Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3587—19

Издание официальное

Москва • 2020

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3587—19

ББК 51.24
И37

И37 **Измерение** массовых концентраций фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.— М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2020.—18 с.

ISBN 978–5–7508–1719–1

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (Т. С. Уланова, Н. В. Зайцева, Т. Д. Карнажицкая, Э. А. Халитова).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 7 ноября 2019 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.24

ISBN 978–5–7508–1719–1

© Роспотребнадзор, 2020

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
7 ноября 2019 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3587—19

Свидетельство о метрологической аттестации № 88-16207-067-RA.RU.310657-2017 от 13.11.2017.

I. Общие положения и область применения

1.1. Настоящие методические указания (далее – МУК) устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (далее – ВЭЖХ) для измерения массовых концентраций аэрозолей фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны.

Диапазоны измерений массовых концентраций аэрозолей фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны и в растворах проб приведены в табл. 1.

Таблица 1

Наименования определяемых компонентов, диапазоны измерений массовых концентраций аэрозолей фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений в анализируемом растворе, мкг/см^3	Диапазон измерений в воздухе, мг/м^3	Показатель точности методики измерений* (границы относительной погрешности при $P = 0.95$), $\pm \delta_{,}$ %
Фталевая кислота	от 1.24 до 125	от 0,1 до 10	17
Фумаровая кислота	от 1.24 до 125	от 0,1 до 10	18
* – с учетом показателя точности стадии отбора аналитической пробы (погрешность отбора проб не более ± 5 %)			

1.2. МУК предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, а также могут быть использованы организациями, осуществляющими исследования качества воздуха рабочей зоны.

1.3. МУК носят рекомендательный характер.

II. Физико-химические и токсикологические свойства

2.1. Физико-химические свойства приведены в табл. 2.

Фталевая кислота (бензол-1,2-дикарбоновая кислота) имеет форму бесцветных кристаллов, при нагревании до 200—230 °С или действии дегидратирующих агентов превращается в ангидрид.

Фумаровая кислота (транс-этилен-1,2-дикарбоновая кислота, (Е)-Бут-2-ендиовая кислота) имеет форму бесцветных кристаллов. Фумаровая кислота образуется из изомера малеиновой кислоты (цис-этилен-1,2-дикарбоновой кислоты) на свету при температуре выше 200 °С или при действии химических веществ.

Преимущественное агрегатное состояние фталевой и фумаровой кислот в воздухе в условиях производства – аэрозоль.

Таблица 2

Физико-химические свойства фталевой и фумаровой кислот

Показатель	Фталевая кислота	Фумаровая кислота
Регистрационный номер CAS	88-99-3	110-17-8
Формула	$C_6H_4(COOH)_2$	HOOC-CH=CH-COOH
Агрегатное состояние	Бесцветные кристаллы	Бесцветные кристаллы
Молекулярная масса	166,14	116,07
$T_{пл.}$, °С	211 (с разложением)	296,4
$T_{кип.}$, °С /мм рт.ст.	–	165/1,7 (возгоняется)
Плотность при, г/см^3	1,593 (20 °С)	1,635 (20 °С)
Растворимость в воде, г/100 г	0,7 (25 °С)	0,7 (25 °С)
Растворимость в этаноле, г/100 г	11 (19 °С)	5,76 (30 °С)
Растворимость в метаноле, г/100 г	18,5 (19 °С)	–
Растворимость в диэтиловом эфире, г/100 г	0,68 (15 °С)	0,74 (25 °С)
Растворимость в ацетоне, г/100 г	2,89 (28 °С)	1,69 (25 °С)
Растворимость в бензоле, г/100 г	0,02 (20 °С)	0,03 (20 °С)
pK_{a1}	2,95	3,03
pK_{a2}	5,41	4,44

2.2. Токсикологические свойства

Фталевая кислота оказывает раздражающее действие на кожу, может вызывать аллергические дерматозы, оказывает действие на печень, почки, желудок и кишечник.

Фумаровая кислота оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз, дыхательных путей, слабое раздражающее действие на кожу. Хроническое действие фумаровой кислоты может привести к поражению органов-мишеней (глаза, легкие).

