Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3353—16

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 полиоксина Б в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3353—16

ББК 51.24
И37

И37 **Измерение** концентраций полиоксина Б в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1542—5

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, 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 17 декабря 2015 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 10 марта 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.24

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор К. В. Шмат
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 07.02.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 125 экз. Заказ 11

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
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
10 марта 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3353—16

Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0241.26.10.15.

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 полиоксина Б в диапазоне 0,2—2,0 мг/м^3, 0,016—0,16 мг/м^3 и 0,4—4,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

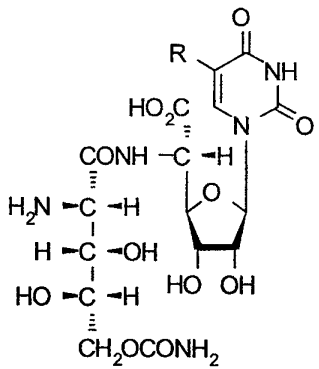
Полиоксин Б

Химический класс – аллофуроновые кислоты.

5-(E)-(2-амино-5-О-карбамоил-2-дезокси-L-ксилонамидо)-1,5-дидезокси-1-(1,2,3,4-тетрагидро-5-гидроксиметил-2,4-диоксипиримидин-1-ил)-β-D-аллофурановая кислота (IUPAC).

$C_{17}H_{25}N_5O_{13}$.

Молекулярная масса 507,41.



polyoxin B: R = $-CH_2OH$

Бесцветный кристаллический порошок без запаха. Давление паров $< 1{,}33 \times 10^5$ мПа (при 20 °С). Растворимость в органических растворителях (при 20 °С, мг/дм^3): в ацетоне, метаноле, этилацетате, гексане < 100 мг/дм^3. Растворимость в воде при 20 °С – 100 г/дм^3. Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода K_{OW} logP = 2,1.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс 21 000 мг/кг, (LD_{50}); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 5 мг/дм^3.

Область применения. Полиоксин – фунгицид системного действия, рекомендуется для профилактики, защиты и лечения против комплекса болезней на томатах, огурцах защищенного грунта и злаковых культурах.

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.

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, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Атмосферный воздух	0,016—0,16	17	4,1	6	12	17
Воздух рабочей зоны	0,2—2,0	17	4,1	6	12	17
Смывы с кожных покровов	0,4—4,0	16	4,8	6,7	13	18

Таблица 2

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	0,016	0,016—0,16	91,8	2,3	1,2
Воздух рабочей зоны	0,2	0,2—2,0	91,8	2,3	1,2
Смывы с кожных покровов	0,4	0,4—4,0	88,5	6,2	3,3

2. Метод измерений

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

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом, экстракцию с трубок проводят смесью метиловый спирт–вода (в соотношении 95 : 5, по обьему). Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 4 нг. Средняя полнота извлечения с трубок: 91,8 %, с поверхности кожи – 88,5 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и 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 ± 0,2 мг	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 и пределом допустимой погрешности ± 5—7 %	
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

Полиоксин Б, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 97,6 % (полиоксин)	
Метиловый спирт (метанол), хч	ГОСТ 6995—77
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	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
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-908
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	
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные (длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм), заполненные полимерным сорбентом на основе сополимера дивинилбензола и стирола, обработанным ионообменной смолой (100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней) – (пробоотборные трубки)	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным 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 применение оборудования 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

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на жидкостном хроматографе и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 12.

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 сорбционных трубок и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 150 $см^3$ метанола, добавляют 850 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

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

7.2. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой, приготовленной по п. 7.1, при скорости подачи растворителя 1,0 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.3. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.3.1. Исходный раствор полиоксина Б для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,01 г полиоксина Б, растворяют в 50—60 $см^3$ метанола, доводят метанолом до метки, тщательно перемешивают.

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

7.3.2. Рабочий раствор № 1 полиоксина Б 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. 7.3.1), доводят до метки метанолом, тщательно перемешивают, получают рабочий раствор № 1 с концентрацией полиоксина Б 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.

7.3.3. Рабочие растворы № 2—6 полиоксина Б для градуировки (концентрация 0,2—2,4 мкг/$см^3$). В 5 мерных колб вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 2,4 $см^3$ исходного раствора полиоксина с концентрацией 100 мкг/$см^3$ (п. 7.3.1), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрациями полиоксина Б 0,2; 0,5, 1,0, 2,0 и 2,4 мкг/$см^3$.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 2 дней.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость площади пика от концентрации полиоксина Б 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. Уста-

навливают площади пиков полиоксина Б, на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.5. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

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

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми алкильными группами для удерживания гидрофильных соединений, зернением 5 мкм

Рабочая длина волны: 270 нм

Температура колонки: 25 °С

Подвижная фаза: метанол–вода (15 : 85, по объему)

Скорость потока элюента: 0,7 $см^3$/мин

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Линейный диапазон детектирования: 4—24 нг.

7.6. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.6.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 % (5 % 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.

7.6.2. 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. 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», с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Руководства Р 2.2.2006—05 (приложение 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 1—2 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,2 $мг/м^3$) необходимо отобрать 2 $дм^3$ воздуха (воздух рабочей зоны), для атмосферного воздуха необходимо отобрать 25 $дм^3$ воздуха на уровне предела обнаружения (0,016 $мг/м^3$). Экспонированные трубки, герметизированные заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения отобранных проб в морозильнике при температуре –18 °С – 7 дней.

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 морозильнике при температуре –18 °С – 7 дней.

9. Выполнение измерений

9.1. Воздушная среда

Содержимое экспонированных сорбционных трубок (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 5—6 $см^3$ смесью метиловый спирт–вода (в соотношении 95 : 5, по объему), помещают на ультразвуковую баню на 2 минуты, затем помещают на встряхиватель на 20 минут. Растворитель сливают, содержимое трубки еще дважды обрабатывают новыми порциями смеси метиловый спирт–вода объемом 5—6 $см^3$, 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 почти досуха, оставшийся растворитель отду-

вают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см^3 подвижной фазы и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию полиоксина Б 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. 7.1, и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

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

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,4 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 полиоксина Б 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.

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

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, характеристика погрешности δ, % (таблица), $P = 0{,}95$ или

$$\bar{X} \pm \Delta \text{ мг/м}^3, P = 0{,}95, \text{ где}$$

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3;

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

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 полиоксина Б в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,27 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха – менее 0,016 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,4 мкг/смыв»**

* – 0,2 мг/м^3; 0,016 мг/м^3; 0,4 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 2 дм^3 воздуха рабочей зоны; при отборе 25 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 трех образцов растворов для градуировки, содержание полиоксина Б в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,2 до 2,4 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 полиоксина Б в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора полиоксина Б, 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 %, то 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 полиоксина Б, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.4.

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 трубки, 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, таблица), %.

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):

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

$R = 0{,}17 \cdot \bar{X}$ (воздушная среда).

$R = 0{,}18 \cdot \bar{X}$ (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.

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

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

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

gost.e-ecolog.ru