
скорость газа-носителя азота	30 мл/мин
скорость водорода	30 мл/мин
скорость воздуха	300 мл/мин
скорость движения диаграммной ленты	600 мм/час
объем вводимой пробы	5 мкл
время удерживания метанола	6 мин 48 с
время удерживания этанола	7 мин 48 с

Проведение измерения

Поглотительный раствор с отобранной пробой воздуха помещают в пробирку и 5 мкл вводят микрошприцом в испаритель хроматографа.

Количественное определение проводят путем сравнения высот пиков при анализе стандартных растворов и проб и их концентраций. В каждом случае вычисляют среднее значение из 5 измерений.

Расчет концентрации

Концентрацию метанола или этанола в воздухе (С) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot h_2 \cdot V_2}{h_1 \cdot V_1 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

A - количество спирта в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;

h_1 - высота пика спирта, полученного при хроматографировании стандартного раствора, мм;

h_2 - высота пика спирта, полученного при хроматографировании пробы, мм;

V_1 - объем пробы, вводимой в хроматограф, мл;

V_2 - общий объем поглотительного раствора, мл;

V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям; л.



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТАНОЛА
И ЭТАНОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ЦЕП

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Д.

1. Назначение методики

Методика предназначена для определения метанола и этанола
в сточных водах целлюлозно-бумажного производства.

2. Метод измерения

Метод основан на газохроматографическом анализе сточной воды.

3. Нижний предел обнаружения метанола и этанола 0,005 мг/мл.
Точность измерения $\pm 10\%$.

3. Средства измерения. Реактивы, материалы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Колонка хроматографическая длиной 3 м и диаметром 3 мм

Микрошприц вместимостью 10 мкл, ТУ 2.833-106

Колбы мерные вместимостью 25, 50 мл, ГОСТ 1770-74

Колба круглодонная со шлифом вместимостью 100 мл,

ГОСТ 25336-82

Пипетки мерные вместимостью 1, и 5 мл, ГОСТ 20292-74

Печь муфельная

Хроматон N-AW , фракция 0,16-0,20 мм (ЧССР)

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74

Полиэтиленгликоль 20М

Этиловый спирт, ГОСТ 5953-67, ректификат

Метиловый спирт, хч, ГОСТ 6995-77

Азот, осч, ГОСТ 9293-74

Водород газообразный, технический, ГОСТ 3022-70

Воздух технический, ГОСТ 11882-73, газообразный

4. Подготовка и проведение анализа

4.1. Подготовка колонки и хроматографа

20 г хроматона прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при 800 °С в течение 4-х часов. 2 г ПЭГ 20М растворяют в хлороформе и раствор добавляют к твердому носителю, помещенному в круглодонную колбу на 100 мл. Через 0,5 часа колбу присоединяют к ротационному испарителю и под вакуумом удаляют растворитель при перемешивании сорбента. Сухим сорбентом под вакуумом при постукивании заполняют хроматографическую колонку, присоединяют к хроматографу и без подключения к детектору продувают в течение 12 часов при 180 °С.

Затем колонку присоединяют к детектору и устанавливают рабочие параметры анализа:

Температура колонки	70 °С
Температура испарителя и детектора	200 °С
Скорость газа-носителя азота	30 мл/мин
Скорость водорода	30 мл/мин
Скорость воздуха	300 мл/мин

4.2. Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления стандартных растворов № I с концентрацией этанола и метанола по 1 мг/мл в мерной колбе на 50 мл взвешивают (в присутствии небольшого количества воды) по 50мг этанола и метанола и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Градуировочные растворы с концентрацией 0,005; 0,007; 0,01; 0,03; 0,05 мг/мл каждого вещества готовят соответствующим разбавлением дистиллированной водой стандартного раствора № I.

4.3. Построение градуировочной зависимости

2-5 мкл каждого градуировочного раствора вводят в испаритель хроматографа не менее 3-х раз для каждой концентрации. Проводят хроматографирование и строят градуировочную зависимость в координатах "высота пика" — "содержание метанола и этанола в

пробе (мг/л)".

4.4. Отбор проб

Пробы сточной воды отбирают в стеклянные емкости с герметичным уплотнением. Объем отбираемой пробы не менее 10 мл. Пробу допустимо хранить не более 2-х часов после отбора.

4.5. Проведение анализа

2-5 мкл пробы сточной воды вводят в испаритель хроматографа не менее чем два раза из каждой пробы. По хроматограмме измеряют высоту пиков, соответствующих метанолу и этанолу. По градуировочному графику определяют концентрацию метанола и этанола в сточной воде.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В.П.Филонов

03

1993 г.

Регистрационный номер 70

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ
УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОЗДУХЕ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Д., Сеницына В.И., Калущкая В.К.

CH_3COOH

М.м. 60,05

Уксусная кислота при комнатной температуре представляет собой бесцветную жидкость с резким кислым запахом. Т кип. 118 °С, Т пл. 16,6 °С. Хорошо растворима в воде, спирте, эфире и других органических растворителях.

Обладает сильным раздражающим действием. Действие на кожу выражается в появлении ожогов.

ПДК в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³, атмосферном - 0,2 мг/м³.

Характеристика метода

Метод основан на поглощении уксусной кислоты водой и газохроматографическом анализе поглотительного раствора на приборе с пламенно-ионизационным детектором при насыщении потока газа-носителя парами муравьиной кислоты.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме 0,01 мкг.

Нижний предел измерения в воздухе $0,1 \text{ мг/м}^3$ (при отборе 40 л воздуха).

Время выполнения измерения, включая отбор проб, не превышает 30 минут.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором
Колонка стеклянная длиной 1 м, диаметром 0,3 см
Аспирационное устройство
Поглотительные приборы с пористой стеклянной пластинкой
Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75
Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25 и 50 мл
Колба круглодонная, ГОСТ 1770-74Б, вместимостью 100 мл
Пипетки, ГОСТ 20292, вместимостью 1-10 мл
Пробирки, ГОСТ 10515-75, вместимостью 5 мл
Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76
Печь муфельная, ГОСТ 13474-79
Набор сит "Физприбор", ТУ 26-09-262-69

Реактивы, растворы и материалы

Уксусная кислота, ледяная, хч, ГОСТ 67-69
Муравьиная кислота, ч, ГОСТ 5848-73, 10%-ный раствор в дистиллированной воде
Полиэтиленгликоль 20000 (20М), жидкая фаза
Инертон N-AW -HMDS, фракция 0,2-0,25 мм, твердый носитель (ЧСФР)
Водород технический, ГОСТ 3022-80
Воздух, ГОСТ 11882-73
Азот газообразный, ГОСТ 9293-74, осч, в баллонах с редуктором
Стандартный раствор уксусной кислоты № 1 готовят следующим образом:

Во взвешенную мерную колбу вместимостью 25 мл, содержащую 10-12 мл дистиллированной воды, вносят 1-2 капли ледяной уксусной кислоты. Колбу повторно взвешивают, доводят объем до метки дистиллированной водой и рассчитывают содержание уксусной кислоты в 1 мл полученного раствора.

Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение одной недели.

Стандартный раствор № 2 с содержанием уксусной кислоты 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 дистиллированной водой.

Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 3-х дней.

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 2 л/мин аспирируют через поглотительный прибор с пористой пластинкой, заполненный 2 мл дистиллированной воды. Для определения 0,5 ПДК в атмосферном воздухе достаточно отобрать 40 л воздуха.

Пробы можно хранить в течение 3-х дней в холодильнике.

Подготовка к измерению

Твердый носитель инертон прокаливают в течение 5 часов при 800 °С в муфельной печи. Охлаждают до комнатной температуры и отсеивают на ситах фракцию 0,2-0,25 мм. 5 г полученного сорбента помещают в круглодонную колбу и туда же заливают раствор ПЭФ20М (5% от массы твердого носителя) в хлороформе. Хлороформ отгоняют под вакуумом на ротационном испарителе. Сухой готовой насадкой под вакуумом при постукивании заполняют хроматографическую колонку и кондиционируют в термостате хроматографа при 160 °С в течение 12 часов. Затем колонку подсоединяют к детектору и выводят хроматограф на рабочий режим. При этом для подавления адсорбционной активности материала насадки по отношению к уксусной кислоте газ-носитель насыщают парами муравьиной кислоты. Для этого в линию газа-носителя перед испарителем хроматографа подключают в качестве барботера поглотительный прибор с пористой пластинкой, заполненный 2-3 мл 10%-ной муравьиной кислоты.

Градуировочные растворы уксусной кислоты в дистиллированной воде от 2 до 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2. 5 мкл каждого градуировочного раствора вводят в испаритель хроматографа. Замеряют высоту пика, соответствующего уксусной кислоте, и строят градуировочный график, выражающий зависимость высоты пика (мм) от концентрации уксусной кислоты (мкг/мл).

Построение градуировочного графика необходимо проводить не менее, чем по 6 точкам, проводя по 5 параллельных измерений для каждой концентрации.

Условия хроматографирования градуировочных растворов и анализируемых проб:

Температура термостата колонки	130 °С
Температура испарителя	230 °С
Температура детектора	200 °С
Скорость потока газа-носителя азота	40 мл/мин
Скорость потока водорода	30 мл/мин
Скорость потока воздуха	300 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
Время удерживания уксусной кислоты	3 мин

Проведение измерения

Поглотительный раствор после отбора пробы сливают в пробирку и 5 мкл раствора вводят в испаритель хроматографа при условиях, описанных выше.

Записывают хроматограмму и измеряют высоту пиков. По градуировочному графику определяют концентрацию определяемого компонента.

Расчет концентрации

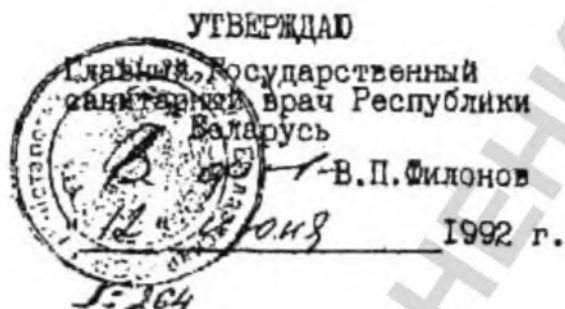
Концентрацию уксусной кислоты в воздухе в мг/м^3 (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{\alpha \cdot B}{V} \quad , \text{ где}$$

α - концентрация уксусной кислоты, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

B - общий объем поглотительного раствора, мл;

V - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л.



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ФЕНОЛА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

C_6H_5OH

М.м. 94,14

Фенол (оксибензол) – бесцветные розовеющие при хранении кристаллы со специфическим запахом, T пл. $40,9^{\circ}C$, T кип. $188,7^{\circ}C$. Хорошо растворим в хлороформе, эфире, маслах и других органических растворителях. Растворимость в воде 8,2 г на 100 г воды при $15^{\circ}C$.

В воздухе находится в виде паров.

Фенол относится к веществам II класса опасности, сильный нервный яд, оказывающий местное прижигающее действие.

ПДК вещества в атмосферном воздухе $0,01 \text{ мг/м}^3$.

Принцип и характеристика метода

Метод основан на превращении фенола в 2,4,6-трибромфенол с последующим использованием газожидкостной хроматографии с применением детектора постоянной скорости рекомбинации.

Отбор проб с концентрированием на этиловый спирт.

Нижний предел измерения составляет $0,05 \text{ нг}$ в анализируемом объеме пробы (5 мкл).

Диапазон измеряемых концентраций составляет $0,05-0,1 \text{ мг/м}^3$ при отборе 10 л воздуха.

Измерению не мешают ароматические углеводороды, альдегиды, кислоты.

Суммарная погрешность измерения фенола в воздухе не превышает $\pm 15\%$.

Время выполнения одного определения, включая отбор проб воздуха, не превышает 60 минут.

Отбор проб

Воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют в течение 10 минут через поглотительный прибор с пористой пластинкой № 2, содержащий 5 мл этилового спирта, обязательно при охлаждении смесью льда, хлористого натрия и воды, взятых в соотношении 3:2:1.

Отобранные пробы сохраняются в холодильнике в течение одной недели.

Подготовка к измерению

Стеклянную хроматографическую колонку, предварительно промытую хромовой смесью, а затем водопроводной и дистиллированной водой и высушенную досуха, заполняют под вакуумом хроматографической насадкой - хроматоном МАН, пропитанным неопентилгликольянтаратом

Заполненную колонку кондиционируют в течение 10-12 часов при программировании температуры от 50 до 220°C, не присоединяя к детектору. После продувки колонку подсоединяют к детектору хроматографа, готовят прибор к работе согласно инструкции по его эксплуатации и выводят на следующий режим:

температура колонки	180 °C
температура испарителя	250 °C
температура детектора	250 °C
скорость потока газа-носителя, азота	30 мл/мин
скорость движения диаграммной ленты	60 мм/мин
объем вводимой пробы	5 мкл
время удерживания фенола	6 мин 20 с

Проведение измерения

1 мл поглотительного раствора с отобранной пробой воздуха помещают в пробирку со шлифом объемом 5 мл и добавляют 2 капли 5%-ного раствора брома в этаноле для превращения фенола в 2,4,6-трибромфенол. Пробирку тщательно закрывают стандартной полиэтиленовой пробкой (14,5 мм), поверхность которой смочена дистиллированной водой, до появления на шлифе пробирки зеркальной поверхности, а затем встряхивают руками на водяной бане при 40 ± 2 °C в течение 4-ех минут, точно соблюдая указанное время и температуру. Затем сразу же после бромирования 5 мкл полученного раствора трибромида фенола вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану.

Приборы, аппаратура, посуда

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб,
ТУ 64-I-862-72

Газовый хроматограф с детектором постоянной скорости реком-
бинации (Цвет-550)

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1,0 м и внут-
ренним диаметром 3 мм.

Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75

Секундомер, ГОСТ 5073-72

Поглотительные приборы с пористой пластинкой №2,1У 25-ППОБ1-75

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25 и 50 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1 и 10 мл

Пробирки стеклянные градуированные на 5 мл со шлифом 14,5 мм
со стандартными полиэтиленовыми пробками

Линейка измерительная, ГОСТ 427-75

Баня водяная, ГОСТ 64-I-2850-76

Реактивы, растворы и материалы

Фенол, ГОСТ 6417-72, чда, свежеперегнанный

Этиловый спирт, ГОСТ 5962-67; ректификат

Бром, ГОСТ 4109-79, чда, 5%-ный раствор в этиловом спирте

Натрий хлористый, ГОСТ 4233-77, чда

Лед (из морозильной камеры холодильника)

ХроматонМ-АМ (0,20-0,25 мм) с 5% неопентилгликольянтарата

Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором

Исходный стандартный раствор фенола с концентрацией 0,5 мг/мл
готовят растворением точной навески свежеперегнанного фенола в 25 мл
в мерной колбе на 50 мл, содержащей 10 - 15 мл этилового спирта
с последующим доведением объема раствора тем же спиртом.