III. Требования к показателям точности измерений

3.1. Погрешность измерений массовых концентраций фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны не должна превышать ± 25 % во всём диапазоне измеряемых концентраций в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

3.2. При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой, значения погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышают значений, приведенных в табл. 3, 4.

Таблица 3

Диапазоны измерений, значения показателей точности стадии отбора аналитической пробы и аналитической стадии

Диапазон измерений массовых концентраций кислот		Показатель точности стадии отбора аналитической пробы (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_{от}$, %	Показатель точности аналитической стадии (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_{а.с.}$, %	Показатель точности методики (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_{л}$, %
в воздухе, мг/м^3	в растворе, мкг/см^3			
Фталевая кислота				
от 0,1 до 10 вкл.	от 1,24 до 125 вкл.	5	16	17
Фумаровая кислота				
от 0,1 до 10 вкл.	от 1,24 до 125 вкл.	5	17	18

Таблица 4

Диапазоны измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности аналитической стадии методики

Диапазон измерений массовых концентраций кислот в анализируемом растворе пробы, мкг/см^3	Показатели прецизионности (относительные значения), %		Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_{с.т.а}$, %	Показатель точности аналитической стадии (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm \delta_{т.а}$, %
	стандартное отклонение повторяемости, $\sigma_{r.a}$	стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R.t.a}$		
Фталевая кислота				
от 1,24 до 125 вкл.	6,4	6,4	10	16
Фумаровая кислота				
от 1,24 до 125 вкл.	7,7	7,7	8	17

IV. Метод измерений

4.1. Измерение массовых концентраций аэрозолей фталевой и фумаровой кислот проводят методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в ультрафиолетовом свете на колонке с обращенной фазой.

Отбор проб выполняют аспирацией воздуха через фильтры из кварцевых волокон с последующим промыванием фильтров бензолом для удаления фталевого ангидрида из пробы. Извлечение фталевой и фумаровой кислот проводят экстракцией метанолом, степень экстракции фталевой кислоты 95 %, фумаровой кислоты 100 %.

Определению не мешают фталевый и малеиновый ангидриды, малеиновая, бензойная, изофталевая и терефталевая кислоты.

V. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

5.1. При выполнении измерений и подготовке проб применяют средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы, приведенные в табл. 5.

Таблица 5

Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

Наименование средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов	Обозначение и наименование документов, в соответствии с которыми выпускают средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы
Средства измерений	
Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором и насосом для градиентного элюирования	–
Аспиратор для отбора проб воздуха, обеспечивающий скорость отбора не менее 5 л/мин с относительной погрешностью (δ) не более 5 %	–
Барометр-анероид, диапазон измерений атмосферного давления от 610 до 790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797
Термометр лабораторный шкальный, цена деления 1 °С: пределы измерений от минус 30 до плюс 70 °С	ТУ 25-2021.003
Весы лабораторные электронные II класса точности, наибольший предел взвешивания 200 г, предел допускаемой погрешности ± 0,5 мг	ГОСТ Р 53228
Дозаторы жидкости механические с одноразовыми наконечниками с дозированием: 20—200 $мм^3$ (погрешность от ± 0,6 % до ± 2,5 %) 1—5 $см^3$ (погрешность от ± 0,5 % до ± 2 %)	–
Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-1-1-0,5, 2-1-2-5	ГОСТ 29227
Цилиндр 1-500-1	ГОСТ 1770
pH-метр лабораторный, погрешность измерений не более ± 0,05 единиц pH	–
Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.	
Реактивы	
Фталевая кислота, аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %	–
Фумаровая кислота, аналитический стандарт с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %	–
Метанол, хч	ТУ 6-09-1709
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709
Кислота ортофосфорная, хч	ГОСТ 6552
Бензол, хч	ГОСТ 5955

