Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций валифеналата в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3338—16

Издание официальное

Москва • 2016

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций валифеналата в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3338—16

ББК 51.24
И37

И37 **Измерение** концентраций валифеналата в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1491—6

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, 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 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 26 февраля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.24

ISBN 978—5—7508—1491—6

© Роспотребнадзор, 2016
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций валифеналата в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3338—16

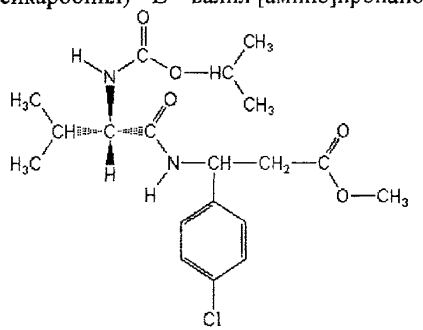
Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0231.10.06.15.

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 валифеналата в диапазонах 0,1—1,0; 0,0008—0,008 мг/м^3 и 0,5—5,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Валифеналат

(изопропоксикарбонил) - L – валил [амино]пропаноат (ИЮПАК)



Эмпирическая формула: $C_{19}H_{27}ClN_2O_5$.

Молекулярная масса: 398,89.

Белое порошкообразное вещество. Температура плавления: 147 °С. Давление паров при 25 °С: $2,3 \times 10^{-7}$ мПа. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/л): ацетон – 29,3; дихлорметан – 14,4; этилацетат – 25,4; н-гептан – 25. Коэффициент распределения в системе *н*-октанол–вода $\log K_{ow}$ – 3,1 (pH 7).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Область применения препарата

Валифеналат – фунгицид, управляющий различными типами плесени в зерновых культурах, винограде, картофеле, томатах.

1. Метрологические характеристики

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 таблице для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица

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

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3, мкг/смыв	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, мг/м^3, мкг/смыв	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, мг/м^3, мкг/смыв	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, мг/м^3, мкг/смыв, ($P = 0,95$)
Воздух рабочей зоны	0,1—1,0	16	$0,027 \cdot \bar{X}$	$0,038 \cdot \bar{X}$	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{X}$
Атмосферный воздух	0,0008—0,008	17	$0,032 \cdot \bar{X}$	$0,044 \cdot \bar{X}$	$0,09 \cdot \bar{X}$	$0,12 \cdot \bar{X}$
Смывы с кожных покровов	0,5—5,0	18	$0,031 \cdot \bar{X}$	$0,042 \cdot \bar{X}$	$0,008 \cdot \bar{X}$	$0,012 \cdot \bar{X}$
$\bar{X}$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м^3, мкг/смыв)						

2. Метод измерений

Измерения концентраций валифеналата выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование валифеналата из воздушной среды осуществляют на бумажные фильтры, экстракцию с фильтров проводят ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 92,5 % (воздух рабочей зоны и атмосферный воздух), с поверхности кожи – 87,81 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы лабораторные, аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,001 мг	ГОСТ Р 53228—08
Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см^3, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 5,0 и 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазонами расхода 0,2—1,0 дм^3/мин и 2,0—20,0 дм^3/мин и пределом допустимой погрешности ±7 %	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ 11, цена деления 1 °С, пределы измерения –35—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Хроматограф газовый с масс-селективным детектором	

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Валифеналат, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,52 %	
Азот, осч, 99,999 %, в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84
Вода для лабораторного анализа (деионизованная или бидистиллированная)	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 (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 требующей дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные средства измерений, 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 водяная	ТУ 4622603—75
Бумажные фильтры высокой плотности, 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 9398-005-0576-9082—03
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
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	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 14 % – цианопропилфенил, 86 % – метилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 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 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 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 «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. 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. Перегнанный растворитель хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.1.2. Ацетонитрил.

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее

1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор валифеналата для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г валифеналата, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 валифеналата для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора *валифеналата* для градуировки с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят ацетоном до метки, получают раствор № 1 валифеналата для градуировки с концентрацией 10 мкг/см^3.