Рабочие стандартные растворы фенола с концентрациями 0,01 -
0,02 - 0,05 - 0,07 - 0,09 мкг/мл готовят соответствующим разбав-
лением исходного стандартного раствора этиловым спиртом.

Исходный и рабочие стандартные растворы фенола устойчивы при
хранении в холодильнике в течение одной недели.

Количественное определение фенола проводят путем сравнения высот пиков полученной пробы и стандартных растворов фенола определенных концентраций. Для этой цели по 1 мл рабочих стандартных растворов фенола в этиловом спирте в диапазоне концентраций 0,003-0,1 мкг/мл бромруют по вышеуказанной методике индивидуально каждый и тотчас проводят измерение их концентраций аналогично исследуемым пробам.

Повторный ГЖХ-анализ пробромированных проб не рекомендуется. В случае необходимости повторной ввода пробы или стандарта фенола рекомендуется повторное их бромирование со строгим соблюдением времени бромирования и их введения в испаритель хроматографа.

Концентрацию фенола в атмосферном воздухе (С) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot h_2 \cdot V_2}{V_1 \cdot h_1 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

A - количество фенола в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;

h_1 - высота пика трибромфенола, полученного при хроматографировании стандартного раствора фенола, мм;

h_2 - высота пика трибромфенола, полученного при хроматографировании пробы воздуха, мм;

V_1 - объем пробы поглотительного раствора, вводимой в хроматограф, мл;

V_2 - общий объем пробы поглотительного раствора, мл;

V_{20} - объем воздуха, отобраный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Техника безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с летучими ядовитыми веществами, легковоспламеняющимися жидкостями и сжатыми газами.

Автор: ст.н.сотр. БелИСГИ, к.х.н. Новицкий В.Ф.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Главного Государственного
санитарного врача Республики
Беларусь

В.Г. Жуковский

30 марта 1992 г.



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФЕНОЛА
В СТОЧНЫХ ВОДАХ Ц Б П

1. Краткая характеристика препарата

Молекулярная формула C_6H_5OH Молекулярная масса 94,11

Фенол (карболовая кислота, оксибензол) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество со специфическим запахом. Кристаллы фенола под действием кислорода воздуха окрашиваются в розовый цвет, обусловленный растворением в нем продукта окисления - хинона. Температура плавления $42,3^{\circ}C$, температура кипения $181,75^{\circ}C$, плотность 1,0576 ($20^{\circ}C$), коэффициент рефракции - 1,5426 ($41^{\circ}C$). Фенол хорошо растворим в спирте, эфире, ацетоне, хлороформе, четыреххлористом углероде и других органических растворителях. В 100 мл воды растворяется 6,7 г фенола при $16^{\circ}C$.

1.2. Токсикологическая характеристика

Фенол - сильный нервный яд. Отравление человека фенолом происходит при вдыхании его паров и аэрозоля, образующегося при конденсации насыщенных паров, а также при попадании его в желудочно-кишечный тракт вместе с водой и пищей или при всасывании через кожу. Хорошая растворимость фенола в воде и его высокое содержание в сточных водах предприятий химической, лесохимической, фармацевтической и ряда других отраслей промышленности указывают на возможность загрязнения воды водоемов. В этой связи установлена предельно-допустимая концентрация (ПДК) фенола в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования равная 0,001 мг/л, которая численно равна ПДК фенола в воде водоемов, используемых для рыбохозяйственных целей.

2. Назначение и характеристика метода

2.1. Назначение метода

Метод предназначен для определения концентрации фенола в сточных водах целлюлозно-бумажных предприятий.

2.2. Принцип метода

Метод основан на предварительном экстракционном концентрировании фенола из сточной воды и последующем использовании газо-жидкостной хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора.

2.3. Метрологическая характеристика метода

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме - 2 нг (0,002 мкг).

Нижний предел обнаружения в сточной воде 0,001 мг/л.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,001 до 0,1 мг/л.

В таблице I приведены средние значения точности определений, стандартное отклонение и доверительный интервал для различных концентраций модельных растворов, приготовленных на CCl_4 .

2.4. Избирательность метода

Определению не мешают другие мономерные фенолы, имеющие близкое химическое строение к оксибензолу.

3. Средства измерения, реактивы, материалы и растворы

3.1. Средства измерения (приборы, аппаратура)

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором марки "Цвет-550", ТУ 1.500.150.

Система газоснабжения типа СГС-2, являющаяся переносным автономным источником питания электролитическим водородом ионизационно-пламенных детекторов хроматографов, ТУ 6-091-1.550.044-72

Установка компрессорная УК-40-ГМ, предназначенная для получения сжатого воздуха и питания им ионизационно-пламенных детекторов хроматографов, ТУ 64-1-2985-78

Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917-74

Микрокомпрессор электрический "Скаляр", предназначенный для концентрирования растворов (в отсутствие ротационного испарителя ИР-ИМ), ТУ 76-539-630-77

Весы лабораторные аналитические, ГОСТ 24184-80

Микрошприц вместимостью 10 мкл, МШ-10, ТУ 2-833-106

Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1,0 м и внутренним диаметром 3,0 мм

Баня водяная, ГОСТ 64-1-2850-76

Линейка и лупа измерительные, ГОСТ 8309-57

3.2. Посуда

Установка для перегонки фенола

Воронка делительная, вместимостью 2000 мл, ГОСТ 8613-75

Цилиндры мерные на 1000, 250 и 50 мл, ГОСТ 1770-74

Пипетки, вместимостью 1,0 мл, ГОСТ 20292-74

Микропипетка вместимостью 0,1 и 0,2 мл, ГОСТ 1770-74

Пробирка вместимостью 5 мл, ГОСТ 1770-74

Колбы мерные вместимостью 25 и 50 мл, ГОСТ 1770-74

Колбы конические на 250 и 1000 мл, ГОСТ 10394-72

3.3. Материалы , реактивы

Бумага индикаторная универсальная, ТУ 6-09-1181-76

Азот газообразный, повышенной чистоты, ГОСТ 9293-74 в баллоне с редуктором

Водород технический, ГОСТ 3022-70 (при отсутствии системы газоснабжения СГС-2)

Воздух, ГОСТ 3022-70 (при отсутствии установки компрессорной УК-40ГМ)

Хроматон *N*-AW-ДМСБ (0,16-0,20 : г) с 15% Апиэзона λ

Натрий углекислый, ГОСТ 4201-79

Натрий сернокислый, безводный, ч, ГОСТ 4166-81

Фенол, чда, ГОСТ 6417-72, свежеперегнанный

Эфир диэтиловый ГОСТ 3262-79

Углерод четыреххлористый, ТУ 6-09-3219-75

Фосфорная кислота (орто), хч, ГОСТ 6552-80

Натр едкий, чда, ГОСТ 4328-77

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЖХ-МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ФЕНОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ Ц В П

Анализируемый объект	Заданная концентрация фенола (мг/мл)	Число параллельных определений	Среднее значение определения, \bar{C} , (%)	Доверительный интервал среднего в % при $\alpha = 0,95$	Стандартное отклонение в %	Относительная ошибка в %
Вода	0,001	5	61,5	$61,5 \pm 7,12$	0,21	7,12
Вода	0,01	5	76,7	$76,7 \pm 6,75$	2,42	6,75
Вода	0,1	5	82,4	$82,4 \pm 4,23$	11,90	4,23

3.4. Растворы

0,2*N* раствор гидроокиси натрия

10%-ный раствор орто-фосфорной кислоты

Приготовление градуировочных растворов

Основной стандартный раствор фенола в четыреххлористом углероде готовят, взвешивая на аналитических весах 10-12 мг свежеперегнанного фенола в колбе на 25 мл, содержащей 8-10 мл CCl_4 , а затем разбавляют тем же растворителем до метки. По разности взвешивания определяют количество растворенного фенола и рассчитывают концентрацию его в 1 мл.

Серию более разбавленных градуировочных стандартных растворов фенола с концентрациями 0,001; 0,003; 0,005; 0,008; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075 и 1 мг/мл готовят путем разбавления основного стандартного раствора фенола четыреххлористым углеродом. Аналогичным образом готовят стандартные растворы на воде.

Приготовленные растворы фенола устойчивы в течение месяца при их хранении в морозильной камере холодильника (для CCl_4) и в холодильной камере для водных растворов фенола.

4. Подготовка к определению

4.1. Подготовка колонки и хроматографа

В случае отсутствия в наличии готовой набивки для хроматографической колонки нанесение неподвижной фазы алиезона "L" на твердый носитель хроматон *N*-AW -ДМС ζ , а также набивку колонки насадкой и апрессовку проводят с соответствием с соответствующей инструкцией.

Затем колонку, подготовленную в полном соответствии с инструкцией, присоединяют к детектору, устанавливают рабочие параметры ГЖХ-анализа ($T_{\text{кол.}} = 110^\circ\text{C}$, $T_{\text{дет.}} = 120^\circ\text{C}$, $T_{\text{исп.}} = 200^\circ\text{C}$; расход газа-носителя (азота повышенной чистоты) 30 мл/мин, расход водорода 30 мл/мин, расход воздуха 300 мл/мин; скорость диаграммной ленты самописца - 600 мм/час) и выводят прибор на режим его готовности к анализу.

4.2. Отбор проб сточной воды

Отбор проб сточной воды проводят в стеклянные или полиэтиленовые емкости объемом не менее 3000мл.

Отобранную пробу допустимо хранить не более пяти суток.

5. Проведение анализа

5.1. Экстракция и очистка экстракта

Для выделения фенола и его гомологов из сточных вод, а также для снижения нижних границ определяемых содержаний используется метод экстракционного концентрирования, схема которого с указанием очередности проводимых операций приведена на рис. 1.

Подготовку пробы сточной воды к анализу проводят следующим образом. Из отобранной пробы сточной воды помещают 1 л её в делительную воронку вместимостью 2000 мл и подкисляют 10%-ным раствором орто-фосфорной кислоты до pH 1,5-2,0. На эту операцию обычно расходуется от 8 до 10 мл раствора H_3PO_4 .

Для выделения всех эфирорастворимых веществ, содержащихся в подкисленной сточной воде, последнюю четырежды экстрагируют диэтиловым эфиром, беря для этого первую порцию эфира в 200 мл, а три последующие порции по 100 мл. С целью отделения эфирорастворимых нейтральных веществ от веществ кислого характера полученную ранее объединенную эфирную вытяжку четырежды обрабатывают 0,2 N раствором гидроксида натрия, беря для этого каждый раз по 100 мл раствора щелочи. Оставшийся эфирный раствор нейтральных веществ дважды промывают дистиллированной водой, беря её каждый раз по 100 мл, а полученные промывные воды добавляют к объединенной щелочной водной вытяжке, в которой кислоты и фенолы находятся в виде их натриевых солей. Для выделения веществ кислого характера в свободном виде, полученную щелочную вытяжку подкисляют 10%-ным раствором орто-фосфорной кислоты до pH 1,5-2,0, на что расходуется около 70 мл раствора H_3PO_4 .

Подкисленный раствор вновь четырежды экстрагируют эфиром, взяв его для первой вытяжки 100 мл, а на три оставшиеся вытяжки по 50 мл на каждую.

Полученный таким образом объединенный эфирный раствор фенолов и кислот промывают два раза дистиллированной водой, беря по 10 мл её на одну вытяжку.

Для окончательного разделения фенолов от кислот промытый эфирный раствор обрабатывают насыщенным раствором углекислого натрия четыре раза порциями по 50 мл каждая. При этой операции фенолы, как более слабые кислотные соединения, не образуют с содой фенолятов натрия и остаются в верхнем эфирном слое, в то время как кислоты, реагируя с раствором соды, образуют соответствующие им натриевые соли, которые переходят в нижний водный слой.

После отделения эфирный раствор фенолов дважды промывают дистиллятом (по 10 мл каждая) и высушивают от воды в конической колбе вместимостью 300 мл, добавив к нему необходимое количество безводного сульфата натрия.

Затем с помощью ротационного испарителя (или при отсутствии последнего с помощью микрокомпрессора "Скаляр" под тягой) в мерной пробирке (или круглодонной колбочке) порциями полностью удаляется эфир, а оставшийся сухой остаток количественно растворяют в 1 мл четыреххлористого углерода или в 1 мл воды.

5.2. Проведение газохроматографического анализа

1-2 мкл полученной пробы вводят при помощи микрошприца в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. ГЖХ-анализ пробы повторяют 3-5 раз.

Для построения градуировочной кривой в этих же условиях хроматографирования записывают по 5 раз хроматограммы свежеприготовленных градуировочных стандартных растворов фенола.

5.3. Обработка результатов анализа

После хроматографирования измеряют параметры пиков фенола и на основании полученных данных строят градуировочную кривую, выражающую зависимость площади пика от количества введенного фенола.