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.	
Вспомогательные устройства и материалы	
Хроматографическая колонка металлическая, длина 150 мм, внутренний диаметр 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом C_{18} зернением 5 мкм	–
Предколонка, длина 12,5 мм, внутренний диаметр 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом C_{18} зернением 5 мкм	–
Шкаф сушильный электрический, диапазон рабочих температур от 50 до 200 °С	–
Устройство для очистки воды, позволяющее получать воду чистоты «для жидкостной хроматографии»	–
Мешалка магнитная, скорость вращения от 120 до 1500 об./мин	–
Стаканы В-1-600-ТС, вместимость 600 $см^3$	ГОСТ 25336
Стаканчики для взвешивания низкие (бюксы) СН 70/35, вместимость 70 $см^3$	ТУ 4320-012-29508133
Воронка В-36-80	ГОСТ 25336
Фильтродержатели ИРА-10-2	ТУ 95-1021
Шприц медицинский одноразовый, вместимость 2 $см^3$	ГОСТ ИСО 7886-1
Фильтры из кварцевых микроволокон, диаметр 45 мм	–
Фильтры из политетрофторэтилена (шприцевые), размер пор 0,45 мкм (далее – фильтры ПТФЭ)	–
Стеклянные виалы, вместимость 2 $см^3$	–
Примечания: Допускается использование вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими характеристиками.	

VI. Требования безопасности

6.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и электробезопасности в соответствии с требованиями ГОСТ Р 12.1.019, иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.2. При работе необходимо соблюдать правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях.

6.3. При работе с химическими реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005 и ГОСТ 12.1.007.

Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.4. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать гигиенических нормативов[1].

6.5. При выполнении измерений на жидкостном хроматографе соблюдают меры безопасности в соответствии с правилами эксплуатации прибора.

VII. Требования к квалификации операторов

7.1. Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на жидкостном хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерения.

VIII. Условия измерений

8.1. При подготовке к проведению измерений и приготовлению растворов соблюдают следующие условия:

– температура воздуха (20 ± 5) °С;

– атмосферное давление от 84 до 106 кПа (630—800 мм рт. ст.);

– влажность воздуха от 30 до 80 %.

8.2. Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

IX. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Подготовка посуды

Используемую посуду вымыть моющим раствором, промыть проточной водопроводной водой, ополоснуть дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

9.2. Приготовление растворов

9.2.1. Водный раствор ортофосфорной кислоты (pH 2,5).

Отмеряют цилиндром 500 $см^3$ дистиллированной воды, переносят в стакан вместимостью 600 $см^3$ и устанавливают на магнитную мешалку. Небольшими порциями с помощью пипетки добавляют кислоту орто-

[1] ГН 2.2.5.3532—18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»; ГН 2.2.5.2308—07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

фосфорную до установления pH 2,5. Значение pH раствора определяют с помощью pH-метра. Используют свежеприготовленный раствор.

9.2.2. Подвижная фаза для элюирования.

Состав подвижной фазы – смесь метанола и водного раствора ортофосфорной кислоты (pH 2,5) (объемные доли, %) задают на двух каналах насоса жидкостного хроматографа.

9.2.3. Исходный раствор фталевой и фумаровой кислот для градуировки.

Взвешивают по 50 мг фталевой и фумаровой кислот, переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают. Выдерживают раствор при комнатной температуре в течение суток до полного растворения кристаллов. Массовая концентрация фталевой и фумаровой кислот в исходном водном растворе для градуировки составляет 2 $мг/см^3$.

Срок хранения раствора 1 неделя при комнатной температуре в темном месте.

9.2.4. Раствор фталевой и фумаровой кислот в дистиллированной воде для идентификации.

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 0,1 $см^3$ исходного водного раствора фталевой и фумаровой кислот, доводят дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и перемешивают. Массовые концентрации фталевой и фумаровой кислот в растворе для идентификации составляют 4 $мкг/см^3$. Используют свежеприготовленный раствор.

9.3. Подготовка хроматографической колонки.

Колонку устанавливают в хроматограф. Подают метанол со скоростью 0,6 $см^3$/мин в течение 30 минут, затем подают смесь метанола и водного раствора ортофосфорной кислоты (pH 2,5) в соотношении 5 : 95 (объемные доли) до установления равновесия колонки, которое определяют по стабильности нулевой линии детектора. Проводят холостую разгонку в режиме работы хроматографа (п. 9.4.3).