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

7.2.3. Растворы № 2—6 для градуировки и внесения (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3). В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,5; 4,0; 5,0 и 10 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией валифеналата 0,1; 0,25; 0,4; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно. Рабочие растворы для градуировки хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 2 недель.

Эти растворы используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов методом добавок.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость суммы площадей пиков изомеров валифеналата (мВ · с) от его концентраций в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки № 2—6, приготовленным по п. 7.2.3.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1 или 7.3.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают сумму площадей пиков изомеров валифеналата (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.3.1. Условия хроматографирования.

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф, снабженный детектором электронного захвата

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 14 % – цианопропилфенил, 86 % – метилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 300 °С.

Температура испарителя: 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 200 °С, выдержка 2 мин; нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 220 °С, выдержка 2 мин; нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 2 мин.

Газ 1 (азот): давление 60,0 кПа, поток 1,50 $см^3$/мин, 32,1 см/с.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 3,0; сброс 6,0 $см^3$/мин (1 мин), до 20 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

7.3.2. Хроматограф газовый с масс-селективным детектором (метод подтверждения)

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

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

Температура испарителя: 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 2 мин; нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 220 °С, выдержка 2 мин; нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 10 мин.

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

Давление: 140,8 кПа.

Средняя линейная скорость: 46 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования.

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

7.4. 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 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.

7.5. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.5.1. 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.

7.5.2. 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

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», п. 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК».

Воздух с объемным расходом 1—5 дм^3/мин аспирируют через бумажный фильтр, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации валифеналата на уровне предела обнаружения 0,1 мг/м^3 необходимо отобрать 5 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 14 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру 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 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации валифеналата на уровне предела обнаружения (0,0008 $мг/м^3$) необходимо отобрать 125 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике (4 ± 2) °С – 14 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при температуре (–18 ± 2) °С.

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

10. Выполнение измерений

10.1. Воздушная среда

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

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при темпера-

туре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 см^3 (воздух рабочей зоны) или в 1 см^3 (атмосферный воздух) ацетона, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1 или 7.3.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают сумму площадей пиков изомеров вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию валифеналата в хроматографируемом растворе.

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

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 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 почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 см^3 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1 или 7.3.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают сумму площадей пиков изомеров вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию валифеналата в хроматографируемом растворе.

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

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздушная среда

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

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

C – концентрация валифеналата в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной суммы площадей хроматографических пиков изомеров, 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; 0,357 – для атмосферного воздуха.

11.2. Смывы с кожных покровов

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

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация валифеналата в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной суммы площадей хроматографических пиков изомеров валифеналата, 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:

• результат анализа $\overline{X}$ в мг/м^3 (мкг/смыв), характеристика погрешности δ, % (таблица), P = 0,95 или

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

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, 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, 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 валифеналата 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 0,5 мкг/смыв»**.

* 0,1 мг/м^3; 0,0008 мг/м^3; 0,5 мкг/смыв – пределы обнаружения валифеналата при отборе 5 дм^3 воздуха рабочей зоны, при отборе 125 дм^3 воздуха атмосферного воздуха; 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)—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов градуировочных растворов, содержание валифеналата 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:

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

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

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

B – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, % (равен 10 % при $P = 0,95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов вещества, предусмотренных МВИ. 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.

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 фильтров «синяя лента», 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.).

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 с последующим

уточнением по мере накопления информации на основе выражения $\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$, где

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

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

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

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.

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 предела воспроизводимости (R):

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

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

$R = 0{,}11 \cdot \bar{X}$ (воздух рабочей зоны);

$R = 0{,}12 \cdot \bar{X}$ (атмосферный воздух);

$R = 0{,}012 \cdot \bar{X}$ (смывы с кожи).

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

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

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

Измерение концентраций валифеналата в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3338—16

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редакторы Л. С. Кучурова, Ю. А. Паршина
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 12.09.16

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 67

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

gost.e-ecolog.ru