Идентификацию пика фенола в пробе сточной воды проводят по времени удерживания его стандартного раствора, а количественное определение - методом абсолютной калибровки по площадям пика. Для этого на хроматограмме измеряют площадь пика фенола и по градуировочной зависимости определяют его массу в пробе (мкг), а затем рассчитывают и концентрацию (X) в мг/л по формуле:

$$X = \frac{a}{V} \quad , \text{ где}$$

a - содержание фенола в пробе, вычисленное по градуировочному графику, мкг;

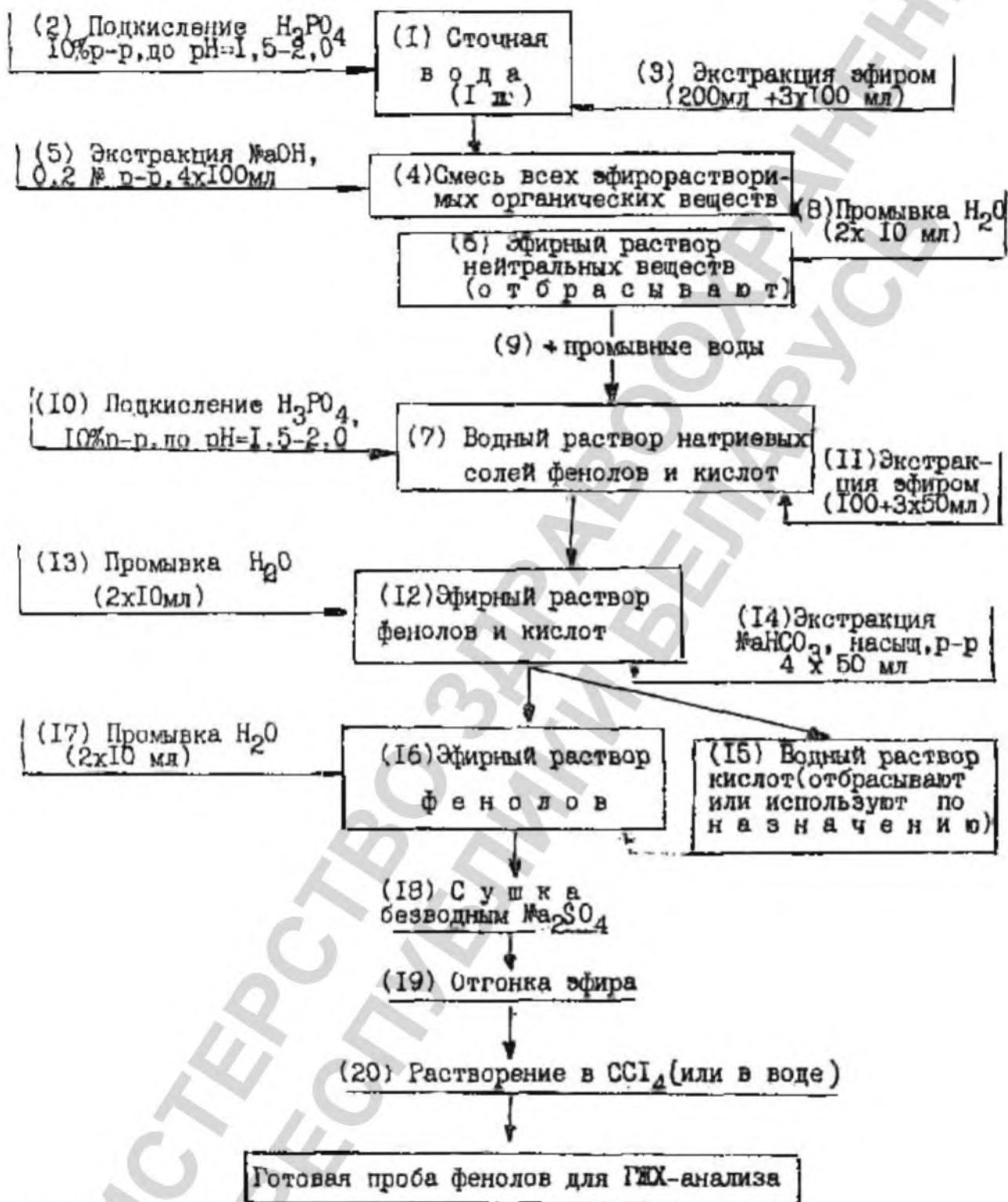
V - объем сточной воды, взятой для анализа, мл;

X - концентрация фенола в пробе, мг/л

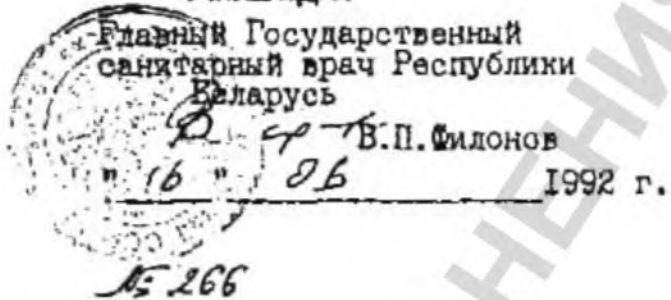
Разработчик: Новицкий В.Ф., к.х.н., БелНИСГИ, г. Минск

СХЕМА ЭКСТРАКЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
ФЕНОЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ЦБП

Рис. 1.



УТВЕРЖДАЮ



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

CH_2O

М.м. 30,03

Формальдегид - газ, $T_{\text{кип.}} 21^\circ\text{C}$, растворим в воде, этаноле, эфире.

Раздражающий газ, вызывает дегенеративные процессы в паренхиматозных органах, sensibilizует кожу. Есть указания о сильном действии на центральную нервную систему, особенно на зрительные бугры.

Максимально разовая ПДК формальдегида в атмосферном воздухе составляет $0,035 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная - $0,003 \text{ мг/м}^3$.

Принцип и характеристика метода

Метод основан на превращении формальдегида в 2,4-динитрофенилгидразон, экстракции полученного производного толуолом и анализе экстракта на приборе с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) или детектором по электронному захвату (ДЭЗ).

Нижний предел измерения составляет $4 \cdot 10^{-5} \text{ мкг}$ формальдегида в анализируемом объеме пробы (2 мкл).

Диапазон измеряемых концентраций составляет $0,01-0,25 \text{ мг/м}^3$ при отборе 6,0 л воздуха и использовании для анализа 1 мл поглотительного раствора.

Определению не мешают летучие углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны.

Суммарная погрешность измерения формальдегида в воздухе не превышает $\pm 20\%$.

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы воздуха, не превышает 1 часа.

Аппаратура, посуда

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб,
ТУ 64-I-862#72

Газовый хроматограф с ДПР или ДЭЗ

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм

Микроприц МШ-10М, ГОСТ 8043-75

Секундомер, ГОСТ 5073-72

Поглотительные приборы Зайцева

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50 и 100 мл

Колбы конические плоскодонные с притрифованными пробками,
ТУ 38-10554-76 вместимостью 250 мл

Пробирки с притрифованными пробками, ГОСТ 10615-76, вместимостью 5, 10 мл

Бюретка, ГОСТ 20292-74, вместимостью 25 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,5 и 10 мл

Испаритель ротационный ИР-1М

Аппарат для встряхивания жидкости

Реактивы и растворы

Формалин, ГОСТ 1625-75, 40%-ный раствор

2,4-динитрофенилгидразин, ТУ 6-09-2394-77, ч, 0,02%-ный раствор в 2 н растворе соляной кислоты

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, хч, 10%-ный (по объему) и 2 н растворы

Йод, чда, 0,1 н раствор, готовят из фиксанала, ТУ 6-09-2540-87

Натрия тиосульфат, чда, 0,1 н раствор, готовят из фиксанала,
ТУ 6-09-2540-87

Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77, хч, 20%-ный раствор

Крахмал растворимый (амилодекстрин), ГОСТ 10163-76, ч, 0,5 или 1,0%-ный раствор, готовят в день анализа

Силиконовый каучук СКТФВ-803 или Е-301 для хроматографии

Хроматон N-AW (0,2-0,25 мм)

Толуол, ГОСТ 5789-78, чда

Гексан, ТУ 6-09-3376-78, ч

Азот, ГОСТ 9293-74, осч, в баллоне с редуктором

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Основной стандартный раствор формальдегида с концентрацией 1% готовят из 40%-ного раствора формалина. В 1%-ном растворе титрованием определяют точное содержание формальдегида.

В колбу вместимостью 250 мл наливают 1 мл 1%-ного раствора формалина, добавляют 10-15 мл воды, 10 мл 0,1н раствора йода и по каплям 20%-ный раствор едкого натра до получения устойчивой светло-желтой окраски, закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 минут. Затем подкисляют 8 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, оставляют на 10 минут в темноте и титруют 0,1н раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет бледно-желтым, прибавляют несколько капель 0,5-1,0%-ного раствора крахмала и дотитровывают раствор до исчезновения синей окраски. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемого на титрование 10 мл 0,1н раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование, и избытком йода, не вошедшим в реакцию с формальдегидом, устанавливают количество йода, израсходованное на окисление формальдегида. 1 мл 0,1н раствора йода соответствует 1,5 мг формальдегида.

Рабочие стандартные растворы № 1 с содержанием формальдегида 100 мкг/мл, № 2 с содержанием 1,0 мкг/мл и № 3 с содержанием формальдегида 0,1 мкг/мл готовят в день анализа соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой.

Для получения серии градуировочных растворов в 8 пробирок с пришлифованными пробками вводят 0; 0,2; 0,5; 1,0 мл стандартного раствора формальдегида № 3, далее 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл стандартного раствора формальдегида № 2. Объем раствора доводят до 1-3 мл дистиллированной водой. Получают серию градуировочных растворов с содержанием 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг формальдегида, обрабатываемую аналогично пробам.

Отбор проб

Воздух с объемным расходом 0,3 л/мин аспирируют через поглотительный прибор Зайцева, заполненный 3 мл дистиллированной воды, в течение 20 минут. Время отбора проб может быть увеличено до 30 минут. В теплый период года поглотительные приборы охлаждают смесью лед+вода. Отобранные пробы воздуха хранятся при комнатной температуре не более 2-х часов.

Подготовка к измерению

Взвешивают 6 г хроматона *N*-AW (0,20-0,25 мм). 0,3 г силиконового каучука СКТФВ-803 или Е-301 растворяют в таком количестве гексана, чтобы объем жидкости был больше объема носителя. К хроматону в круглодонной колбе прибавляют растворенный в гексане каучук. стакан ополаскивают гексаном и жидкость переносят в колбу. Смесь оставляют на 1-3 часа при периодическом перемешивании. По истечении указанного времени гексан удаляют на ротационном испарителе или водяной бане при перемешивании смеси.

Стеклянную колонку (100 x 0,3 см) заполняют под вакуумом хроматоном *N*-AW (0,2-0,25 мм) с 5% СКТФВ-803 или Е-301. Колонку кондиционируют при постепенном повышении температуры (1 град/мин) до 220 °С. Затем при 220 °С в течение 10 часов в токе азота.

Монтаж, наладку и выведение хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

После продувки колонку подсоединяют к детектору хроматографа. Условия хроматографирования:

температура колонки	190 °С
температура испарителя	250 °С
температура детектора	200 °С
скорость потока газа-носителя, азота	120 мл/мин
скорость диаграммной ленты	600 мм/час
объем вводимой пробы	2-5 мкл
время удерживания 2,4-динитро-фенилгидразона формальдегида	1,5 мин

Проведение измерения

1-3 мл поглотительного раствора с отобранной пробой воздуха переносят в пробирку с шлифованной пробкой, прибавляют 1 мл 0,02%-ного раствора 2,4-ДНФГ в 2N растворе соляной кислоты и 1 мл толуола. Пробирки интенсивно встряхивают в течение 30 минут на электровстряхивателе или вручную. После разделения водной и органической фаз 2-5 мкл толуольного экстракта вводят в хроматографическую колонку не менее 3-х раз. Идентификацию пика формальдегида проводят по времени удерживания. Приготовленная серия стандартных растворов с содержанием формальдегида 0-0,5 мкг обрабатывается аналогично пробам. Органические экстракты анализируются.

После измерения высот пиков строится градуировочный график, выражающий зависимость высоты пика от содержания формальдегида в пробе.

Расчет концентрации

Концентрацию формальдегида в воздухе (С) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{V_1 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

- a - содержание формальдегида в объеме поглотительного раствора, взятом для анализа (находится по градуировочному графику), мкг;
 V - общий объем поглотительного раствора, мл;
 V_1 - объем поглотительного раствора, взятый для анализа, мл;
 V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Авторы: ст.н.сотр. БелНИСГИ Кремко Л.М. и Перцовский А.Л.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В.Н. Филонов

1992 г.

Регистрационный номер 25

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДЕ, ВОДНЫХ
ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МОДЕЛЬНЫХ
СРЕДАХ, ИМИТИРУЮЩИХ ПИЩЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

УЧРЕЖДЕНИЕ РАЗРАБОТЧИК: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: ст.н.сотр.БелНИСГИ Перцовский А.Л., Кремко Л.М.

Пределно допустимая концентрация формальдегида в воде хозяйственно-питьевого назначения - 0,5 мг/л, допустимое количество миграции (ДМК) из полимерных материалов в водные вытяжки и модельные среды, имитирующие пищевые продукты - 0,1 мг/л.

Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде, экстракции образовавшегося 2,4-динитрофенилгидразона (2,4-ДНФГ-гидразона) формальдегида толуолом и хроматографировании толуольного экстракта на приборе с детектором по электронному захвату (ДЭЗ) или детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР). Чувствительность метода 0,02 мг/л. Погрешность определения составляет $\pm 10\%$. Диапазон определяемых без разбавления пробы концентраций формальдегида от 0,02 до 0,5 мкг/мл.

Определение формальдегида не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, фенол и др.

I. Методы отбора проб

Пробы воды отбирают по ГОСТ 24481-80 и ГОСТ 18963-73.

Объем пробы воды для определения содержания формальдегида должен быть не менее 20 мл.

Пробы воды, предназначенные для определения содержания формальдегида, отбирают в стеклянные бутылки, не консервируют.

Вытяжки из полимерных материалов готовят в соответствии с "Инструкцией по санитарно-химическому исследованию изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами № 880-71" М., 1972.

2. Аппаратура; материалы, реактивы

Хроматограф с детектором по электронному захвату или постоянной скорости рекомбинации
Колонка стеклянная (100 x 0,4 см)
Пробирки с пришлифованной пробкой на 5 мл, ГОСТ 10515-75
Пипетки, вместимостью 1, 5, 10 мл, ГОСТ 20292-74
Бюретка, ГОСТ 20292-74
Колбы мерные, вместимостью 50 и 100 мл, ГОСТ 1770-74
Колбы конические плоскодонные с пришлифованной пробкой на 250 мл, ТУ 38-10554-76
Микрошприц МШ-10, ТУ 2.833-106
Линейка измерительная
Испаритель ротационный
Формалин, ГОСТ 1625-75
Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118-77
2,4-динитрофенилгидразин (2,4-ДНФГ), хч, ТУ 6-09-2394-77
Йод, стандарт-титр 0,1 н, ТУ 6-09-2540-87
Натрия тиосульфат, стандарт-титр 0,1 н, ТУ 6-09-2540-87
Натрия гидроксид, хч, ГОСТ 4328-77
Крахмал растворимый (амилодекстрин), ч, ГОСТ 10163-76
Силиконовый каучук СКТФВ-803 или Е-301 для хроматографии
Хроматон А-АВ (0,2-0,25 мм)
Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78
Толуол, чда, ГОСТ 5789-78
Азот осч, МРТУ 6.027.376-65 в баллоне с редуктором
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

3. Подготовка к анализу

3.1. Приготовление основного стандартного раствора формальдегида

Основной стандартный раствор готовят из 1%-ного раствора формальдегида, полученного путем разбавления 40%-ного раствора формалина. В 1%-ном растворе формалина титрованием определяют

точное содержание формальдегида.

В колбу вместимостью 200 мл наливают 1 мл 1%-ного раствора формалина, добавляют 10-15 мл воды, 10 мл 0,1 н раствора йода и по каплям 20%-ный раствор едкого натра до получения устойчивой светло-желтой окраски, закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 минут. Затем подкисляют 5 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты, оставляют на 10 минут в темноте и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет бледно-желтым, прибавляют несколько капель 0,5%-ного раствора крахмала. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемого на титрование 10 мл 0,1 н раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование, и избытком йода, не вошедшим в реакцию с формальдегидом, устанавливают количество йода, израсходованного на окисление формальдегида; 1 мл 0,1 н раствора йода соответствует 1,5 мкг формальдегида.

3.2. Приготовление рабочих стандартных растворов формальдегида

а) Стандартный раствор № 1, содержащий 100 мкг/мл формальдегида, готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора дистиллированной водой.