9.4. Установление градуировочной характеристики.

9.4.1. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины площади хроматографического пика (в условных единицах, далее у.е.) от концентрации вещества в анализируемом растворе ($мкг/см^3$), устанавливают на 3 сериях градуировочных растворов фталевой и фумаровой кислот. Каждую серию, состоящую из пяти градуировочных растворов, готовят из исходного раствора фталевой и фумаровой кислот для градуировки, приготовленного по п. 9.2.3.

9.4.2. Для построения градуировочной характеристики в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят исходный раствор фталевой и фума-

ровой кислот для градуировки в соответствии с табл. 6, доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой и перемешивают. Используют свежеприготовленные градуировочные растворы. Растворы фильтруют через фильтр ПТФЭ, используя шприц медицинский одноразовый, в стеклянную виалу и аликвотную часть (20 мм^3) анализируют в рабочем режиме работы жидкостного хроматографа.

Таблица 6

Градуировочные растворы для определения фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны в диапазоне концентраций от 0,1 до 10 мг/м^3 (от 1,24 до 125 мкг/см^3 в анализируемом растворе)

Номер раствора	1	2	3	4	5
Объем исходного раствора фталевой и фумаровой кислот (C = 2 мг/см^3), см^3	0,031	0.124	0,5	1,5	3,12
Массовая концентрация фталевой и фумаровой кислот в градуировочном растворе, мкг/см^3	1,24	5	20	60	125

Градуировочный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{n} a_i / S_i}{n}, \text{ где}$$

a_i – концентрация фталевой и фумаровой кислот в градуировочном растворе, мкг/см^3;

S_i – среднее значение трех измерений площади пика фталевой и фумаровой кислот, полученное при анализе i-го градуировочного раствора, условные единицы;

n – количество градуировочных смесей (n = 5).

Градуировку проводят при смене реактивов или разделительной колонки.

9.4.3. Режим работы хроматографа:

– колонка: внутренний диаметр 4,6 мм, длина 150 мм, заполненная сорбентом C_{18}, размер частиц 5 мкм;

– элюент: смесь метанол: вода (pH 2,5) в соотношении 5 : 95 (объемные доли);

– градиент элюирования: элюирование смесью метанол : вода (pH 2,5) в соотношении 5 : 95 с 0 мин до 3 мин, переход от смеси метанол : вода (pH 2,5) в соотношении 5 : 95 к смеси метанол : вода (pH 2,5) в соотношении 60 : 40 с 3 минут до 20 минут, подача смеси мета-

нол : вода (pH 2,5) в соотношении 60 : 40 с 20 минут до 30 минут, элюирование (конденционирование) смесью метанол : вода (pH 2,5) в соотношении 5 : 95 с 30 мин до 40 минут;

– скорость движения элюента (0,6 $см^3$/мин);

– температура термостата колонки (30 °С);

– ультрафиолетовый детектор, длина волны (240 нм).

9.4.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже 1 раза в квартал в анализируемой серии измерений или при смене партий реактивов, замене хроматографической колонки или изменении одного из условий проведения анализа (например, температуры колонки, условий элюирования и др.). Образцами для контроля стабильности являются градуировочные растворы, выбранные таким образом, чтобы массовая концентрация фталевой и фумаровой кислот соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона построения градуировочной характеристики. Градуировка признается стабильной при выполнении условия:

$$|a_m - a| \le 0{,}01 \cdot N \cdot a, \text{ где} \qquad (1)$$

a – заданная массовая концентрация фталевой или фумаровой кислот в градуировочном растворе, мкг/$см^3$;

a_m – результат измерения массовой концентрации фталевой или фумаровой кислот в образце для градуировки, мкг/$см^3$, рассчитанный по формуле:

$$a_m = K \cdot S_m, \text{ где} \qquad (2)$$

S_m – площадь хроматографического пика фталевой или фумаровой кислот, полученная при анализе градуировочного раствора, условные единицы;

K – градуировочный коэффициент;

N – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики (относительная погрешность установления градуировочного коэффициента), N = 10 %.

