Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3276—15

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 бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3276—15

ББК 51.24
И37

И37 **Измерение** концентраций бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1446—6

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, 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 22 мая 2015 г. № 1).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 24 июня 2015 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.24

ISBN 978—5—7508—1446—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
24 июня 2015 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3276—15

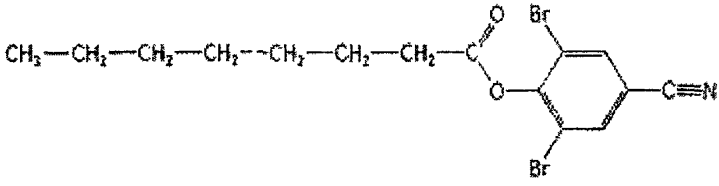
Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0206.31.07.14.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,01—0,1 мг/м^3; 0,1—1,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Бромоксинил октаноат

2,6-дибромо-4-цианофенил октаноат (IUPAC).



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{17}Br_2NO_2$.

Молекулярная масса: 403,00.

Белое порошкообразное вещество. Температура плавления: 45,3 °С. Давление паров при 25 °С: $1,0 \times 10^{-4}$ мПа. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/л): этилацетат – 647; толуол – 813; метанол – 207; ацетон – 1 215. Растворимость в воде при 20 °С (г/дм^3) – 0,03. Коэффициент распределения в системе *н*-октанол–вода – $\log K_{ow}$ 5,9 (pH 7).

Краткая токсикологическая характеристика

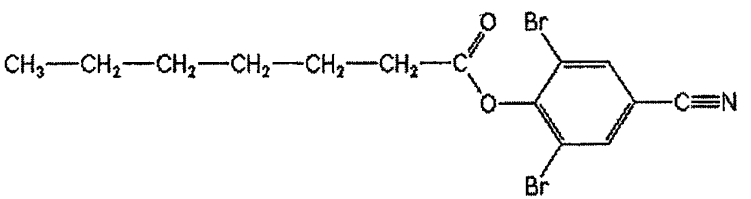
Острая оральная токсичность ($ЛД_{50}$) для крыс – 238 мг/кг, ингаляционная токсичность для крыс ($ЛС_{50}$) – 0,72 мг/л.

Область применения препарата

Бромоксинил октаноат – системный гербицид класса HBN, рекомендуемый для борьбы с травой и сорняками с широкими листьями.

Бромоксинил гептаноат

2,6-дибромо-4-цианофенил гептаноат (IUPAC)



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{15}Br_2NO_2$.

Молекулярная масса: 389,08.

Белое порошкообразное вещество. Температура плавления: 44,1 °С. Давление паров при 25 °С: $1,0 \times 10^{-4}$ мПа. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/л): этилацетат – 811; толуол – 838; метанол – 553; ацетон – 562. Растворимость в воде при 20 °С (г/дм^3) – 0,08. Коэффициент распределения в системе *н*-октанол–вода – $\log K_{ow}$ 5,4 (pH 7).

Краткая токсикологическая характеристика

Острая оральная токсичность ($ЛД_{50}$) для крыс – 291 мг/кг, ингаляционная токсичность для крыс ($ЛС_{50}$) – 1,48 мг/л.

Область применения препарата

Бромоксинил гептаноат – системный гербицид класса HBN, рекомендуемый для борьбы с травой и сорняками с широкими листьями.

1. Метрологические характеристики

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 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, мг/м^3						
Воздух рабочей зоны	мг/м^3					
Бромоксинил октаноат	0,01—0,1	16	$0,038 \cdot \overline{X}$	$0,053 \cdot \overline{X}$	$0,11 \cdot \overline{X}$	$0,15 \cdot \overline{X}$
Бромоксинил гептаноат	0,01—0,1	17	$0,037 \cdot \overline{X}$	$0,052 \cdot \overline{X}$	$0,10 \cdot \overline{X}$	$0,15 \cdot \overline{X}$
Смывы с кожных покровов, мкг/смыв						
Бромоксинил октаноат	0,01—0,1	18	$0,031 \cdot \overline{X}$	$0,043 \cdot \overline{X}$	$0,009 \cdot \overline{X}$	$0,012 \cdot \overline{X}$
Бромоксинил гептаноат	0,01—0,1	21	$0,031 \cdot \overline{X}$	$0,043 \cdot \overline{X}$	$0,009 \cdot \overline{X}$	$0,012 \cdot \overline{X}$

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций бромоксинила октаноата и гептаноата выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронно-захватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование бромоксинила октаноата и гептаноата из анализируемой матрицы осуществляют на фильтры из пенополиуретана, экстракцию с фильтров проводят ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,05 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 94,15 % (бромоксинил октаноат) и 94,63 % (бромоксинил гептаноат), с поверхности кожи – 87,43 % (бромоксинил октаноат) и 83,94 % (бромоксинил гептаноат).