Основной стандартный раствор и стандартный раствор № 1 хранят в склянках с притертой пробкой из темного стекла при температуре +3-5 °С. Время хранения основного стандартного раствора - 6 месяцев, стандартного раствора № 1 - 7 суток.

б) Стандартный раствор № 2, содержащий 1 мкг/мл формальдегида, готовят в день анализа разбавлением раствора № 1 в 100 раз дистиллированной водой.

в) Стандартный раствор № 3, содержащий 0,1 мкг/мл формальдегида, готовят в день анализа разбавлением раствора № 2 в 10 раз дистиллированной водой.

3.3. Приготовление раствора крахмала в воде

0,5 г крахмала (амилодекстрин) растворяют при кипячении в 100 мл дистиллированной воды. При необходимости раствор фильтруют. Раствор готовят в день употребления.

3.4. Приготовление 10%(по объему) раствора соляной кислоты

100 мл 36%-ной соляной кислоты разбавляют водой до 360 мл.

3.5. Приготовление 2 н соляной кислоты

170,6 мл 36% ($d = 1,18$) соляной кислоты разбавляют до 1 л дистиллированной водой.

3.6. Приготовление 0,1 н раствора йода

Готовят из фиксанала.

3.7. Приготовление 0,1 н раствора тиосульфата

Готовят из фиксанала.

3.8. Приготовление 20%-ного раствора едкого натра

20 г едкого натра растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

3.9. Приготовление 0,02%-ного раствора 2,4-ДНФГ в соляной кислоте

0,02 г 2,4-ДНФГ растворяют в 100 мл 2 н HCl при интенсивном перемешивании.

3.10. Приготовление насадки для колонки

Взвешивают 6 г хроматона *N-AW* (0,2-0,25 мм) и 0,3 г силиконового каучука СКТФВ-803 или Е-301. Взвешенный СКТФВ-803 (Е-301) растворяют в таком количестве гексана, чтобы объем жидкости был больше объема хроматона. К хроматону *N-AW* в круглодонной колбе прибавляют растворенный в гексане СКТФВ-803 (Е-301). Стакан ополаскивают гексаном и жидкость тоже переносят в колбу. Смесь оставляют на 3 часа при периодическом перемешивании. По истечении указанного времени гексан удаляют на ротационном испарителе.

3.11. Приготовление колонки

Стеклянную колонку (100 x 0,4 мм) заполняют под вакуумом хроматомом *N-AW* с 5% СКТФВ-803 (Е-301), кондиционируют при 200°C в течение 20 часов в токе азота.

4. Условия анализа

Колонка стеклянная хроматографическая (100 x 0,4 см)

Насадка. хроматон *N-AW* с 5% СКТФВ-803 или Е-301

Температура колонки	190 °С
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора	200 °С
Скорость потока газа-носителя	90-120 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	600 мм/час
Объем вводимой пробы	2 мкл

Количественный анализ проводят методом абсолютной калибровки по высотам пиков.

5. Проведение анализа

5.1. К 1 мл исследуемой воды, водной вытяжки из полимерного материала или модельной среды в пробирке вместимостью 5 мл с пришлифованной пробкой прибавляют 1 мл 0,02% раствора 2,4-ДНФГ в 2 и соляной кислоте и 1 мл толуола. Смесь интенсивно встряхивают в течение 0,5 часа на электровстряхивателе или вручную.

После разделения слоев 2 мкл толуольного слоя через водоуплотняющуюся мембрану вводят в испаритель хроматографа.

5.2. Приготовление шкалы стандартных растворов

Для построения градуировочного графика используют стандартные растворы № 3 и № 2, из которых в пробирках на 5 мл с пришлифованной пробкой готовят шкалу стандартов с концентрацией 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг/мл формальдегида. Растворы обрабатывают аналогично пробам. В качестве контрольного раствора во всех случаях используют дистиллированную воду, 1 мл которой обрабатывают аналогично пробам.

5.3. Построение градуировочного графика

2 мкл каждого градуировочного раствора вводят в испаритель хроматографа не менее 3-х раз. Проводят хроматографирование. На основании полученных данных строят графическую зависимость высоты пика (после вычета контроля) от содержания формальдегида в пробе (мкг)

Градуировочный график линеен при содержании формальдегида от 0,02 до 0,5 мкг в анализируемом объеме раствора.

5.4. Расчет результатов анализа

Концентрацию формальдегида в исследуемой воде, водной вытяжке или модельной среде (X) в мкг/мл (мг/л) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a}{V}, \quad \text{где}$$

a - содержание формальдегида в анализируемом объеме раствора, найденное по градуировочному графику, мкг;

V - объем исследуемого раствора, взятый для анализа, мл.

Методика апробирована при определении формальдегида в водопроводной и речной воде, водных вытяжках из полимерных материалов и модельных средах, имитирующих пищевые продукты.

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В.П.Филонов

1993 г.

Регистрационный номер 74

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА В КРОВИ И МОЧЕ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Кремко Н.М.

CH_2O

М.м. 30

Формальдегид – бесцветный газ, $T_{пл.} -92^\circ\text{C}$, $T_{кип.} -21^\circ\text{C}$, хорошо растворим в воде, этаноле, вфире, ацетоне и др. растворителях. 40%-ный раствор формальдегида в воде носит название формалина.

I. Принцип определения и основные характеристики методики

Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) в кислой среде, экстракции образовавшегося 2,4-динитрофенилгидразона толуолом и газохроматографическом анализе толуольного экстракта на приборе с детектором по захвату электронов (ДЭЗ) или с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР).

Метод селективен. Определению формальдегида не мешают спирты, углеводороды, другие альдегиды, кетоны, фенол, белки, жиры, углеводы и др.

Погрешность определения не превышает $\pm 10\%$.

Время, необходимое для проведения анализа серии из 10 проб, не превышает 1 часа.

Для анализа используют 0,2 мл образца крови или мочи, которые разбавляют дистиллированной водой до 1 мл непосредственно в пробирке для анализа.

2. Оборудование

Хроматограф с детектором по захвату электронов или постоянной скорости рекомбинации.

Колонка стеклянная (100 x 0,3 см)

Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75, вместимостью 10 мкл

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76

Аппарат для встряхивания жидкости

Центрифуга

Линейка измерительная, ГОСТ 427-75

3. Реактивы и газы

Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118-77, 10% (по объему) раствор и 2 н раствор

2,4-динитрофенилгидразин, ТУ 6-09-2394-77, 0,02%-ный раствор в 2 н соляной кислоте

Формалин, ГОСТ 1625-75

Йод, стандарт-титр, 0,1 н, ТУ 6-09-2540-87

Натрия тиосульфат, стандарт-титр, 0,1 н, ТУ 6-09-2540-87

Натрия гидроксид, хч, ГОСТ 4328-77, 10%-ный раствор

Крахмал растворимый (амилодекстрин), ч, ГОСТ 10163-76, 0,5% р-р

Хроматон N-AW (0,2 - 0,25 мм) (ЧСФР)

Гексан, чда, ТУ 6-09-3376-78

Толуол, чда, ГОСТ 5789-78

Азот, осч, МРТУ 6.027.376-65 в баллоне с редуктором

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

4. Химическая посуда

Пробирки на 5 мл с припаянной пробкой, ГОСТ 10515-75

Липетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 5, 10 мл

Бюретка, ГОСТ 20292-74

Колбы мерные на 25 мл, ГОСТ 1770-74

5. Проведение определения

5.1. Отбор проб, условия и сроки хранения

Отбор проб крови производится непосредственно в пробирки для анализа в случае отбора образца в объеме, необходимом для анализа, или в другую стеклянную посуду (в случае отбора больших объемов) с предварительно внесенным антикоагулянтом (гепарин из расчета 25 ед. на 1 мл крови). Отбор проб мочи производится в стеклянную посуду. Пробы могут храниться в закрытом виде в холодильнике не более 1 недели.

5.2. Анализ проб

По 0,2 мл образца крови или мочи в пробирке с пришлифованной пробкой разбавляют дистиллированной водой до 1 мл, добавляют 1 мл 0,02% раствора 2,4-ДНФГ в 2 н соляной кислоте и 1 мл толуола. Смесь интенсивно встряхивают в течение 0,5 часа на электро-встряхивателе или периодически в течение 1 часа вручную, центрифугируют в течение 5 минут при 2000 об/мин. 2 мкл толуольного слоя через самоуплотняющуюся мембрану вводят в испаритель хроматографа. В качестве контрольной пробы служит 1 мл дистиллированной воды, обработанный аналогично пробам. Для количественного анализа используют метод абсолютной калибровки по высотам пиков. Высоту пика контрольной пробы вычитают из высоты пика анализируемого образца.

Хроматограммы образцов крови и мочи, полученные на колонке (100 x 0,3 см), заполненной хроматоном *N*-AW (0,2 - 0,25 мм) с 5% силиконового эластомера СКТФВ-803, при температуре колонки 190 °С, температуре испарителя 250 °С, температуре детектора 250 °С, скорости потока газа-носителя (азот осч) 90 мл/мин, приведены на рис. 1.

5.3. Условия хроматографирования

Колонка	1 м x 3 мм
Насадка	Хроматон <i>N</i> -AW (0,2-0,25 мм) с 5% СКТФВ-803 или Е-301
Температура колонки	190 °С
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора	250 °С

Расход газа-носителя (азот осч)	90-120 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	600 мм/час
Объем вводимой пробы	2 мкл

В этих условиях время удерживания 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида на колонке, заполненной хроматоном *N-AW* (0,2 - 0,25 мм) с 5% СКТФВ-803, составляет 1 мин 15 сек.

5.4. Приготовление насадки для колонки

Взвешивают 6 г хроматона *N-AW* (0,2 - 0,25 мм) и 0,3 г силиконового каучука СКТФВ-803 или Е-301. Взвешенный каучук растворяют в таком количестве гексана, чтобы объем жидкости был больше объема носителя. К хроматону *N-AW* в круглодонной колбе прибавляют растворенный в гексане каучук. Стакан ополаскивают гексаном и жидкость тоже переносят в колбу. Смесь оставляют на 1-3 часа при периодическом перемешивании. По истечении указанного времени гексан удаляют на ротационном испарителе до получения сухого сорбента.

5.5. Приготовление колонки

Стеклянную колонку (100 x 0,3 см) заполняют под вакуумом готовой насадкой и кондиционируют в хроматографе в токе азота при постепенном повышении температуры (1 град/мин) до 200 °С, затем при 200 °С в течение 10 часов в токе азота.

5.6. Построение градуировочной кривой

Для построения градуировочной кривой в пробирки с приплюснутыми пробками вносят по 0,2 мл крови или мочи, прибавляют стандартный раствор формальдегида в воде, доводят объем до 1 мл дистиллированной водой и обрабатывают смесь 1 мл 0,02%-ного раствора 2,4-ДНФГ в 2 н соляной кислоте и 1 мл толуола. После интенсивного встряхивания в течение 0,5 часа на электровстряхивателе или вручную и центрифугирования в течение 5 мин при 2000 об/мин 2 мкл толуольного слоя анализируют хроматографически. На основании полученных данных хроматографического анализа шкалы стандартов строят градуировочный график зависимости высоты пика (за вычетом контроля, в качестве которого применяют 0,2 мл крови или мочи, обработанные аналогично пробам) от содержания формальдегида в растворе.

Таблица I.

Шкала стандартов к построению градуировочных графиков

Компонент	№ п р о б							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Кровь, моча, мл	По 0,2 мл во все пробирки							
Стандартный раствор формальдегида, мл:								
0,1 мкг/мл	-	0,2	0,5	-	-	-	-	-
1,0 мкг/мл	-	-	-	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Еода дистиллированная, мл	0,8	0,6	0,3	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
Содержание формальдегида в пробе, мкг	0,0	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

5.7. Приготовление стандартного раствора формальдегида

Основной стандартный раствор готовят из 1% раствора формалина, полученного путем разбавления 40%-ного раствора. В 1% растворе титрованием определяют точное содержание формальдегида.

В колбу вместимостью 200 мл наливают 1 мл 1%-ного раствора формалина, добавляют 10-15 мл воды, 10 мл 0,1 н раствора йода и по каплям 20%-ный раствор едкого натра до получения устойчивой светло-желтой окраски, закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 минут в темноте и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет бледно-желтым, прибавляют несколько капель 0,5%-ного раствора крахмала. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемое на титрование 10 мл 0,1 н раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование и избытком йода, не вошедшим в реакцию с формальдегидом, устанавливают количество йода, израсходованное на окисление формальдегида. 1 мл 0,1 н раствора йода соответствует 1,5 мкг формальдегида.

5.8. Обработка результатов анализа.

Концентрацию формальдегида крови или мочи в мкг/мл (X) находят по формуле:

$$X = \frac{C}{y} \text{ мкг/мл, где}$$

- C - количество формальдегида, найденное в анализируемом растворе, находится по калибровочному графику (мкг);
У - объем пробы, взятый для анализа, мл.