При невыполнении условия (1) эксперимент повторяют с другим градуировочным раствором. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности, строят новую градуировочную характеристику.

X. Выполнение измерений

10.1. Отбор проб.

Для определения концентрации аэрозолей фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны исследуемый воздух аспирируют через фильтр из кварцевых микроволокон со скоростью 5 $дм^3$/мин в течение 10 минут. Объем отобранной пробы 50 $дм^3$.

После отбора фильтр сворачивают вчетверо экспонированной поверхностью внутрь, помещают в конверт из кальки и маркируют. Срок хранения отобранных проб составляет 7 дней при комнатной температуре.

10.2. Обработка проб.

Фильтр с отобранной пробой помещают в стеклянную воронку, пропускают через фильтр 1,5 $см^3$ бензола, процедуру повторяют еще 2 раза, при этом фталевый ангидрид полностью растворяется в бензоле и удаляется со сливом. После высыхания фильтр помещают в бюкс, приливают 4 $см^3$ метанола, закрывают крышкой, осторожно перемешивают и оставляют на 10 минут для экстракции фталевой и фумаровой кислот с фильтра. Экстракт фильтруют через фильтр, используя шприц медицинский одноразовый, в стеклянную виалу.

10.3. Порядок выполнения измерений.

Для определения концентрации аэрозолей фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны вводят в хроматограф 20 $мм^3$ экстракта, полученного по п. 10.2, и анализируют в рабочем режиме хроматографа (п. 9.4.3).

XI. Обработка (вычисление) результатов измерений

11.1. Результат измерений представляют как среднее арифметическое двух параллельных измерений анализируемой пробы, для которых выполняется условие (7). Массовые концентрации аэрозолей фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны (C, мг/$м^3$) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V}{V_{20}}, \text{ где} \qquad (3)$$

C – массовая концентрация фталевой и фумаровой кислот в воздухе, мг/$м^3$;

a – среднее значение массовой концентрации фталевой и фумаровой кислот в растворе пробы, мкг/$см^3$, рассчитанное по формуле:

$$a = S \cdot K, \text{ где} \qquad (4)$$

S – площадь хроматографического пика фталевой и фумаровой кислоты, у.е.;

K – градуировочный коэффициент;

V – объем метанола, взятый для экстракции ($V = 4$ см^3);

V_{20} – объём отобранного воздуха, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3;

V_{20} вычисляют по формуле:

$$V_{20} = \frac{V \cdot 293,2 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где} \quad (5)$$

V – объем протянутого воздуха, дм^3;

P – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, мм. рт. ст.;

t – температура воздуха в момент отбора, °С.

XII. Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовых концентраций аэрозолей фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны представляют в виде:

$$(C \pm \Delta_1) \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

Δ_1 – характеристика погрешности, мг/м^3, при $P = 0,95$, значение Δ_1 рассчитывают по формуле:

$$\Delta_1 = \frac{\delta_1 \cdot C}{100}, \text{ где} \quad (6)$$

δ_1 – показатель точности методики измерений, значение показателя точности измерений приведено в табл. 3.

XIII. Контроль точности результатов измерений

13.1. Контроль точности результатов измерений в пределах лаборатории организуют и проводят путем проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, являются растворы фталевой и фумаровой кислот, подготовленные в соответствии с п. 9.4.2, внесенные на фильтр из кварцевых микроволокон.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, проводят по результатам измерений массовой концентрации фталевой и фумаровой кислот с одинаковым содержанием измеряемых кислот.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|a_1 - a_2|}{(a_1 + a_2)/2} \cdot 100\% \leq r_a, \text{ где} \qquad (7)$$

a_1 и a_2 – результаты измерений массовой концентрации фталевой или фумаровой кислот, полученные в условиях повторяемости, мкг/см^3;

r_a – предел повторяемости, %. Относительное значение предела повторяемости для установленного диапазона измерений приведено в табл. 6.

Если условие (7) не выполняется, процедуру повторяют.

