Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций изопротиолана в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3494—17

Издание официальное

Москва • 2018

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций изопротиолана в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3494—17

ББК 51.21+51.24
И37

И37 **Измерение** концентраций изопротиолана в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—16 с.

ISBN 978–5–7508–1641–5

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Н. Е. Федорова, Л. Г. Бондарева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24 ноября 2017 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21+51.24

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 9.10.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 150 экз. Заказ 46

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) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 декабря 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций изопротиолана в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3494—17

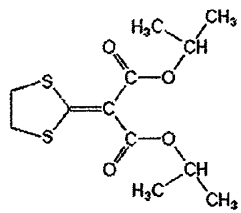
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации изопротиолана в диапазоне 0,002—0,04 мг/м^3, 0,0007—0,014 мг/м^3 и 0,1—2,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Изопротиолан

2-(1,3-Дитиоланилиден-2)-малоновой кислоты диизопропиловый эфир (IUPAC).

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_{18}O_4S_2$.

Молекулярная масса: 290,4.

Бледно-желтый пылящий порошок с раздражающим запахом, $T_{пл}$ = 54,5 °С, $T_{кип.}$ = 167—169 °С при 18,8 МПа. Растворимость в воде (20 °С): 54 мг/дм^3, хорошо растворим в большинстве органических растворителях.

Область применения. Изопротиолан – фунгицид, используется как регулятор роста растений, обладает лечебным действием.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3, мкг/смыв	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm \delta$ %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %
Атмосферный воздух	0,0007—0,014	21	2,4	3,4	7	10
Воздух рабочей зоны	0,002—0,04	21	2,4	3,4	7	10
Смывы с кожных покровов	0,1—2,0	23	6,1	8,5	17	24

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/м^3, мкг/смыв	диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Атмосферный воздух	0,0007	0,0007—0,014	84,4	2,4	1,3
Воздух рабочей зоны	0,002	0,002—0,04	84,4	2,4	1,3
Смывы с кожных покровов	0,1	0,1—2,0	85,0	2,4	2,1

2. Метод измерений

Измерения концентраций изопротиолана выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на систему фильтров, состоящую из фильтра высокой плотности и фильтра из пенополиуретана, экстракцию проводят смесью ацетонитрила и воды в соотношении 9 : 1 по объему. Смывы с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 84,4 %, с поверхности кожи – 85,0 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, термостатом колонки	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности 0,0001 г	ГОСТ Р 53228—08
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазонами расхода 0,2—1,0 $дм^3$/мин и 5,0—1,0 $дм^3$/мин	
Термометр лабораторный шкальный, пределы измерения от –35 до +55 °С	ТУ 25-1102.055—83
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Мерные колбы вместимостью 25, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки мерные объемом 1, 2, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Виалы хроматографические из темного стекла, объемом 2 $см^3$	

Примечание. Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Изопротиолан, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 100 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85
Гексан, осч	ГОСТ 2603—79
Диэтиловый эфир, чда	ТУ 2600-001-45682126—06

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания или орбитальный шейкер, диапазон регулировки оборотов 50—200 об./мин, орбита до 10 мм	ТУ 64-1-2851—78
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные (фильтры)	ТУ 2642-001-05015242—07
Бязь хлопчатобумажная белая	
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Линейка измерительная	ГОСТ 427—75
Мембраны микропористые капроновые, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой	ГОСТ 1770—74
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	

Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Пробоотборный картридж, заполненный пенополиуретаном	
Хроматографическая колонка стальная длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми алкильными группами С-8 или С-18, зернением 5 мкм	

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—2015. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к оператору

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

– выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия). Хранят в ёмкости из темного стекла.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 700 см^3 ацетонитрила и 300 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

Подвижную фазу хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1,0 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.4.1. Исходный раствор изопротиолана для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,0100 ± 0,0001) г изопротиолана, растворяют в 50—60 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца в защищенных от света условиях.

7.4.2. Рабочий раствор № 1 изопротиолана для градуировки и внесения (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.4.1), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 1 с концентрацией изопротиолана 10,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца в защищенных от света условиях.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» и контроля качества результатов измерений методом «добавок».

7.4.3. Рабочие растворы № 2—7 изопротиолана для градуировки (концентрация 0,05—2,5 мкг/см^3). В 6 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10 и 25 см^3 рабочего раствора № 1 с концентрацией 10,0 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—7 с концентрациями изопротиолана 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 и 2,5 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца в защищенных от света условиях.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации изопротиолана в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных ниже. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков изопротиолана, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.6. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором и термостатом колонки.

Хроматографическая колонка стальная длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми алкильными группами (С-18 или С-8), зернением 5 мкм.

Рабочая длина волны: 305 нм.

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–бидистиллированная вода (70 : 30, по объему).

Скорость потока элюента: 1,0 см^3/мин.

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 1—50 нг.

7.7. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр фильтра высокой плотности должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетонитрилом порциями 25—30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.8. Подготовка фильтров из пенополиуретана для отбора проб воздуха

7.8.1. Приготовление 5%-го раствора диэтилового эфира в н-гексане

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ диэтилового эфира, доводят н-гексаном до метки, перемешивают.