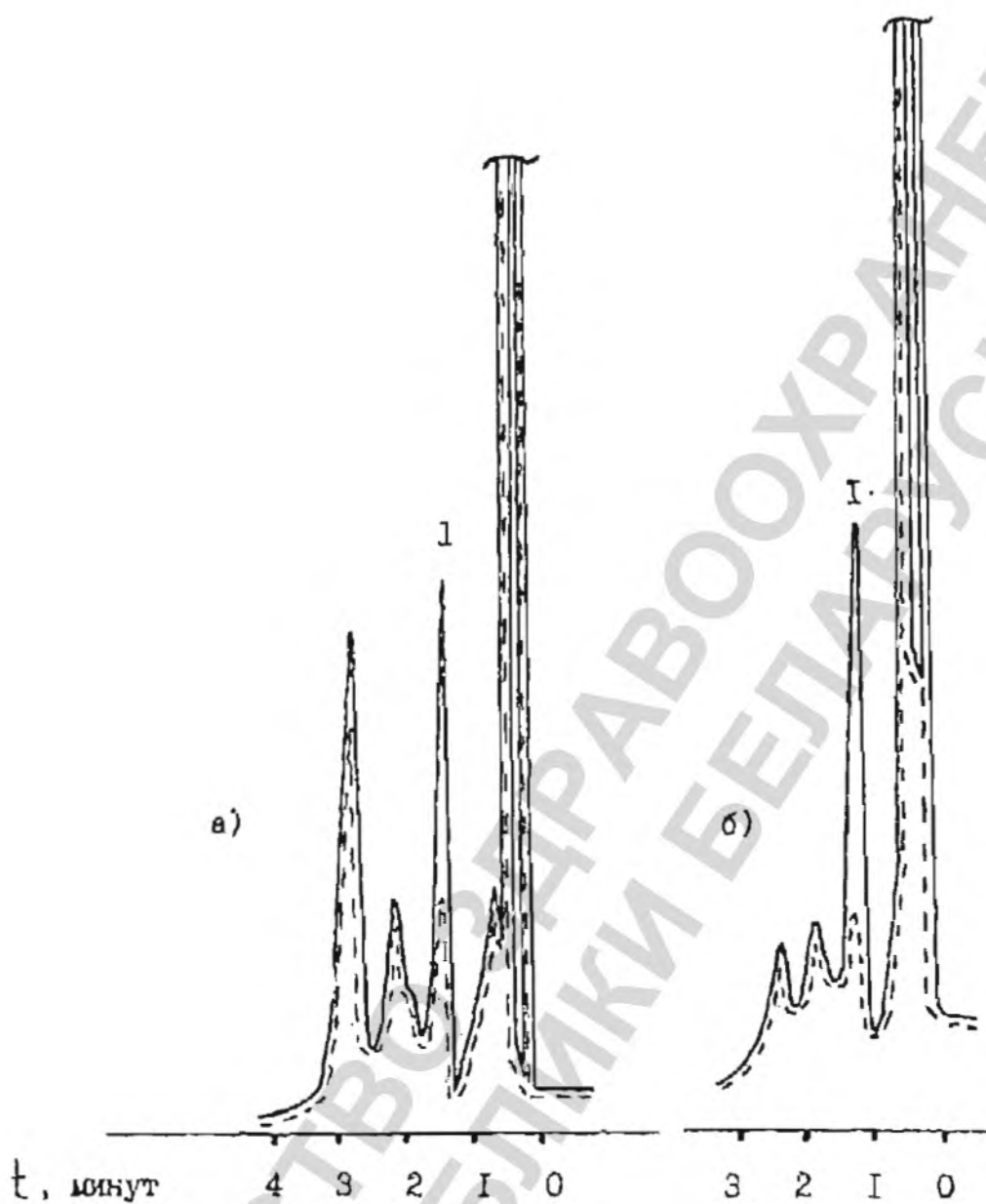


Рис. 1. Характерные хроматограммы, полученные при ГЖХ определения формальдегида в крови (а) и моче (б) (пунктиром показаны хроматограммы контрольных проб).
 Пики: 1 - 2,4-ДНФгидразон формальдегида

УТВЕРЖДАЮ



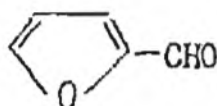
Главный Государственный санитарный врач Республики Беларусь

В.П.Филонов

1992 г.

№ 265

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ФУРФУРОЛА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ



М.м. 96,09

Фурфурол (фурфураль, 2-формилфуран, 2-фурилальдегид, фуран-2-альдегид) - бесцветная жидкость, температура кип. $161,7^{\circ}\text{C}$, растворим в воде, этаноле, эфире, бензоле, хлороформе.

Фурфурол относится к нервным ядам, вызывает судороги и параличи, обладает раздражающим действием.

Максимально разовая и среднесуточная ПДК в атмосферном воздухе составляет $0,05 \text{ мг/м}^3$.

Принцип и характеристика метода

Метод основан на превращении фурфурола в 2,4-динитрофенилгидразон, экстракции полученного производного толуолом и анализе экстракта на приборе с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) или детектором по электронному захвату (ДЭЗ).

Нижний предел измерения составляет $1 \cdot 10^{-3}$ мкг фурфурола в анализируемом объеме пробы (2 мкл).

Диапазон измеряемых концентраций составляет $0,025-0,6 \text{ мг/м}^3$ при отборе $20,0 \text{ л}$ воздуха и использовании для анализа всего объема поглотительного раствора.

Определению не мешают летучие углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны.

Суммарная погрешность измерения фурфурола в воздухе не превышает $\pm 20\%$.

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы воздуха, не превышает 1 часа.

Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб,
ТУ 64-1-862-72

Газовый хроматограф с ДПР или ДЭЗ

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм

Микрошприц МШ-10М, ГОСТ 8043-75

Секундомер, ГОСТ 5073-72

Поглотительные приборы Зайцева

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50 и 100 мл

Колбы конические плоскодонные с пришлифованными пробками,
ТУ 38-10554-76, вместимостью 250 мл

Пробирки с пришлифованными пробками, ГОСТ 10615-75, на 10 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 5 и 10 мл

Испаритель ротационный ИР-1М

Аппарат для встряхивания жидкости

Реактивы и растворы

Фурфурол, ГОСТ 10930-74

2-4-динитрофенилгидразин, ТУ 6-09-2394-77, ч, 0,02%-ный
раствор в 2н растворе соляной кислоты

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, хч, 10% (по объему) и
2н раствор

Силиконовый каучук СКТФВ-803 или Е-301 для хроматографии

Хроматон А-АВ (0,2-0,25 мм)

Толуол, ГОСТ 5789-78, чда

Гексан, ТУ 6-09-3376-78, ч

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором

Для приготовления основного стандартного раствора фурфурола с концентрацией 50 мкг/мл с помощью микрошприца отбирают 4,3 мкл свежеперегнанного фурфурола, переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Стандартный раствор может храниться в холодильнике в течение 2-х месяцев.

Рабочий стандартный раствор № 1 с содержанием 10 мкг/мл фурфурола готовят в день анализа, разбавлением основного стандартного раствора в 5 раз.

Для получения серии градуировочных растворов в 8 пробирок с пришлифованными пробками вводят 0; 0,05; 0,1; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл

стандартного раствора фурфурола № I. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 6 мл. Получают серию градуировочных растворов с содержанием 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг фурфурола, обрабатываемую аналогично пробам.

Отбор проб

Воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют через 2 последовательно соединенных поглотительных прибора Зайцева, заполненных 3 мл дистиллированной воды каждый, в течение 40 минут. Отобранные пробы хранятся при комнатной температуре не более 2-х часов.

Подготовка к измерению

Взвешивают 6 г хроматона *N*-AW (0,2-0,25 мм). 0,3 г силиконового каучука СКТФВ-803 или Е-301 растворяют в таком количестве гексана, чтобы объем жидкости был больше объема носителя. К хроматону в круглодонной колбе прибавляют растворенный в гексане каучук. стакан ополаскивают гексаном и жидкость переносят в колбу. Смесь оставляют на 1-3 часа при периодическом перемешивании. По истечении указанного времени гексан удаляют на ротационном испарителе или водяной бане при перемешивании смеси.

Стеклообразную колонку (100 x 0,3 см) заполняют под вакуумом хроматомом *N*-AW (0,2-0,25 мм) с 5% СКТФВ-803 или Е-301. Колонку кондиционируют при постепенном повышении температуры (1 град/мин) до 220 °С, затем при 220 °С в течение 10 часов в токе азота.

Монтаж, наладку и выведение хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

После продувки колонку подсоединяют к детектору хроматографа.

Условия хроматографирования:

температура колонки	210 °С
температура испарителя	250 °С
температура детектора	220 °С
скорость потока газа-носителя, азота	120 мл/мин
скорость диаграммной ленты	200 мм/час
объем вводимой пробы	2-5 мкл
время удерживания 2,4-динитро-фенилгидразона фурфурола	6 мин

Проведение измерения

Поглотительный раствор из двух последовательно соединенных поглотительных приборов количественно переносят в пробирку с пришлифованной пробкой, прибавляют 1 мл 0,02%-ного раствора 2,4-ДНФГ в 2 н растворе соляной кислоты и 1 мл толуола. Пробирки интенсивно встряхивают в течение 30 минут на электровстряхивателе или вручную. После разделения водной и органической фаз 2-5 мкл толуольного экстракта вводят через самоуплотняющуюся мембрану в испаритель хроматографа не менее 3-х раз. Идентификацию пика 2,4-динитрофенилгидразона фурфурола проводят по времени удерживания.

Приготовленная серия градуировочных растворов с содержанием фурфурола 0-10,0 мкг/мл обрабатывается аналогично пробам. Органические экстракты анализируются. Измеряется высота пиков соответствующих 2,4-динитрофенилгидразону фурфурола. Строится градуировочный график, выражающий зависимость высоты пика от содержания фурфурола в пробе.

Расчет концентрации

Концентрацию фурфурола в воздухе (С) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{\alpha \cdot V}{V_1 \cdot V_{20}}, \quad \text{где}$$

- α - содержание фурфурола в анализируемом объеме поглотительного раствора, найденное по градуировочному графику, мкг;
 V - общий объем поглотительного раствора, мл;
 V_1 - объем поглотительного раствора, взятый для анализа, мл;
 V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.
-

Авторы: ст.н.сотр. БелНИСГИ Кремко Л.И. и Перцовский А.Л.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Главного Государственного
санитарного врача Республики
Беларусь

В.Г. Жуковский

_____ марта 1992 г.



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОРМАЛЬДЕГИДА
И ФУРФУРОЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ЦБП

1. Назначение методики

Методика предназначена для определения концентрации формальдегида и фурфурола в сточных водах ЦБП.

2. Метод измерения

Метод основан на определении формальдегида и фурфурола в виде производных 2,4-динитрофенилгипразина (2,4-ДНФГ) с помощью газожидкостной хроматографии с использованием детектора постоянной скорости рекомбинации (ДПР).

Нижний предел обнаружения формальдегида - 0,02 мг/л (точность измерения $\pm 16\%$); измеряемые концентрации - 0,02-0,5 мг/л; нижний предел обнаружения фурфурола - 0,5 мг/л (точность измерения $\pm 14\%$); измеряемые концентрации - 0,5 - 10,0 мг/л.

Средства измерений, реактивы, материалы

Газовый хроматограф с ДПР (Цвет-550)

Колонка хроматографическая стеклянная (100 x 0,3 см)

Микрошприц хроматографический, МШ-10, вместимость 10 мкл,
ТУ 2.833-106

Испаритель ротационный ИР-1М

Аппарат для встряхивания жидкости

Пипетки вместимостью 1, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292-74

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл, ГОСТ 1770-74

Колбы плоскодонные с шлифованной пробкой вместимостью
250 мл, ТУ 38-10554-76

Пробирки с шлифованной пробкой на 5 мл, ГОСТ 10515-75
Бюретка вместимостью 25 мл, ГОСТ 20292-74
Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, хч, 10% (по объему) и
2 н раствор
Йод, уда, 0,1 н раствор, готовят из фиксанала
Натрия тиосульфат, чда, 0,1 н раствор, готовят из фиксанала
Натрия гидроксид, ГОСТ 4328-77, хч, 20% раствор
Крахмал растворимый (амилодекстрин), ч, ГОСТ 10163-76,
0,5 или 1,0% раствор, готовят в день анализа
Формалин, ГОСТ 1625-75, 1% раствор
Фурфурол, чда, ГОСТ 10930-74
2,4-динитрофенилгидразин, ч, ТУ 6-09-2394-77, 0,02% раствор
в 2 н растворе соляной кислоты
Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72
Силиконовый каучук СКТФВ-803 или Е-301 для хроматографии
Хроматон *M-AW* (0,2-0,25 мм)
Толуол, чда, ГОСТ 5789-78
Гексан, ч, ТУ 6-09-3376-78
Азот, осч, МРТУ 6.027.376-65, в баллоне с редуктором

4. Подготовка и проведение анализа

4.1. Подготовка хроматографа

Монтаж, наладку и выведение хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Рабочие параметры для определения формальдегида:

газ-носитель - азот, осч, скорость потока - 120 мл/мин; температура колонки - 190 °С; температура испарителя - 250 °С; температура детектора - 220 °С; скорость диаграммной ленты - 600 мм/час,

Рабочие параметры при определении фурфурола:

газ-носитель - азот, осч, скорость потока - 120 мл/мин; температура колонки - 210 °С; температура испарителя - 250 °С; температура детектора - 220 °С; скорость диаграммной ленты - 200 мм/час.

4.2. Приготовление насадки для колонки

Взвешивают 6 г хроматона *M-AW* (0,2-0,25 мм). 0,3 г силиконового каучука СКТФВ-803 или Е-301 растворяют в таком количестве гексана, чтобы объем жидкости был больше объема носителя. К хроматону *M-AW* в круглодонной колбе прибавляют растворенный в гексане каучук. стакан ополаскивают гексаном и жидкость переносят в

колбу. Смесь оставляют на 1-3 часа при периодическом перемешивании. По истечении указанного времени гексан удаляют на ротационном испарителе или водяной бане при перемешивании смеси.

4.3. Приготовление колонки

Стекланную колонку (100 x 0,3 см) заполняют под вакуумом хроматоном *N-AW* (0,2-0,25 мм) с 5% СКТФВ-803 или Е-301. Колонку кондиционируют при постепенном повышении температуры (1 град/мин) до 220 °С, затем при 220 °С в течение 10 часов в токе азота.

4.4. Приготовление градуировочных растворов

4.4.1. Приготовление стандартных растворов формальдегида

Готовят исходный стандартный раствор формальдегида с концентрацией 1%, используя формалин с концентрацией 40%. В 1%-ном растворе титрованием определяют точное содержание формальдегида.

В колбу вместимостью 250 мл наливают 1 мл 1%-ного раствора формалина, добавляют 10-15 мл воды, 10 мл 0,1 н раствора йода и по каплям 20%-ный раствор едкого натра до получения устойчивой светло-желтой окраски, закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 минут. Затем подкисляют 5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты, оставляют на 10 минут и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет бледно-желтым, прибавляют несколько капель 0,5-1,0%-ного раствора крахмала и дотитровывают раствор до исчезновения синей окраски. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемого на титрование 10 мл 0,1 н раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованного на контрольное титрование, и избытком йода, не вошедшим в реакцию с формальдегидом, устанавливают количество йода, израсходованное на окисление формальдегида. 1 мл 0,1 н раствора йода соответствует 1,5 мг формальдегида.

Рабочие стандартные растворы № 1 с содержанием формальдегида 100 мкг/мл, № 2 с содержанием формальдегида 1,0 мкг/мл и № 3 с содержанием формальдегида 0,1 мкг/мл готовят в день анализа соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой.

4.4.2. Приготовление стандартных растворов фурфурола

Для приготовления основного стандартного раствора с концентрацией 50 мкг/мл с помощью микрошприца отбирают 4,3 мкл свежеперегнанного фурфурола, переводят в мерную колбу на 100 мл и доводят

объем до метки дистиллированной водой.

Рабочий стандартный раствор № I с содержанием 10 мкг/мл фурфурола готовят в день анализа разбавлением основного стандартного раствора в 5 раз.

4.4.3. Приготовление серии градуировочных растворов формальдегида и фурфурола

Для получения серии градуировочных растворов в 8 пробирок на 5 мл с притрифованной пробкой вводят: 0; 0,2; 0,5; 1,0 мл стандартного раствора формальдегида № 3, далее 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл стандартного раствора формальдегида № 2. В эти же пробирки вводят: 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл стандартного раствора фурфурола № I. Объем раствора доводят до 1,5 мл дистиллированной водой. Получают серию градуировочных растворов с содержанием 0; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг формальдегида и 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг фурфурола.

Градуировочные растворы обрабатывают аналогично пробам по п.4.7.