При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.2. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, являются растворы фталевой и фумаровой кислот, подготовленные в соответствии с п. 9.4.2, внесенные на фильтры из кварцевых микроволокон.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), проводят по результатам измерений массовой концентрации фталевой и фумаровой кислот на фильтрах из кварцевых микроволокон с одинаковым содержанием кислот.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|a_1 - a_2|}{(a_1 + a_2)/2} \cdot 100\% \leq R_{i.a}, \text{ где} \qquad (8)$$

a_1 и a_2 – результаты измерений массовой концентрации фталевой и фумаровой кислот, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в одной лаборатории в разное время, разными операторами, мкг/см^3;

$R_{л.а}$ – предел внутрилабораторной прецизионности, %. Относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности приведено в табл. 7.

Таблица 7

Значения пределов повторяемости, внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности P=0,95

Диапазоны измерений массовых концентраций фталевой и фумаровой кислот в анализируемом растворе, мкг/см^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости), r_a, %	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности), $R_{л.а}$, %
Фталевая кислота		
от 1,24 до 125 вкл.	18	18
Фумаровая кислота		
от 1,24 до 125 вкл.	21	21

Если условие (8) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности требуется установление причин, приводящих к неудовлетворительным результатам, и принимаются меры по их устранению.

13.3. Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля процедуры измерений являются растворы фталевой и фумаровой кислот, подготовленные в соответствии с п. 9.4.2, внесенные на фильтры из кварцевых микроволокон.

Образцы готовят таким образом, чтобы массовая концентрация фталевой и фумаровой кислот соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона измерений.

Измерения массовых концентраций фталевой и фумаровой кислот в образцах для контроля проводят в соответствии с прописью методики измерений.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля точности K. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = |a_i - a_{ат}|, \text{ где} \qquad (9)$$

a_i – результат контрольного измерения массовой концентрации фталевой или фумаровой кислот в образце для контроля, мкг/см^3;

$a_{ат}$ – аттестованное значение массовой концентрации фталевой или фумаровой кислот в образце для контроля, мкг/см^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{л,а} \text{ где} \quad (10)$$

$\Delta_{л,а}$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений аналитической стадии методики, соответствующие аттестованному значению фталевой и фумаровой кислот в образце для контроля, рассчитанные по формуле:

$$\Delta_{л,а} = 0{,}01 \cdot \delta_{л,а} \cdot a_{ат}, \text{ где} \quad (11)$$

$\pm \delta_{л,а}$ – границы относительной погрешности результатов измерений аналитической стадии методики, приведенные в табл. 2.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \leq K \quad (12)$$

При невыполнении условия (12) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (12) требуется установление причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

XIV. Нормативные и методические документы

1. ГН 2.2.5.2308—07 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

2. ГН 2.2.5.3532—18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

3. ГОСТ 12.1.004 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования».

4. ГОСТ 12.1.005 «Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

5. ГОСТ 12.1.007 «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

6. ГОСТ 12.4.009 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание».

7. ГОСТ 1770 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия».

8. ГОСТ 5955 «Реактивы. Бензол. Технические условия».

9. ГОСТ 6552 «Кислота ортофосфорная. Технические условия».

10. ГОСТ 6709 «Вода дистиллированная. Технические условия».

11. ГОСТ 25336 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры».

12. ГОСТ 29227 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования».

13. ГОСТ Р 12.1.019 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

14. ГОСТ Р 53228 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

15. ГОСТ Р ИСО 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

16. ГОСТ ИСО 7886-1 «Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования».

17. ТУ 6-09-1709 «Метанол-ЯД для хроматографии (метиловый спирт) химически чистый. Технические условия».

18. ТУ 25-2021.003 «Термометры ртутные стеклянные лабораторные. Технические условия».

19. ТУ 95-1021 «Фильтродержатели».

20. ТУ 2504-1797 «Барометр-анероид контрольный М-67. Технические условия».

21. ТУ 4320-012-29508133 «Стаканчики для взвешивания низкие (бюксы) СН 70/35 вместимостью 70 $см^3$».

Измерение массовых концентраций фталевой и фумаровой кислот в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3587—19

Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 21.01.20

Формат 60x88/16 Печ. л. 1.25

Тираж 100 экз. Заказ 1

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19А
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 633-86-59

gost.e-ecolog.ru