7.8.2. Подготовка фильтров из пенополиуретана для отбора проб воздуха

Пенополиуретановые фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера 5%-м раствором диэтилового эфира в н-гексане.

До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.9. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.9.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 % (5%-й раствор)

Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в деионизированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.9.2. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 × 10 см, затем их последовательно обрабатывают 5%-м раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-кратно промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования салфетки хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и условия хранения проб

8.1. Воздушная среда

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест», ГОСТ 12.1.005—88

«ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Р 2.2.2006—05 (прилож. 9, обязательное) «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», пункт 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК».

Воздух с объемным расходом 5 дм^3/мин аспирируют через систему, состоящую из последовательно соединенных бумажных фильтров высокой плотности и фильтров из пенополиуретана. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,002 мг/м^3) необходимо отобрать 50 дм^3 воздуха (воздух рабочей зоны), для атмосферного воздуха необходимо отобрать 150 дм^3 воздуха на уровне предела обнаружения (0,0007 мг/м^3). Экспонированные фильтры помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения экспонированных проб воздуха, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике (при 4—6 °С), в защищенных от света условиях не более 5 суток.

Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при температуре –18 °С.

8.2. Смывы с кожных покровов

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими СИЗ участков тела (лоб, лицо, шея, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

До работы выбирают участок кожи, обрабатывают его для удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 см^2). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 см^3 в стеклянную емкость с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения экспонированных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в холодильнике (при 4—6 °С), в защищенных от света условиях не более 7 дней.

Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при температуре не выше –18 °С.

9. Выполнение измерений

9.1. Воздушная среда

Экспонированные фильтры переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 20 см^3 смеси ацетонитрила и бидистиллированной воды (9 : 1 по объему), помещают на встряхиватель на 10 ми-

нут. Растворитель сливают, фильтр из пенополиуретана отжимают с помощью стеклянной палочки. Фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями растворителя объемом 20 см^3, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы, подготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию изопротиолана в хроматографируемом растворе.

9.2. Смывы с кожных покровов

Пробу смыва сливают (через воронку) в колбу для упаривания, с помощью пинцета извлекают салфетку, помещают в конусную химическую воронку, установленную в муфту колбы для упаривания, тщательно отжимают и промывают этиловым спиртом дважды порциями по 10 см^3, предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика изопротиолана и с помощью градуировочного графика определяют концентрацию вещества в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

10.1. Воздушная среда

Концентрацию вещества в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C \cdot W}{V_t}, \text{ где}$$

С – концентрация изопротиолана в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура: 20 °С – воздух рабочей зоны и 0 °С – атмосферный воздух), дм^3:

$$V_t = \frac{R \cdot P \cdot ut}{273 + T}, \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °С;

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

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

R – коэффициент, равный 0,386 для воздуха рабочей зоны и 0,357 – для атмосферного воздуха.

10.2. Смывы с кожных покровов

Концентрацию вещества в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

результат анализа $\bar{X}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (табл. 1), $P = 0,95$ или

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/м^3 (мкг/смыв, площадь смыва, см^2), $P = 0,95$, где

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, мг/м^3 (мкг/смыв);

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3 (мкг/смыв):

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 1), %.

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание изопротиолана в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,002 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха — менее 0,0007 мг/м^3*; в пробе смыва – менее 0,1 мкг/смыв*».*

* – 0,002 мг/м^3; 0,0007 мг/м^3; 0,1 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 50 дм^3 воздуха рабочей зоны; при отборе 150 дм^3 атмосферного воздуха; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2) соответственно.

12. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончанию серии анализов. Измерения проводят не менее двух образцов растворов для градуировки, содержание изопротиолана в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,05 до 2,5 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \le B, \text{ где}$$

A – величина расхождения, %;

X – концентрация изопротиолана в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора изопротиолана, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % ($B = 10$ % при $P = 0{,}95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее

стабильности с использованием других градуировочных растворов изопротиолана, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.5.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом «добавок».

Образцами для контроля являются реальные пробы воздушной среды и смывов с кожных покровов. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха и смывов с кожи должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, фиксированная площадь смыва должна быть увеличена в 2 раза. После отбора проб экстракт с фильтра, а также пробу смыва делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть вносят добавку анализируемого компонента (величина добавки $C_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{л,\bar{X}} (\pm \Delta_{л,\bar{X}'})$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой), мг/м^3, мкг/смыв.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать с последующим уточнением по мере накопления информации на основе выражения:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3, мкг/смыв:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X}{100}, \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл. 1), %.

Контроль проводят путем сравнения результата контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно (мг/м^3, мкг/смыв).

Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контрольной процедуры ($K_к$) с нормативом контроля (K).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (2)$$

R – предел воспроизводимости (табл. 1), мг/м^3, мкг/смыв.

$R = 0{,}10 \cdot \bar{X}$ (воздушная среда),

$R = 0{,}24 \cdot \bar{X}$ (смывы с кожи).

$\bar{X} = {}^1/_2 (X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м^3, мкг/смыв.

Если выполняется условие (2), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

gost.e-ecolog.ru