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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций прогексадиона-кальция в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3026—12

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций прогексадиона-кальция в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—16 с.

1. Разработаны ФБУН «Федеральный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, В. Н. Волкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 3 июля 2012 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 21.02.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 16

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
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс (495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
3 июля 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций прогексадиона-кальция в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3026—12

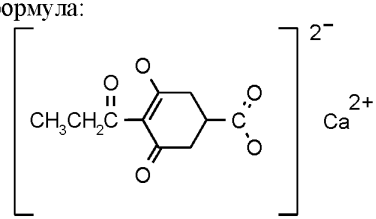
Свидетельство о метрологической аттестации от 27.02.2012 № 0115.27.02.12.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации прогексадиона-кальция в диапазонах 0,05—0,5 мг/м^3 и 0,2—2,0 мкг/смыв соответственно.

Название действующего вещества по номенклатуре ICO: прогексадион-кальций.

Название действующего вещества по номенклатуре IUPAC: 3-оксидо-5-оксо-4-пропионилциклогекса-3-ен карбоновая кислота, кальциевая соль.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{10}H_{10}CaO_5$.

Молекулярная масса: 250,3.

Химически чистое вещество представляет собой белый тонкодисперсный порошок без запаха. Температура плавления > 360 °С. Давление паров $1{,}33 \cdot 10^{-5}$ Па (при 20 °С). Растворимость в органических растворителях (при 20 °С, г/дм^3): ацетон – $4 \cdot 10^{-5}$; толуол – $4 \cdot 10^{-6}$; дихлорметан – $4 \cdot 10^{-6}$; гексан – $< 3 \cdot 10^{-6}$; метанол – $1 \cdot 10^{-3}$; этилацетат – $< 1 \cdot 10^{-5}$. Растворимость в воде при 20 °С (в мг/дм^3): 1 602 (pH 5); 786 (pH 7); 665 (pH 9); 174 (pH 6,5). Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода K_{ow} logP = –2,90. Гидролитически стабилен в водных растворах: DT_{50} – 89 дней (pH 9); 21 день (pH 7); менее 5 дней (pH 5). В воде стабилен к воздействию солнечного света.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей – > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – 3 010 мг/м^3 (4 ч).

Область применения

Прогексадион-кальций – регулятор роста растений, используется в качестве средства от полегания мелкозерновых злаков. Также может использоваться как замедлитель роста дерна, земляных орехов и цветов, для ингибирования удлинения новых побегов фруктовых культур.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций прогексадиона-кальция выполняют по свободной кислоте прогексадиону методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров выполняют смесью 1 %-я уксусная кислота–ацетонитрил (40 : 60, по объему). Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 91,7 %, с поверхности кожи – 89,0 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны фирмы «Agilent»	Номер в Государственном реестре средств измерений 16193—06
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-5 и 2-1 000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство ОП 442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 18860—05
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Прогексадион, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,6 %, CAS № 88805-35-0	
Прогексадион-кальций, технический продукт с содержанием основного вещества 92,1 %, Reg. № 28542, BAS 125 W, Bach: FW 18483	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-14.2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552—80
Кислота соляная, хч	ГОСТ 3118—77
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—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

Примечание. Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с или орбитальный шейкер OS-10, диапазон регулировки оборотов 50—200 об./мин, орбита до 10 мм	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Бумажные фильтры «синяя лента» обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-908
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Линейка измерительная	ГОСТ 427—75
Мембраны микропористые капроновые ММК	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Холодильник обратный	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Eclipse XDB C18, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$	

Примечание. Допускается использование других вспомогательных устройств аналогичного назначения, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

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 12.1.019—2009, 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—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

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 ацетонирила (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов кислот, 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 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.2.1. Приготовление раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 0,2 % (0,2 %-й раствор). В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 250—300 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, вносят 2 см^3 ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 400 см^3 ацетонитрила, добавляют 600 см^3 0,2 %-го раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 0,8 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор прогексадиона для градуировки (соответствует концентрации прогексадиона-кальция 1 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0848 г прогексадиона, 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.

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.4.2. Раствор № 1 прогексадиона для градуировки и внесения (соответствует концентрации прогексадиона-кальция 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора с концентрацией прогексадиона-кальция 1 мг/см^3 (п. 7.4.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 прогексадиона для градуировки (соответствуют концентрации прогексадиона-кальция 0,1—1,0 мкг/см^3).

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией прогексадиона-кальция 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Рабочие растворы хранят при температуре 4—6 °С не более 20 дней.

