Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пирафлуфен-этила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3460—17

Издание официальное

Москва • 2017

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пирафлуфен-этила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3460—17

ББК 51.21+51.23
И37

И37 **Измерение** концентраций пирафлуфен-этила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2017.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1595—1

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Н. Е. Федорова, М. В. Ларькина, О. Е. Егорченкова, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22 декабря 2016 г. № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 16 марта 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21+51.23

ISBN 978—5—7508—1595—1

© Роспотребнадзор, 2017

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пирафлуфен-этила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3460—17

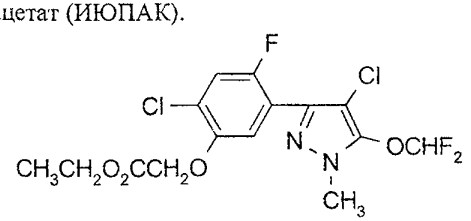
Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0273.27.07.16.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации пирафлуфен-этила в диапазонах 0,05—0,5 мг/м^3 (воздух рабочей зоны); 0,001—0,01 мг/м^3 (атмосферный воздух населенных мест) и 0,1—1,0 мкг/смыв (смывы с кожных покровов) соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Пирафлуфен-этил

Этил 2-хлор-5-(4-хлор-5-дифторметокси-1-метилпиразол-3-ил)-4-фторфеноксиацетат (ИЮПАК).



$C_{15}H_{13}Cl_2F_3N_2O_4$.

Молекулярная масса: 413,2.

Порошок светлокремового цвета. Давление паров при 25 °С: $1,6 \times 10^{-5}$ МПа. Температура плавления: 126—127 °С. Растворимость в воде – 0,082 мг/дм^3 (при 20 °С); хорошо растворим в большинстве органических растворителей: спиртах, кетонах, эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах. Стабилен в воде при pH 4.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая оральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – 5,03 мг/м^3.

Область применения. Пирафлуфен-этил – контактный гербицид химического класса фенилпиразолов, являющийся ингибитором протопорфириноген-IX (оксидазы).

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее 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), r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, %
Воздух рабочей зоны	0,05—0,5	17	$0,02 \cdot \bar{X}$ *	$0,06 \cdot \bar{X}$	$0,028 \cdot \bar{X}$	$0,08 \cdot \bar{X}$
Атмосферный воздух	0,001—0,01	17	$0,02 \cdot \bar{X}$	$0,06 \cdot \bar{X}$	$0,028 \cdot \bar{X}$	$0,08 \cdot \bar{X}$
Смывы с кожных покровов	0,1—1,0	18	$0,02 \cdot \bar{X}$	$0,06 \cdot \bar{X}$	$0,028 \cdot \bar{X}$	$0,08 \cdot \bar{X}$

* $\bar{X}$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м^3)

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/м^3, мкг/смыв	диапазон определяемых концентраций, мг/м^3, мкг/смыв	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Воздух рабочей зоны	0,05	0,05—0,5	95,7	2,0	1,07
Атмосферный воздух	0,001	0,001—0,01	95,7	2,0	1,07
Смывы с кожных покровов	0,1	0,1—1,0	87,6	1,9	1,00

2. Метод измерений

Измерения концентраций пирафлуфен-этила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронно-захватным (ЭЗД) или масс-селективным детекторами (МСД).

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на фильтры высокой плотности, экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров: 95,7 % (воздушная среда); 87,6 % (смывы с кожных покровов).

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронно-захватным детектором, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором (источник ионизации – электронный удар) и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. ТУ 2504-1797—75

Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Гигрометр психрометрический с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 2-100-2 и 2-500-2 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 $мм^3$	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное с диапазонами расхода 0,2—1,0 и 5,0—1,0 $дм^3$/мин и пределом допустимой погрешности ± 5 %	
Секундомер	
Термометр лабораторный шкальный, цена деления 1 °С, пределы измерения –35…+55 °С	ТУ 25-2021.055—83
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Пирафлуфен-этил, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,6 %	
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Азот осч 99,999 %, из баллона	ГОСТ 9293—74
Вода для лабораторного анализа бидистиллированная или деионизованная	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Спирт этиловый ректификованный (этанол)	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87

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
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576—9082—03
Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Колбы круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Линейка измерительная	ГОСТ 427—75
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	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Установка для перегонки растворителей	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	ГОСТ 25336—82
Фильтродержатель	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 50 % – фенилполисилоксан, 50 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 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 газовый 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 норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением» (утв. Приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на газовом 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетона (*при необходимости*), *приготовление растворов для градуировки и внесения*, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор пирафлуфен-этила для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пирафлуфен-этила, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6 месяцев.