4.5. Построение градуировочной зависимости

2-5 мкл каждого градуировочного раствора после обработки аналогично пробам по п.4.7. вводят в колонку хроматографа не менее 3-х раз при условиях анализа формальдегида. Проводят хроматографирование и строят градуировочную зависимость в координатах "высота пика" - "содержание формальдегида в пробе (мкг)". Задают условия анализа фурфурола. Проводят хроматографирование этой же серии градуировочных растворов. Строят градуировочную зависимость в координатах "высота пика" - "содержание фурфурола в пробе(мкг)".

4.6. Отбор проб

Пробы сточной воды отбирают в стеклянные емкости с герметичным уплотнением. Объем отбираемой пробы не менее 100 мл. Пробу допустимо хранить не более 2-х часов после отбора.

4.7. Проведение анализа

1 мл сточной воды или меньший объем, разбавленный до 1 мл дистиллированной водой, помещают в пробирку на 5 мл с притрифованной пробкой, прибавляют 1 мл 0,02%-ного раствора 2,4-ДНОГ в 2 н растворе соляной кислоты и 1 мл толуола. Пробирки интенсивно встряхивают в течение 30 минут на электровстряхивателе или

вручную. После разделения водной и органической фаз 2-5 мл талуюльного экстракта вводят в хроматографическую колонку сначала при условиях анализа формальдегида, затем при условиях анализа фурфурола. Идентификацию пиков формальдегида и фурфурола проводят по времени удерживания. После измерения высот пиков по градуировочным зависимостям определяют содержание формальдегида и фурфурола во взятом для анализа объеме воды (мкг) и рассчитывают концентрации ингредиентов X мг/мл.

$$X = \frac{a}{y}, \text{ где}$$

a - содержание формальдегида или фурфурола в пробе, вычисленные по градуировочному графику, мкг;

y - объем сточной воды, взятый для анализа, мл.

Разработчики: Ст.н.сотр. БелНИСГМ Кремко Л.М., Перышский А.Л., н.сотр. Присмотров Ю.А.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. Главного Государственного
санитарного врача Республики
Беларусь

В.Г. Жуковский

марта 1992 г.



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХЛОРОФОРМА
В СТОЧНЫХ ВОДАХ ЦБП

1. Назначение методики

Методика предназначена для определения концентрации хлороформа в сточных водах ЦБП.

2. Метод измерения

Метод основан на извлечении хлороформа из воды толуолом и анализе полученных экстрактов методом ГЖХ на приборе с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР).

Нижний предел обнаружения - 0,01 мг/л (точность измерения - $\pm 10\%$); диапазон измеряемых концентраций - 0,01-0,2 мг/л.

3. Средства измерений, реактивы, материалы

Газовый хроматограф с ДПР

Колонка хроматографическая (200 x 0,3 см)

Микрошприц хроматографический, МШ-10, вместимостью 10 мкл,
ТУ 2.833-106

Пробирки с пришлифованной пробкой вместимостью 10 мл,
ГОСТ 10515-75

Пипетки вместимостью 1, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292-74

Колбы мерные вместимостью 100 мл, ГОСТ 1770-74

Воронки делительные вместимостью 150-200 мл

Толуол, ГОСТ 5789-78, чда

Инергон (0,125-0,16 мм) с 10% SE-30 (готовая насадка ЧСФР)

Хроматон N-AW (0,16-0,20 мм) с 10% ПЭГ-20М (готовая насадка ЧСФР или приготовленная в лабораторных условиях)

4. Подготовка и проведение анализа

4.1. Подготовка хроматографа и хроматографической колонки

Монтаж, наладку и выведение хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Стекланную колонку (200 x 0,3 см) заполняют под вакуумом инертном (0,125-0,16 мм) с 10% SE-30 или хроматоном *M-AW* (0,16-0,20 мм) с 10% ПЭГ-20М. Колонку кондиционируют при постепенном повышении температуры 1 град/мин до 150 °С, затем при 150 °С в течение 10 часов в токе азота.

Рабочие параметры анализа:

Газ-носитель - азот осуш., скорость потока 20 мл/мин

Температура колонки - 60 °С

Температура испарителя - 150 °С

Температура детектора - 150 °С

4.2. Приготовление градуировочных растворов

Для приготовления рабочего стандартного раствора хлороформа с концентрацией 100 мкг/мл микрошприцем МШ-10 отбирают 6,72 мкл хлороформа и переводят в мерную колбу на 100 мл с шлифованной пробкой (предварительно в колбу на 1/2 её объема наливают толуол). Объем доводят до метки толуолом.

В семь мерных колб по 100 мл вводят пипеткой 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объем до метки толуолом, получая градуировочные растворы хлороформа с концентрацией 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,00 мкг/мл.

4.3. Построение градуировочной зависимости

2 мкл каждого градуировочного раствора вводят в колонку хроматографа не менее 3-х раз. Проводят хроматографирование и строят градуировочную зависимость в координатах "высота пика" - "содержание анализируемого вещества (мкг/мл)".

4.4. Отбор проб

Пробы сточной воды отбирают в стеклянные емкости с герметичным уплотнением. Объем отбираемой пробы не менее 250 мл.

Пробу допустимо хранить не более 2-х часов после отбора.

4.5. Проведение анализа

100 мл сточной воды помещают в делительную воронку, прибавляют 2 мл толуола и встряхивают в течение 3-х минут. После разделения водной и органической фаз водный слой отбрасывают, а толуольный экстракт переносят в пробирку с пришлифованной пробкой. Проводят не менее 2-х параллельных определений из одной пробы сточной воды.

Толуольный экстракт в количестве 2 мкл вводят в хроматографическую колонку и записывают хроматограмму. Идентификацию пика хлороформа проводят по времени удерживания. Измеряют высоту пика и по градуировочной зависимости определяют содержание хлороформа в толуольном экстракте.

Концентрацию хлороформа в воде (X) в мг/л рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot U_I}{U}, \quad \text{где}$$

a - содержание хлороформа в толуоле, вычисленное по градуировочному графику, мкг/мл;

U_I - объем толуола, использованный для экстракции, мл;

U - объем воды, взятый для анализа, мл

Разработчики: ст.н.сотрудники БелНИСГИ Кремко Л.М.,
Перцовский А.Л.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь

В.П. Филонов

1993 г.

Регистрационный номер 79



**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХЛОРОФОРМА
И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА В ВОДЕ**

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт

Авторы: ст.н.сотр. БеляНИСГИ Кремко Л.М., Перцовский А.Л.

Предельно допустимая концентрация хлороформа в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 0,06 мг/л; ориентировочный допустимый уровень четыреххлористого углерода в воде - 0,006 мг/л.

Метод основан на извлечении хлороформа и четыреххлористого углерода из воды толуолом и анализе полученных экстрактов методом ГЖХ на приборе с детектором по захвату электронов (ДЗЭ) или детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР).

Нижний предел обнаружения хлороформа составляет 0,01 мг/л, четыреххлористого углерода - 0,0002 мг/л. Погрешность определения не превышает $\pm 10\%$.

Диапазон определяемых в воде концентраций для хлороформа - 0,01-0,2 мг/л, для четыреххлористого углерода - 0,0002 - 0,01 мг/л.

Метод обладает избирательностью. 1,2-Дихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен и другие галогенсодержащие вещества определению не мешают.

1. Отбор проб

Пробы воды отбирают в стеклянные емкости с герметичным уплотнением. Объем отбираемой пробы не менее 300 мл. Пробу допустимо хранить не более 2-х часов после отбора.

2. Аппаратура, материалы, реактивы

Газовый хроматограф с ДЭЗ или ДПР
Колонка хроматографическая (200 x 0,3 см)
Микрошприц хроматографический, МШ-10, ТУ 2,833-106
Пробирки с пришлифованными пробками, ГОСТ 10515-75, вместимостью 10 мл
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,5 и 10 мл
Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 100 мл
Воронки делительные, вместимостью 150-200 мл
Хлороформ, хч, ТУ 6-09-4263-76
Четыреххлористый углерод, хч, ГОСТ 20288-74
Толуол, чда, ГОСТ 5789-78
Инертон с 10% SE-30, (0,125-0,16 мм), готовая насадка (ЧСФР)
Хроматон N-AW с 10% ПЭГ-20М (0,16-0,20 мм), готовая насадка (ЧСФР или приготовленная в лабораторных условиях)

3. Подготовка к анализу

3.1. Приготовление основных стандартных растворов хлороформа и четыреххлористого углерода

Для приготовления стандартного раствора хлороформа с концентрацией 100 мкг/мл с помощью микрошприца МШ-10 отбирают 6,7 мкл хлороформа и переводят в мерную колбу на 100 мл с пришлифованной пробкой (предварительно в колбу на 1/2 её объема наливают толуол). Объем доводят до метки толуолом.

Для приготовления основного стандартного раствора четыреххлористого углерода с концентрацией 100 мкг/мл с помощью микрошприца МШ-10 отбирают 6,3 мкл четыреххлористого углерода и переводят в мерную колбу на 100 мл с пришлифованной пробкой, предварительно частично заполненной толуолом. Объем доводят до метки толуолом.

3.2. Приготовление рабочих стандартных растворов

а) Основной стандартный раствор хлороформа с концентрацией 100 мкг/мл является одновременно рабочим стандартным раствором.

б) Рабочий стандартный раствор четыреххлористого углерода с концентрацией 10 мкг/мл готовят разбавлением 1,0 мл основного стандартного раствора до 100 мл толуолом.

3.3. Приготовление колонки

Стеклянную колонку (200 x 0,3 см) заполняют под вакуумом инертном с 10% SE-30 или хроматом с 10% ПЭГ-20М, кондиционируют при 150 °С в течение 10 часов в токе азота.

4. Условия анализа

Колонка хроматографическая стеклянная (200 x 0,3 см)	
Насадка-инертон с 10% SE-30 или хроматон А-АМ с 10% ПЭГ-20М	
Температура колонки	60 °С
Температура испарителя	150 °С
Температура детектора	150 °С
Газ-носитель-азот осч, скорость потока	20 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	200 мм/час
Объем вводимой пробы	2 мкл

5. Проведение анализа

5.1. 100 мл исследуемой воды помещают в делительную воронку, прибавляют 2 мл толуола и встряхивают в течение 3 минут. После разделения водной и органической фаз водный слой отбрасывают, а толуольный экстракт переносят в пробирку с прилифованной пробкой. Полученные экстракты анализируют хроматографически. Проводят не менее двух параллельных определений из одной пробы воды.

Идентификацию пиков проводят по времени удерживания.

Количественный анализ проводят методом абсолютной калибровки по высотам пиков.

5.2. Для приготовления серии градуировочных растворов в семь мерных колб вместимостью 100 мл вводят пипеткой 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0 мл основного (рабочего) стандартного раствора хлороформа, затем 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 мл рабочего стандартного раствора четыреххлористого углерода и доводят объем до метки толуолом, получая градуировочные растворы с концентрацией хлороформа 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0 мкг/мл и с концентрацией четыреххлористого углерода 0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 мкг/мл.

Б.3. Построение градуировочного графика

2 мкл каждого градуировочного раствора вводят в колонку хроматографа не менее 3 раз. Проводят хроматографирование и строят градуировочные зависимости в координатах "высота пика" - "содержание анализируемого компонента (мкг/мл)". Градуировочные зависимости линейны при концентрациях хлороформа 0,5-10,0 мкг/мл толуола, а четыреххлористого углерода 0,01-0,5 мкг/мл.

2.4. Расчет результатов анализа

По градуировочным кривым находят концентрации хлороформа и четыреххлористого углерода в экстракте (мкг/мл).

Концентрация хлороформа и четыреххлористого углерода в воде (X) в мг/л рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot V_1}{V}, \text{ где}$$

a - концентрация хлороформа или четыреххлористого углерода в толуоле, вычисленная по градуировочному графику, мкг/мл;

V_1 - объем толуола, использованный для экстракции, мл;

V - объем воды, взятый для анализа, мл.

Методика апробирована при определении хлороформа и четыреххлористого углерода в водопроводной и речной воде.

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь

В. П. Филонов
В. П. Филонов

" 24 " *августа* 1992 г.

№ 268

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОЗДУХЕ

НСМ

М.м. 27,03

Цианистый водород (синильная кислота) – бесцветная жидкость, с запахом горького миндаля. Т кип. 25,7 °С, Т пл. – 13,3 °С. Хорошо растворим в воде, этаноле, эфире.

В воздухе находится в виде паров.

Цианистый водород относится к сильно действующим ядовитым веществам. Вызывает нарушение тканевого дыхания, а при остром отравлении – паралич сердца и смерть. Оказывает раздражающее действие на кожу и глаза. При хроническом действии приводит к нарушению осевого и водного обмена, поражению центральной нервной системы.

ПДК цианистого водорода в воздухе 0,3 мг/м³ (р.з.), 0,01 мг/м³ (ати.).

CH₂=CHCN

М.м. 53,06

Нитрил акриловой кислоты (НАК) – бесцветная жидкость со специфическим запахом, напоминающим пиридин. Т кип. 77,3 °С, Т пл. – 84,5 °С. Растворим в воде (7,3%), эфире, этаноле.

В воздухе находится в виде паров.

НАК относится к сильно действующим ядовитым веществам. Воздействие на живой организм сходно с действием синильной кислоты. Вызывает расстройство деятельности желудочно-кишечного и дыхательного трактов, центральной нервной системы. При попадании на кожу вызывает раздражение с возможным развитием токсического и аллергического дерматита.

ПДК нитрила акриловой кислоты в воздухе 0,5 мг/м³ (р.з.), 0,02 мг/м³ (атм.).

Характеристика метода

Метод основан на превращении НСМ и НАК (после его окисления до цианида) в бромциан (В₂СМ) с дальнейшим измерением последнего газохроматографически на приборе с детектором по электронному захвату.

Для измерения НСМ в отсутствии НАК для концентрирования воздушной пробы используют водный раствор гидроокиси натрия.

Для измерения НАК в отсутствии НСМ для концентрирования воздушной пробы используют щелочной раствор перманганата калия.

Раздельное измерение НСМ и НАК при их совместном присутствии в воздухе осуществляется за счет того, что отбор проб проводится с концентрированием последовательно на раствор углекислого калия и щелочной раствор перманганата калия. При отборе проб воздуха цианистый водород поглощается раствором углекислого калия, а НАК "проскакивает" этот раствор и поглощается щелочным раствором перманганата калия, окисляясь до нелетучего цианида.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме для НСМ - 0,0015 нг, НАК - 0,003 нг.

Нижний предел измерения в воздухе для НСМ - 0,00025 мг/м³, НАК - 0,0005 мг/м³ (при отборе 10 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций НСМ в воздухе от 0,00025 до 2,5 мг/м³, НАК - от 0,0005 до 5 мг/м³.

Измерению не мешают ацетонитрил, аммиак, предельные и непредельные углеводороды, ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы), фенол, окислы азота и серы.