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см^3, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы лабораторные, аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-100-2, 2-250-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
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 дм^3/мин и 5,0—1,0 дм^3/мин и пределом допустимой погрешности ± 5—7 %	
Термометр лабораторный шкальный, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25 и 50 см^3	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Бромоксинил октаноат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,7 %	
Бромоксинил гептаноат, аналитический стандартный образец с содержанием действующего вещества 99,6 %	
Азот осч 99,999 %, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (деионизованная или бидистиллированная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан (гексан), для хроматографии	ТУ 6-09-06-657—84
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия), 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
Эфир диэтиловый, чда	ТУ 2600-001-45682126—06

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
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
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
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
Пробоотборный картридж, заполненный пенополиуретаном
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: 5 % – фенилполисилоксан и 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 газо-

вом 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 ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка картриджей 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.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор бромоксинила октаноата для градуировки (концентрация 1 000 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г бромоксинила октаноата, 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. Исходный раствор бромоксинила гептаноата для градуировки (концентрация 1 000 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,1 г бромоксинила гептаноата, 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.

7.2.3. Раствор № 1 суммы бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу

вместимостью 100 см^3 помещают по 1 см^3 исходного раствора бромоксинила октаноата для градуировки с концентрацией 1 000 мкг/см^3 (п. 7.2.1) и исходного раствора бромоксинила гептаноата для градуировки с концентрацией 1 000 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят ацетоном до метки, получают раствор № 1 суммы бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата для градуировки с концентрацией 10 мкг/см^3. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 1 месяца.

7.2.4. Растворы № 2—5 для градуировки и внесения (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 раствора № 1 суммы бромоксинил октаноата и бромоксинил гептаноата для градуировки с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.3), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 суммы бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата для градуировки с концентрациями 0,05; 0,1; 0,2 и 0,5 мкг/см^3 соответственно. Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 2 недель.

Растворы № 2—5 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения вещества методом «внесено-найдено», а также контроле качества результатов методом «добавок».

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентраций бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата (мВ · с).

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: 5 % – фенилполисилоксан и 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: 300 °С.

Температура испарителя: 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Газ 1 (азот): давление 70,0 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: 0,05—0,5 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: квадруполь – 150 °С, источник – 230 °С, переходная камера – 280 °С.

Температура испарителя: 275 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 190 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 230 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С.

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

Давление – 106,9 кПа.

Средняя линейная скорость – 39 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – SCAN.

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

7.4. Подготовка картриджей для отбора проб воздуха

7.4.1. Приготовление смеси диэтиловый эфир-гексан для очистки картриджей

Смесь диэтиловый эфир–гексан (объемное соотношение 5 : 95). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ диэтилового эфира и 95 $см^3$ гексана, перемешивают.

7.4.2. Подготовка картриджей

Пробоотборные картриджи, заполненные пенополиуретаном, заливают 5 %-м раствором диэтилового эфира в гексане на 18 часов. Затем

подвергают вакуумной сушке при комнатной температуре в течение 2—4 часов. Хранение в стеклянном, плотнозакрывающемся контейнере, в темноте.

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

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Р 2.2.2006—05 (прилож. 9, обязательное) «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», п. 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК».

Воздух с объемным расходом 2—5 дм^3/мин аспирируют через пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом.

Для измерения концентрации бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата на уровне предела обнаружения (0,01 мг/м^3) необходимо отобрать 10 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 30 дней.

9. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими СИЗ участков тела (лоб, лицо, шея, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

До работы выбирают участок кожи, обрабатывают его для удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 $см^2$). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 $см^3$ в стеклянную емкость с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в морозильной камере при температуре –18 °С – 30 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированные картриджи с пенополиуретаном помещают в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетона, несколько раз прокачивают с помощью химической груши и помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель декантируют в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$, операцию экстракции повторяют дважды.

Объединенный экстракт, находящийся в круглодонной колбе, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующих веществ, с помощью градуировочного графика определяют концентрации бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор 0,05 $мкг/см^3$, 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 2 см^3 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика каждого из веществ, с помощью градуировочного графика определяют их концентрацию в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,05 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более, чем в 50 раз).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

Концентрацию бромоксинила октаноата или бромоксинила гептаноата в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

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

C – концентрация бромоксинила октаноата или бромоксинила гептаноата 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.

11.2. Смывы с кожных покровов

Концентрацию бромоксинила октаноата или бромоксинила гептаноата в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация бромоксинила октаноата или бромоксинила гептаноата 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 веществ 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 бромоксинила октаноата или бромоксинила гептаноата в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,01 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,1 мкг/смыв*»*.

** – 0,01 мг/м^3; 0,1 мкг/смыв -- пределы обнаружения бромоксинила октаноата или бромоксинила гептаноата при отборе 10 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2) соответственно.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—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 трех образцов градуировочных растворов, содержание бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата 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 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 % стабильности градуировочной характеристики, 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 пробоотборного картриджа, 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 на основе выражения $\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации, 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, 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).

Измерение концентраций бромоксинила октаноата и бромоксинила гептаноата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3276—15

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

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

Подписано в печать 18.02.16

Формат 60x84/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 12

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