Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3443—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 темботриона в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3443—17

ББК 51.23
И37

И37 **Измерение** концентраций темботриона 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, 2017.—16 с.

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Н. Е. Федорова, Л. П. Мухина).

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 13 марта 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.23

Ответственный за выпуск Н. В. Карташева

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

Подписано в печать 09.10.17

Формат 60x84/16 Печ. л. 1,0

Тираж 125 экз. Заказ

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© 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
13 марта 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3443—17

Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0266.27.04.16.

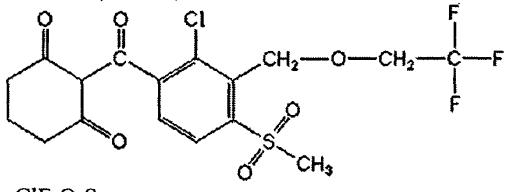
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации темботриона в диапазоне 0,2—2,0 мг/м^3, 0,0008—0,008 мг/м^3 и 0,2—2,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Темботрион

Химический класс – трикетонов

2-[2-хлоро-4-мезил-3-[(2,2,2-трифтороэтокси)метил]бензоил]-циклогексан-1,3-дион (IUPAC)



$C_{17}H_{16}ClF_3O_6S$

Молекулярная масса: 440,82.

Бежевый порошок. Давление паров $1,1 \times 10^{-5}$ МПа (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях (при 20 °С, г/дм^3): ацетон – 600; хлористый метилен – 600; этилацетат 180,2; гексан – 47,6 мг/дм^3. Растворимость в воде при 20 °С (г/дм^3) – 0,22 (pH 4), 28,3 (pH 7), 29,7 (pH 9). Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода при 20 °С (pH 7), K_{OW} logP = –1,1.

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

Область применения. Темботрион – гербицид из класса трикетонов, рекомендуется для уничтожения однолетних и многолетних злаковых и широколистных сорняков в посевах кукурузы.

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.

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

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	0,0008—0,008	21	5	7	14	20
Воздух рабочей зоны	0,1—1,0	21	5	7	14	20
Смывы с кожных покровов	0,2—2,0	17	5	7	14	20

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, мкг/смыв	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение. %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Атмосферный воздух	0,0008	0,0008—0,008	87,3	6,5	3,4
Воздух рабочей зоны	0,1	0,1—1,0	87,3	6,5	3,4
Смывы с кожных покровов	0,2	0,2—2,0	93,6	4,7	2,5

2. Метод измерений

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

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на бумажные фильтры высокой плотности, экстракцию проводят ацетоном или ацетонитрилом. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 87,3 %, с поверхности кожи – 93,6 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный термостатом колонки	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 120 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 –35 °С—+55 °С	ТУ 25-1102.055—83
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

Темботрион, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,3 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552—80
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

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	
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Хроматографическая колонка стальная длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращено-фазовым сорбентом с привитыми алкильными группами для удерживания гидрофильных соединений, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$	

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—83. 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 квалификации операторов

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 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: 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 растворителей

7.1.1. Ацетонитрил

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).

7.1.2. Ацетон

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. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.2.1. Приготовление раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 0,1 % (0,1%-й раствор). В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, 1 см^3 ортофосфорной кислоты, перемешивают доводят до метки бидистиллированной или деионизованной водой и еще раз тщательно перемешивают.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 600 см^3 ацетонитрила и 400 см^3 0,1%-го раствора ортофосфорной кислоты, 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 0,8 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.4.1. Исходный раствор темботриона для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,01 ± 0,0001) г темботриона, растворяют в 50—60 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

7.4.2. Рабочий раствор № 1 темботриона 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 100,0 мкг/см^3 (п. 7.4.1), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочий растворы № 1 с концентрацией темботриона 10,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °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.

7.4.3. Рабочие растворы № 2—7 темботриона для градуировки (концентрация 0,08—1,2 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 и одну мерную колбу на 50 см^3 помещают 0,8; 1,0; 2,0; 5; 10 см^3 и 6 см^3 (колба на 50 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 темботриона 0,08; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 и 1,2 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 5 дней.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации

темботриона в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 6 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 темботриона, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.6. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный термостатом колонки.

Хроматографическая колонка стальная длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращено-фазовым сорбентом с привитыми алкильными группами для удерживания гидрофильных соединений, зернением 5 мкм.

Рабочая длина волны: 283 и 235 нм.

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза ацетонитрил–0,1%-я ортофосфорная кислота (60 : 40, по объему).

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

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 1,6—24 нг.

7.7. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр фильтра 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 салфеток для проведения смыва

7.8.1. 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.

7.8.2. 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 темпера-

туре. 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 2—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажные фильтры высокой плотности. Для определения вещества на уровне нижнего предела количественного определения в воздухе рабочей зоны (0,1 $мг/м^3$) необходимо отобрать 2 $дм^3$ воздуха, нижнего предела количественного определения в атмосферном воздухе (0,0008 $мг/м^3$) – 125 $дм^3$ воздуха. Экспонированные фильтры помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения экспонированных проб воздуха, помещенных в полиэтиленовые пакеты в холодильнике (при 4 °С), не более 15 дней.

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 °С) не более 15 дней.

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

9. Выполнение измерений

9.1. Воздушная среда

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 10 см^3 ацетона или ацетонитрила, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями растворителя объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

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 (воздух рабочей зоны) и в 1 см^3 (атмосферный воздух) 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 темботриона 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 темботриона и с помощью градуировочного графика определяют концентрацию вещества в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,2 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:

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

C – концентрация темботриона 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, температура 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 $\overline{X}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (табл. 2), $P = 0{,}95$ или

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

$\overline{X}$ – 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 темботриона в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0008 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,2 мкг/смыв»**.

* 0,1 мг/м^3; 0,0008 мг/м^3; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 2 дм^3 воздуха рабочей зоны; при отборе 125 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 проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух растворов для градуировки, содержание темботриона в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,08 до 1,2 мкг/см^3.

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

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

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

C – известная концентрация градуировочного раствора темботриона, 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 даль-

нейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов тембротриона, предусмотренных МВИ. 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 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), 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:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – 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), %.

$R = 0{,}20 \cdot \bar{X}$ (воздушная среда);

$R = 0{,}20 \cdot \bar{X}$ (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.

gost.e-ecolog.ru