7.5. Приготовление раствора уксусной кислоты с массовой долей 1 % (1 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 250—300 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, вносят 10 см^3 ледяной уксусной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.6. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/дм^3 (0,01 М раствор)

Для приготовления 1 М раствора в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3, содержащую 300—400 см^3 деионизованной воды, помещают 82 см^3 концентрированной соляной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

Для приготовления 0,01 М раствора в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 10 см^3 1 М раствора соляной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.7. Приготовление растворов внесения

7.7.1. Исходный раствор прогексадиона-кальция для внесения (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0109 г прогексадиона-кальция (технический продукт, содержащий 92 % основного вещества), растворяют в 40 см^3 1 %-й уксусной кислоты, доводят ацетонирилом до метки, тщательно перемешивают.

7.7.2. Раствор № 1 прогексадиона-кальция для внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора прогексадина-кальция с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.7.1), разбавляют смесью 1 %-я уксусная кислота–ацетонитрил (40 : 60, по объему) до метки.

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

Растворы внесения хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мЕА · с) от концентрации прогексадиона-кальция в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5, приготовленным по п. 7.4.3.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.8.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков прогексадиона, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.8.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны.

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Eclipse XDB C18, зернением 5 мкм.

Рабочая длина волны: 274 или 235 нм*.

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,2 %-я ортофосфорная кислота (25 : 75, по объему).

Скорость потока элюента: 0,8 см^3/мин.

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Ориентировочное время выхода прогексадиона: 8,5 мин.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

7.9. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» 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.

7.10. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.10.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %

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

---

* Хроматографирование пробы при 2 длинах волн увеличивает надежность идентификации вещества.

7.10.2. 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 хранение проб воздуха

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями 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», п. 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК».

Воздух с объемным расходом 2—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне предела обнаружения (0,05 $мг/м^3$) необходимо отобрать 10 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—5 °С – 30 дней.

9. Условия проведения смыва

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 отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в морозильной камере при температуре –18 °С – 60 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ смеси 1 %-я уксусная кислота–ацето-

нитрил (40 : 60, по объему), помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этой же смеси объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 см^3 подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2), тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.8.1.

10.2. 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 смесью этанол–0,01 М соляная кислота (60 : 40, про объему) дважды порциями по 15 см^3, предварительно ополаскивая смесью 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. 7.8.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика прогексадиона, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию прогексадиона-кальция 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).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

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

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

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;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3:

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

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.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости:

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости (таблица), при этом $r = 2{,}8\ \sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

11.2. 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.

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

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

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

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

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

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

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 прогексадиона-кальция в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,05 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,2 мкг/смыв*»*.

** – 0,05 мг/м^3; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 10 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2) соответственно.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов растворов для градуировки, содержание прогексадиона-кальция в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

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

$$\grave{A} = \frac{(\tilde{O} - \tilde{N}) \blacksquare 100}{\tilde{N}} \text{ J } 4,0, \text{ где}$$

X – концентрация прогексадиона-кальция в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

4,0 – погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (A) превышает 4 %, 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 прогексадиона-кальция, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.8.

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

Таблица

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3, мкг/смыв	Характеристика погрешности, $\pm\delta$, %, P = 0,95	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3, мкг/смыв, (P = 0,95, m = 2)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел повторяемости, r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3, мкг/смыв, (P = 0,95, m = 2)
Воздух рабочей зоны	0,05—0,5 мг/м^3	17	$0{,}14 \cdot \bar{O}$	$0{,}026 \cdot \bar{O}$	$0{,}07 \cdot \bar{O}$	$0{,}10 \cdot \bar{O}$
Смывы с кожных покровов	0,2—2,0 мкг/смыв	17	$0{,}14 \cdot \bar{O}$	$0{,}035 \cdot \bar{O}$	$0{,}10 \cdot \bar{O}$	$0{,}14 \cdot \bar{O}$

$\bar{O}$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м^3, мкг/смыв).

13.2. 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 делают добавку анализируемого компонента (величина добавки $X_д$ 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.).

Решение об удовлетворительности процедуры анализа принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - X_д| \le K, \text{ где} \qquad (2)$$

$K = 0{,}14 \cdot \bar{O}$ (воздух рабочей зоны, смывы с кожи);

X, X' – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой соответственно, мг/м^3 (мкг/смыв);

$X_д$ – величина добавки, мг/м^3 (мкг/смыв);

K – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м^3, мкг/смыв.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. 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 предел воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

$R = 0{,}10 \cdot \bar{O}$ (воздух рабочей зоны);

$R = 0{,}14 \cdot \bar{O}$ (смывы с кожи);

$\bar{O} = \frac{1}{2}(X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м^3 (мкг/смыв).

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

Если выполняется условие (3), 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