Суммарная погрешность измерения для НСМ и НАК не превышает ± 15%.

Время выполнения измерения, включая отбор проб, около 20 минут.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с детектором по электронному захвату
Колонка стеклянная длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм
Аспирационное устройство
Поглотительные приборы Рыхтера
Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75, вместимость 10 мкл
Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимость 50 и 100 мл
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимость 1-10 мл
Пробирки вместимостью 5 и 10 мл с полиэтиленовыми пробками
Трубки соединительные силиконовые для переживания крови
диаметром 5-6 мм

Реактивы, растворы и материалы

Аммоний роданистый, СТ СЭВ 222-75, хч
Нитрил акриловой кислоты, ч, МРТУ 6-09-2437-65
Калий углекислый, хч, ГОСТ 4221-76, 40%-ный раствор
Натрия гидроксид, чдв, ГОСТ 4323-77, 0,05 н раствор
Бромистоводородная кислота, ч, ГОСТ 2062-77, 40%-ный раствор
Калий марганцевокислый, ГОСТ 20490-75, хч, 0,1 н раствор
Раствор $KMnO_4$ щелочной (1,75 мл 0,1 н $KMnO_4$ доводят до 100 мл
0,05 н $NaOH$)
Калий бромистый, хч, ГОСТ 4260-74
Калий бромоватокиислый, хч, ГОСТ 4457-74
Раствор бромид-бромата 0,1 н (2,78 г $KBrO_3$, 15 г KBr в 1 л
дистиллированной воды)
Кислота серная, ГОСТ 4204-77, хч, разбавленная 1:1
Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265-52, медицинский для фармакоза
Толуол, чдв, ГОСТ 5789-78
Натрий салициловокислый, ГОСТ 17623-72, 3%-ный раствор
Гидразин-сульфат, чдв, ГОСТ 5841-74, 2%-ный раствор
Стандартный раствор НАК № 1. Во взвешенную мерную колбу
вместимостью 25 мл, содержащую 10 мл дистиллированной воды, вно-
сят 1-2 капли НАК. Колбу повторно взвешивают, доводят объем до
метки водой и рассчитывают содержание НАК в 1 мл полученного рас-
твора. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике
в течение 2 недель.

Стандартный раствор № 2 с содержанием НАК 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 дистиллированной водой. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение недели.

Стандартный раствор № 3 с содержанием НАК 2 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 дистиллированной водой. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 3 дней.

Стандартный раствор № 1 роданистого аммония (для измерения цианистого водорода) готовят растворением 0,1 н фиксаля роданистого аммония в 40%-ном растворе углекислого калия или 0,1 н растворе гидроокиси натрия. 1 мл 0,1 н раствора роданистого аммония соответствует 5,81 мг роданид-ионов или 2,7 мг цианистого водорода. Стандартный раствор устойчив в течение месяца.

Стандартный раствор роданистого аммония № 2 с концентрацией соответствующей концентрации цианистого водорода 100 мкг/мл готовят разбавлением 3,7 мл стандартного раствора № 1 до 100 мл 40%-ным раствором углекислого калия или соответственно 0,1 н раствором гидроокиси натрия.

Стандартный раствор роданистого аммония № 3 с концентрацией соответствующей концентрации цианистого водорода 1 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 40%-ным раствором углекислого калия или соответственно 0,1 н раствором гидроокиси натрия. Стандартный раствор устойчив в течение недели.

Хроматон *N-AW* (фракция 0,16-0,20 мм) с 15% полиэтиленгликоля 1500 (ЧССР)

Подисорб-1 (фракция 0,3-0,5 мм)

Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором

Отбор проб воздуха

Для измерения в воздухе концентраций *HCN* в отсутствии НАК или в случае, если нет необходимости в измерении НАК, воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют через поглотительный сосуд Рыхтера, содержащий 5 мл 0,1 н раствора *NaOH*.

Для измерения в воздухе *HCN* и НАК при совместном присутствии воздух с таким же расходом аспирируют через два последовательно соединенных с помощью силиконовой трубки поглотительных сосуда Рыхтера, содержащих соответственно по 5 мл 40%-ного раствора

K_2CO_3 (в первом поглотителе) и щелочного раствора $KMnO_4$ (во втором поглотителе). Поглотительный сосуд со щелочным раствором $KMnO_4$ охлаждают (вода со льдом). Для измерения в воздухе концентрации НАК в отсутствие НСМ воздух с таким же расходом аспирируют через поглотительный сосуд Рыхтера, содержащий 5 мл щелочного раствора $KMnO_4$ при охлаждении (вода со льдом).

Подготовка к измерению

Хроматографическую колонку с помощью вакуума заполняют готовой насадкой хроматон *M-AW* с 15% ПЭГ 1500 и кондиционируют при 100 °С в течение 12 часов в токе газа-носителя или по-лисорбом-1 и кондиционируют при 180 °С в течение 12 часов.

Градуировочные растворы НАК от 0,001 до 0,02 мкг/мл и роданистого аммония (в пересчете на НСМ от 0,0005 до 0,05 мкг/мл) готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора НАК № 3 дистиллированной водой и стандартного раствора роданистого аммония № 3 40%-ным водным раствором углекислого калия, или соответственно 0,1 н раствором гидроксида натрия. Растворы готовят в день анализа.

В 1 мл каждого градуировочного раствора для измерения НСМ в пробирке на 5 мл с полиэтиленовой пробкой добавляют по каплям 0,5 мл H_2SO_4 (1:1) (в случае 40%-ного раствора K_2CO_3 добавление кислоты проводят осторожно из-за вспенивания), затем 0,1 мл бромид-броматной смеси. Пробирку встряхивают до равномерного окрашивания в желтый цвет и добавляют 0,1 мл 2%-ного раствора гидразинсульфата или 0,1 мл 3%-ного раствора салициловокислого натрия до обесцвечивания жидкости. К раствору добавляют 1 мл смеси эфир-толуол (4:1) или чистого толуола, пробирку герметично закрывают полиэтиленовой пробкой и энергично встряхивают в течение 3 минут. Вводят 3 мкл каждого эфир-толуольного или толуольного экстракта в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану. Строят градуировочный график, выражающий зависимость высоты (мм) пика от концентрации компонента (мкг/мл). Построение градуировочного графика необходимо проводить не менее чем по 6 точкам, проводя 5 параллельных измерений для каждой концентрации.

В 1 мл каждого градуировочного раствора для измерения НАК в пробирке на 5 мл с полиэтиленовой пробкой добавляют 2 мл щелочного раствора $KMnO_4$, 2-3 капли концентрированной бромистоводородной кислоты. Раствор встряхивают до равномерного окрашивания

в желтоватый цвет. Затем добавляют 0,1 мл 2%-ного раствора гидразин-сульфата или 0,1 мл 3%-ного раствора салициловокислого натрия до обесцвечивания жидкости. К раствору добавляют 1 мл смеси эфир-толуол (4:1) или толуола, пробирку герметично закрывают полиэтиленовой пробкой и энергично встряхивают в течение 3 минут. Вводят 3 мкл каждого экстракта в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану и строят градуировочный график как в предыдущем случае.

После проведения экстракции пробы могут храниться в герметично закрытых пробирках в течение недели.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб на колонке с ПЭГ-1500

Температура термостата колонки	60 °С
Температура испарителя	150 °С
Температура детектора	100 °С
Скорость потока газа-носителя	160 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	600 мм/час
Время удерживания V_1CN	3 мин 25 с

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб на колонке с полисорбом-1

Температура термостата колонки	120 °С
Температура испарителя	150 °С
Температура детектора	150 °С
Скорость потока газа-носителя	240 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	600 мм/час
Время удерживания V_1CN	40 с

Проведение измерения

Для измерения HCN 1 мл поглотительного раствора (0,1н $NaOH$ или 40%-ного K_2CO_3) сливают из поглотителя в пробирку на 5 мл с полиэтиленовой пробкой и далее ведут обработку пробы как и в случае приготовления градуировочных растворов для измерения HCN . 3 мкл эфир-толуольного или толуольного слоя вводят с помощью микрошприца в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Записывают хроматограмму и вычисляют высоту пика. По градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента.

Для измерения НАК 1 мл поглотительного раствора (щелочной раствор $KMnO_4$) сливают в пробирку на 5 мл с полиэтиленовой пробкой, добавляют 1 мл дистиллированной воды и далее ведут обработку пробы, как и в случае приготовления градуировочных растворов для измерения НАК. 3 мкл эфира-толуольного или толуольного слоя вводят с помощью микрошприца в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Записывают хроматограмму и вычисляют высоту пика. По градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента.

Расчет концентрации

Концентрацию НСМ и НАК в воздухе в $мг/м^3$ (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot v}{V}, \text{ где}$$

- а - концентрация компонента, найденная по градуировочному графику, $мг/мл$;
- в - общий объем поглотительного раствора, $мл$;
- V - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л.

Разработчики: ст.н.сотр. Перцовский А.Л.,
мл.н.сотр. Немыцкий А.С.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ
Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь



В.П. Филонов

1993 г.

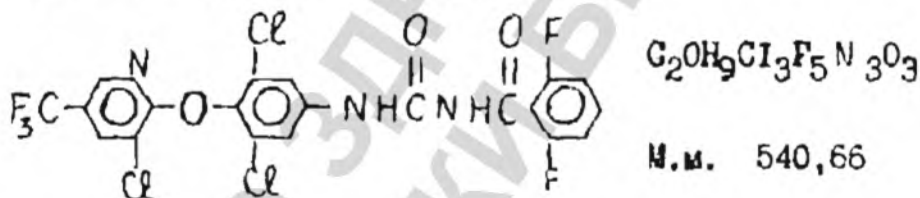
Регистрационный номер 80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХЛОРФЛУАЗУРОНА (ЭИМ-ЦГА II29I3)
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ
ЗОНЫ

Учреждение разработчик: Белорусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: Перцовский А.Л., Марусяч Н.И., Лешошук Н.П.

I. Краткая характеристика препарата



ЭИМ (ЦГА II29I3, хлорфлуазурон), действующее начало -
- 4-(3-хлор-5-трифлуорометил-2-пиримидил-окси)-3-5-дихлорфенил-
аминокарбонил-2,6-дифторбензамид - белый кристаллический поро-
шок без запаха, температура плавления с разложением 228 °С, раст-
воримость в воде при 20 °С не более 10 мг/л, хорошо растворим
в ацетонитриле.

ЭИМ эффективен против гусениц чешуекрылых и личинок жестко-
крылых. Рекомендуется как средство защиты хлопчатника, овощных
культур и картофеля.

Кишечное действие препарата более выражено, чем контактное.
ЭИМ малотоксичен для млекопитающихся. Острая оральная токсич-
ность LD_{50} для мышей выше 7000 мг/кг, острая дермальная токсич-
ность LD_{50} для крыс выше 2000 мг/кг.

Агрегатное состояние - аэрозоль.

I. Характеристика метода

1. Определение основано на хроматографировании анализируемого соединения методом жидкостной хроматографии с УФ-детектором при λ - 250 нм или газо-жидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов.
2. Отбор проб с концентрированием (бумажный фильтр "синяя лента").
3. Предел измерения в анализируемом объеме 2 нг.
4. Предел измерения в воздухе 0,01 мкг/м³ (при отборе 10 л воздуха).
5. Определению не мешают наполнители технического препарата.
6. Граница суммарной погрешности измерения \pm 15%.

II. Реактивы, растворы, материалы

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-79

Сульфат натрия безводный, ч, ГОСТ 4166-76

Фильтры бумажные "синяя лента", ТУ 6-09/7678-77

Основной стандартный раствор ЭИМ в ацетонитриле с концентрацией 100 мкг/мл (ОСР)

Рабочие стандартные растворы ЭИМ - 10(а); 1(б); 0,1(в) мкг/мл готовят разведением ОСР:

а) 1 мл ОСР до 10 мл ацетонитрилом

б) 1 мл раствора "а" до 10 мл ацетонитрилом

в) 1 мл раствора "б" до 10 мл ацетонитрилом

Рабочие стандартные растворы "а" и "б" хранят в холодильнике не более 1 месяца, раствор "в" - не более 5 дней.

К методу ЖХ

Силсорб С18 5 мкм

Водный раствор HCl - 0,1%

Ацетонитрил, хч, ТУ 6-09-35-34-87

К методу ГЖХ

Азот газообразный, ГОСТ 9293-74

Хроматон-*N* - супер (0,125-0,160 мм), пропитан 2% Дексил-400

III. Приборы и посуда

Жидкостный хроматограф советского производства "Милихром" со спектрофотометрическим детектором или

газовый хроматограф с детектором по захвату электронов
Прибор для отгонки растворителей (ротационный вакуумный испаритель типа ИР-1М, ТУ 25-11-917-76)
Колбы мерные вместимостью 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74
Колбы конические вместимостью 200 мл, ГОСТ 10394-72
Колбы грушевидные вместимостью 30 мл, ОКШ 50-Г4/23Т0
Колонка стеклянная хроматографическая длиной 1 м, диаметром 3 мм
Пипетки на 2,5, 10 мл, ГОСТ 1770-74
Микрошприц на 10 мкл, МШ-10, ТУ Е-2.833.024

IV. Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 1 л/мин аспирируют в течение 10 минут через помещенный в фильтродержатель бумажный фильтр "синяя лента".
Срок хранения проб в холодильнике не более 3-х дней.

V. Условия анализа

Бумажный фильтр, содержащий аэрозоль, помещают в коническую колбу и заливают 20 мл ацетона. Экстрагируют дважды. Объемленный экстракт сушат безводным сульфатом натрия и сливают в колбу для отгонки растворителя, упаривают досуха. Остаток растворяют в 1 мл ацетонитрила и хроматографируют.

Определение методом ВЭЖХ

Хроматограф жидкостной "Милихром"
Длина волны 254 нм
Микроколонка 65 x 2
Фаза Силасорб C₁₈ 5 мкм (ЧССР)
Элюент; ацетонитрил - водный раствор HCl (0,1%) в
объемном соотношении 70:30
Скорость элюирования 200 мкл/мин
Поддиапазон чувствительности 0,2 А
Вводимый объем 10 мкл
Минимально детектируемое количество 2 нг

Определение методом ГЖХ

Носитель - хроматон N супер (0,125-0,160 мм)
Неподвижная фаза - 2% Дексил-100
Колонка стеклянная 1 м

Скорость газа-носителя (азота)	50 мл/мин
Температура колонки	220 °С
Температура испарителя	250 °С
Температура детектора	230 °С
Вводимый объем	2 мкл
Линейный диапазон детектирования	2-20 нг
Минимально детектируемое количество	2 нг

При хроматографировании в прибор вводят последовательно по 2-20 мкл стандартных растворов а, б, в, содержащих 0,1-10 мкг/мл препарата, а затем такой же объем пробы.