7.2.2. Рабочий раствор № 1 пирафлуфен-этила для градуировки и внесения (концентрация 5,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 5,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 1 с концентрацией пирафлуфен-этила 5,0 мкг/см^3.

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

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

7.2.3. Рабочие растворы № 2—6 пирафлуфен-этила для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают 1,0; 1,4; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 рабочего раствора № 1 с концентрацией 5,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрациями пирафлуфен-этила 0,05; 0,07, 0,1; 0,25 и 0,5 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации пирафлуфен-этила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.4. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавли-

вают площади пика в мВ ·с, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.4. Условия хроматографирования

7.4.1. Газовый хроматограф с электронно-захватным детектором. Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 50 % – фенилполисилоксан и 50 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: 300 °С.

Температура испарителя: 250 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 110 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 30 градусов в минуту до температуры 230 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 250 °С, выдержка 4 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Скорость газа 1 (азот): 29,40 см/с.

Давление: 100 кПа, поток 1,043 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 4; сброс 4,2 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,05—0,5 нг.

7.4.2. Газовый хроматограф с масс-селективным детектором. Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан и 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С, переходной камеры – 280 °С.

Температура испарителя: 250 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 120 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 250 °С, выдержка 5 мин.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,0 $см^3$/мин.

Давление: 11,384 *psi*.

Средняя линейная скорость: 37,6 см/с.

Поток: 1 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – селективный ионный мониторинг, массы зарядов: 339, 349, 412 (количественный расчет).

Линейный диапазон детектирования: 0,05—0,5 нг.

7.5. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра высокой плотности должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном 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.

7.6. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.6.1. 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 деионизованной воде, доводят водой до метки. Перемешивают.

7.6.2. 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. Воздух рабочей зоны

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», пункт 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК».

Воздух с объемным расходом 1,0 $дм^3$/мин аспирируют через бумажные фильтры высокой плотности. Для измерения концентрации пирафлуфен-этила на уровне предела обнаружения (0,05 $мг/м^3$) для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 2,0 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, раздельно помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 14 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру и хранят при температуре –(18 ± 2) °С.

8.2. Атмосферный воздух

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».

Воздух с объемным расходом 5,0 дм^3/мин аспирируют через бумажный фильтр высокой плотности. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,001 мг/м^3) необходимо отобрать 100 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб в холодильнике при температуре 4—6 °С – 14 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру и хранят при температуре –(18 ± 2) °С.

8.3. 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 емкостью. 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 холодильнике при температуре (4 ± 2) °С – 14 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при температуре –(18 ± 2) °С.

9. Выполнение измерений

9.1. Воздушная среда

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 10 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе по 10 минут.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха. Остаток растворяют в 2 см^3 ацетона, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1 или 7.4.2.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор 0,5 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

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 в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Остаток растворяют в 2 см^3 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1 или 7.4.2.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,5 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

10.1. Воздушная среда

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

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

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 при анализе воздуха рабочей зоны (давление

760 мм рт. ст., температура 20 °С), или отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С) при анализе атмосферного воздуха, 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 пирафлуфен-этила в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация пирафлуфен-этила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика пирафлуфен-этила, 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), 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 пирафлуфен-этила в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,05 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха – менее 0,001 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,1 мкг/смыв**».

* 0,05 мг/м^3; 0,001 мг/м^3; 0,1 мкг/смыв – пределы обнаружения пирафлуфен-этила при отборе 2,0 дм^3 воздуха рабочей зоны; 100 дм^3 атмосферного воздуха; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва 200 см^2) с кожных покровов 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 проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов растворов для градуировки, содержание пирафлуфен-этила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,05 до 0,5 мкг/см^3.

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

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

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

C – известная концентрация градуировочного раствора пирафлуфен-этила, 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 не-

стабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов пирафлуфен-этила, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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 фильтров высокой плотности, 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 $C_д$ 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 соответственно), мг/м^3, мкг/смыв.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = \pm 0{,}84\,\Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации, 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:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, C_{δ} – 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.

$R = 0{,}08 \cdot \bar{X}$ (воздух рабочей зоны),

$R = 0{,}08 \cdot \bar{X}$ (атмосферный воздух),

$R = 0{,}08 \cdot \bar{X}$ (смывы с кожи).

$\bar{X} = ½ (X_1 + X_2)$, 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.

Измерение концентраций пирафлуфен-этила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3460—17

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

Подписано в печать 00.00.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 85

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

gost.e-ecolog.ru