Обработка результатов анализа

Расчет результатов анализа проводят по следующей формуле:

$$X = \frac{C \cdot H \cdot V_1}{H_{ст} \cdot V_2 \cdot V_3}, \text{ где}$$

- X - содержание ЭИМ в пробе, мг/м³;
- C - количество препарата в хроматографируемом объеме стандартного раствора, мкг;
- H_{ст} - высота пика стандартного раствора, мм;
- H - высота пика пробы, мм;
- V₁ - общий объем анализируемого экстракта, мл;
- V₂ - хроматографируемый объем пробы, мл;
- V₃ - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

VI. Требования безопасности

Соблюдать все необходимые требования при работе в химических лабораториях с органическими растворителями и токсичными веществами.

Министерство здравоохранения Республики Беларусь

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь

В.П. Филонов

_____ 1993 г.



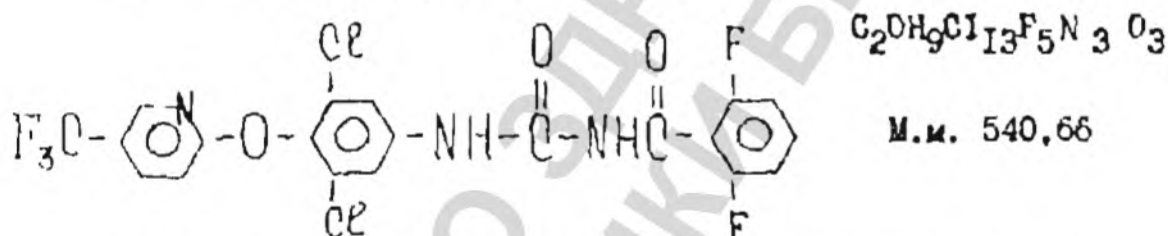
Регистрационный номер 81

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ХЛОРФЛУАЗУРОНА (ЭИМ-ЦГА 112913)
В КАРТОФЕЛЕ, ПОЧВЕ, ВОДЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

Учреждение разработчик: Беларусский научно-исследовательский
санитарно-гигиенический институт

Авторы: ст.н.сотр. БелНИСГИ Пердовский А.Д., Марусич Н.И.,
мл. н. сотр. Левашук Н.П.

I. Краткая характеристика препарата



ЭИМ (ЦГА 112913, хлорфлуазурон), действующее начало -
- 4-(3-хлор-5-трифлуорометил-2-пиридинил-окси)-3,5-дихлорфенил-
-аминокарбонил-2,6-дифторбензамид - белый кристаллический порошок
без запаха, температура плавления с разложением 228 °С, раствори-
мость в воде при 20 °С не более 10 мг/л, слабо растворяется в
гексане, хлористом метиле, бензоле, хорошо растворяется в аце-
тонитриле.

ЭИМ эффективен против гусениц чешуекрылых и личинок жестко-
крылых. Рекомендуется как средство защиты хлопчатника, картофеля,
оводных культур.

Кишечное действие препарата более выражено, чем контактное.
ЭИМ малотоксичен для млекопитающих.

Острая оральная токсичность LD_{50} для мышей выше 7000 мг на
1 кг, острая дермальная токсичность LD_{50} для крыс выше 2000 мг/кг.

2. Методика определения ЭИМ (ЦГА II2913)

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на экстракции ЭИМ из пробы ацетоном, ректификации его в гексан-эфирную смесь, концентрировании, очистке гексанового концентрата на колонке с флоризилом, с последующим определением его методом жидкостной хроматографии на колонке с обращенной фазой, используя УФ-детектор при длине волны 255 нм, или методом газожидкостной хроматографии.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода (см. табл. I.)

Нижний предел обнаружения методом ГЖХ и ЖХ - 2 нг.

Таблица I.

Метрологическая характеристика метода определения ЭИМ в картофеле, почве, воде

Показатели точности измерения	В о д а	П о ч в а	К а р т о ф е л ь
Нижний предел обнаружения, мг/кг	0,001	0,01	0,02
Среднее значение определения, %	83,0	78,3	68,5
Относительное стандартное отклонение, %	9,3	7,7	10,7
Доверительный интервал, %	8,0	7,9	7,4

2.1.3. Избирательность метода

Другие препараты по сфере применения в условиях ЖХ и ГЖХ не мешают определению.

2.2. Реактивы и растворы

Ацетонитрил, хч, ТУ 6-09-35-34-87

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-89

н-Гексан, хч, ТУ 6-09-4521-77

Диэтиловый эфир, медицинский

Флоризил (силикат магния), фирма Fluka

Сульфат натрия безводный, ч, ГОСТ 4166-76

Основной стандартный раствор ЭИМ в ацетонитриле с концентрацией 100 мкг/мл (ОСР)

Рабочие стандартные растворы ЭИМ - 10,0 (а); 1,0(б); 0,1(в) в мкг/мл готовят разведением основного стандартного раствора

а) 1 мл ОСР до 10 мл ацетонитрилом

б) 1 мл раствора "а" до 10 мл ацетонитрилом

в) 1 мл раствора "б" до 10 мл ацетонитрилом

Рабочие стандартные растворы "а" и "б" хранят в холодильнике не более 1 месяца, раствор "в" - не более 5 дней.

К методу ЖХ

Силасорб-С₁₈ - 5 мкм

Водный раствор HCl - 0,1%

К методу ГЖХ

Азот газообразный, ГОСТ 9293-74

Хроматон -N- супер (0,125-0,160 мм), пропитан 2% Дексил-400

2.3. Приборы и посуда

Жидкостный хроматограф советского производства "Милихром" со спектрофотометрическим детектором, или

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов

Аппарат для встряхивания колб типа АВУ-60, ТУ 64-1-2451-78

Прибор для отгонки растворителей (ротационный вакуумный испаритель типа ИР-1М, ТУ 25-11-917-76)

Колбы мерные вместимостью 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74

Колбы конические вместимостью 50, 100, 250 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы грушевидные вместимостью 30, 50 мл, ОКТ 50-14/23ТО

Колонка стеклянная хроматографическая длиной 1 м, диаметр 3 мм

Воронки химические, ГОСТ 8613-75.

Воронки делительные на 50, 250, 500 мл, ГОСТ 8613-75

Пипетки на 1, 5, 10 мл, ГОСТ 1770-74

Микрошприц МШ-10 на 10 мкл, ТУ Е-2.833.924

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Отбор проб

Отбор, хранение и доставка проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 2051-79 от 21.08.79 г.

2.4.2. Подготовка колонок для хроматографа

а) для ЖХ - колонку заполняют стандартной фазой (силасорб- C_{18}) в вакуометрическим методом при $P=250$ атм.

б) для ГЖХ - колонку заполняют стандартной фазой (хроматон-М супер, пропитанный 2% Дексил-400), подключив ее к вакууму водоструйного насоса. Подготовленную колонку кондиционируют в термостате колонок в течение 6-8 часов без подключения детектора, продувая азотом и постепенно поднимая температуру от 50 до 240 °С. Затем колонку присоединяют к детектору.

2.5. Описание определения

2.5.1. Экстракция

Вода. К 200 мл воды прибавляют 5 г $NaCl$, перемешивают, прибавляют 50 мл ацетона, а затем экстрагируют в делительной воронке н-гексаном, трижды порциями по 50 мл, встряхивая каждый раз в течение 3 минут. Верхний органический слой сливают в колбу для отгонки, фильтруют через слой безводного сульфата натрия (10-15 г), насыпанного на бумажный фильтр (красная лента), вложенный в фильтровальную воронку. Упаривают растворитель досуха под вакуумом на ротационном испарителе при температуре 40-50 °С, пробу растворяют в 1 мл ацетонитрила и вводят в хроматограф 2-10 мкл.

Картофель. К 10 г измельченного на терке картофеля в конической колбе на 100 мл прибавляют 50 мл ацетона и экстрагируют встряхиванием в течение 5 мин. Экстракт сливают в делительную воронку на 1000 мл, предварительно фильтруя его через фильтр "красная 151

лента), используя воронку Бюхнера. Колбу дважды смывают ацетоном по 5 мл, который объединяют с основным экстрактом. К экстракту в делительной воронке добавляют 400 мл воды и 25 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Полученный раствор экстрагируют три раза смесью гексан-диэтиловый эфир (9:1) по 50 мл. Экстракт отфильтровывают через фильтр, покрытый слоем безводного сульфата натрия. Высушенный раствор упаривают досуха при температуре 40-50 °С под вакуумом. Полученный остаток растворяют в 2 мл гексана.

Почва. К 25 г почвы добавляют 25 мл воды и 100 мл ацетона. Пробу экстрагируют на встряхивателе в течение 2-х часов. Затем экстракт отфильтровывают в мерную колбу на 250 мл. Промывают метанолом колбу и осадок на фильтре и доводят объем раствора до метки метанолом.

50 мл полученного экстракта помещают в делительную воронку на 500 мл, добавляют 50 мл воды и 25 мл насыщенного водного раствора хлорида натрия. Полученный раствор экстрагируют дважды гексаном объемом по 50 мл. Циклогексановый экстракт высушивают безводным сульфатом натрия и упаривают досуха. Растворяют полученный остаток в 2 мл гексана.

2.5.2. Очистка от коэкстрактивных веществ

3 см³ флоризила насыпают в стеклянную колонку и дважды промывают гексан-эфирной смесью (7:3) по 5 мл, высушивают в токе воздуха водоструйным насосом. 2 мл гексанового экстракта, полученного в разделе 2.5.1. переносят на колонку и медленно пропускают через колонку, а затем еще 4 мл смеси гексан-эфир (7:3).

Гексановый элмент из собирательной колбы выливают, колбу промывают эфиром и устанавливают под колонкой. ЭМ элюируют 20 мл смеси гексан-эфир (7:3). Растворитель упаривают досуха и остаток растворяют в 1 мл ацетонитрила.

2.5.3. Идентификация и количественное определение ЭМ

2.5.3.1. Метод газожидкостной хроматографии

Носитель хроматон -N- супер (0,125-0,160 мм)

Неподвижная фаза 2% Дексил-400

Колонка стеклянная 1 м

Скорость газа-носителя (азота) 50 мл/мин

Температура колонки 220 °С

Температура испарителя 250 °С

Температура детектора 230 °С

Вводимый объем 2 мкл
Линейный диапазон детектирования 2-20 нг
Минимально детектируемое количество 2 нг

2.5.3.2. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Хроматограф жидкостной "Милихром"
Длина волны 254 нм
Микроколонка 65 x 2мм
Фаза Силасорб-С₁₈ 5 мкм, (УФСР)
Элюент: ацетонитрил + водный раствор HCl (0.1%) в
объемном соотношении 70:30
Скорость элюирования 200 мкл/мин
Поддиапазон чувствительности 0,2 А
Вводимый объем 20 мкл
Минимально детектируемое количество 2 нг

2.6. Обработка результатов анализа

При хроматографировании в прибор вводят последовательно по 2-10 мкл стандартных растворов 1 и 2, содержащих 0,1-10 мкг/мл препарата, а затем такой же объем пробы.

Расчет результатов анализа проводят по следующей формуле:

$$X = \frac{C \cdot H \cdot V_1}{H_{ст} \cdot V \cdot P}, \text{ где}$$

- X - содержание ЭИМ в пробе, мкг/кг;
C - количество препарата в хроматографируемом объеме стандартного раствора, мкг;
H_{ст} - высота пика стандартного раствора, мм;
H - высота пика пробы, мм;
V₁ - общий объем анализируемого экстракта, мл;
V - хроматографируемый объем пробы, мл;
P - масса анализируемой пробы, г.

3. Требования безопасности

Соблюдать все необходимые требования при работе в химических лабораториях с органическими растворителями и токсичными веществами.

СОДЕРЖАНИЕ

Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетона в воздухе	3
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетонциангидрина в атмосферном воздухе.	7
Методические указания по измерению концентраций бенз(а)пирена, нафталина, фенантрена, антрацена, пирена, 1,2-бензантрацена, хризена, бенз(е)пирена, перидена, 1,12-бензперилена в воздухе рабочей зоны методом жидкостной хроматографии	11
Методические указания по определению ацетат трифенилолова (брестан) и гидроокись трифенилолова (брестанид) в картофеле, ботве и почве газохроматографическим методом.....	18
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций сополимера винилхлорида с акрилонитрилом в атмосферном воздухе	26
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций "Витерола" в воздухе рабочей зоны.....	31
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций декабромдифенилоксида в атмосферном воздухе	36
Методические указания по определению диметпрамида в крови и моче методом жидкостной хроматографии	39
Методические указания по определению содержания лигнинных веществ в сточных водах предприятий ЦБП.....	42
Методические указания по определению остаточных количеств препарата ТА-12 (Лайна) в воде и клубнях картофеля методом жидкостной хроматографии	45
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций метилакрилата в атмосферном воздухе	49
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций пихтового масла в воздухе рабочей зоны..	53
Методические указания по газохроматографическому определению раундапа в плодах клюквы	59

Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций скипидара и п-цимола в атмосферном воздухе	64
Методические указания по газохроматографическому определению скипидара и п-цимола в сточных водах ЦБП.....	70
Методические указания по газохроматографическому определению смоляных кислот в сточных водах ЦБП	73
Методические указания по газохроматографическому определению тарга в плодах клюквы	76
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций метанола и этанола в атмосферном воздухе	80
Методические указания по газохроматографическому определению метанола и этанола в сточных водах ЦБП	84
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций уксусной кислоты в воздухе	87
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций фенола в атмосферном воздухе	91
Методические указания по газохроматографическому определению фенола в сточных водах ЦБП.....	95
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций формальдегида в атмосферном воздухе....	103
Методические указания по определению формальдегида в воде, водных вытяжках из полимерных материалов и модельных средах, имитирующих пищевые продукты.....	108
Методические указания по определению формальдегида в крови и моче газохроматографическим методом.....	114
Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций фурфурола в атмосферном воздухе	121
Методические указания по газохроматографическому определению формальдегида и фурфурола в сточных водах ЦБП....	125
Методические указания по газохроматографическому определению хлороформа в сточных водах ЦБП	130
Методические указания по газохроматографическому определению хлороформа и четыреххлористого углерода в воде....	133

Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций цианистого водорода и нитрида акриловой кислоты в воздухе	137
Методические указания по определению хлорфлуазурона (ЭИМ-ЦГА II29I3) хроматографическими методами в воздухе рабочей зоны	144
Методические указания по определению хлорфлуазурона (ЭИМ-ЦГА II29I3) в картофеле, почве, воде хроматографическими методами	148

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОБЪЕКТАХ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
СБОРНИК
Вып. I

Составитель А.Л.Перцовский

Подписано к печати 14.06.93. Формат 60x84 1/16. Офсетная
печать. Усл. печ. л. 9,07. Уч.-изд. л. 6,90. Тираж 250 экз. Заказ 497.

Отпечатано на роталпринте ИПШ Госэкономплана Республики
Беларусь, 220004, Минск, пр. Машерова, 33