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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды

Сборник
МУК 4.1.2758—4.1.2767—10

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—163 с.

1. Методические указания разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора».

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 14.10.2010 № 2).

3. Введены впервые.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Измерение концентраций клодинафоп-пропаргила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2758—10 4

Измерение концентраций пропизохлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2759—10 18

Измерение концентраций мепикват хлорида в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2760—10 30

Определение остаточных количеств имидаклоприда в цитрусовых, ягодах и соке винограда методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2761—10 46

Измерение концентраций метрафенона в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2762—10 62

Измерение концентраций мезосульфурон-метила, иодосульфурон-метил-натрия, дифлюфеникана и мефенпир-диэтила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2763—10 75

Определение метрибузина в биологических средах экспериментальных животных (почках, печени, головном мозге, семенниках, моче, кале) методом капиллярной газожидкостной хроматографи: МУК 4.1.2764—10 ... 95

Измерение концентраций диметоата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2765—10 111

Измерение концентраций тиенкарбазон-метила, ципросульфамида и изоксафлютола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2766—10 121

Измерение концентраций флуоксастробина, клотианидина, протиоконазола и тебуконазола в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2767—10 139

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
16 ноября 2010 г.
Дата введения: 16 декабря 2010 г.

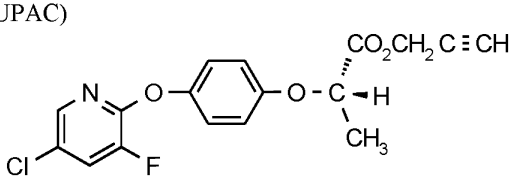
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.2758—10

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации клодинафоп-пропаргила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,1—1,0; 0,00016—0,0016 мг/м^3 и 0,2—2,0 мкг/смыв, соответственно.

Проп-2-инил-(R)-2-[4-(5-хлор-3-фторпиридин-2-илокси)фенокси]пропионат (IUPAC)



$C_{17}H_{13}ClFNO_4$

Мол. масса 349,8

Бесцветные кристаллы. Температура плавления 59,5 °С. Давление паров $3,9 \cdot 10^{-3}$ мПа (при 25 °С). Плотность – 1,37 (20 °С). Коэффициент распределение *н*-октанол-вода K_{ow}logP = 3,9 (25 °С). Растворимость в воде 4,0 мг/дм^3 (25 °С). Растворимость в органических растворителях

(г/дм^3, 25 °С): этанол – 97, ацетон – 880, толуол – 690, н-гексан – 0,0086, *н*-октанол – 25. Относительно стабилен в кислой среде при температуре 50 °С, быстро гидролизуется в щелочной среде: при 25 °С DT_{50} – 64 °ч (pH 7), 2,2 °ч (pH 9).

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль, в атмосферном воздухе – пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1 829 мг/кг, для мышей > 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – 2,325 мг/дм^3 воздуха (4 ч).

Область применения

Клодинафоп-пропаргил – послевсходовый гербицид для борьбы с овсюгом и другими однолетними злаковыми сорняками на посевах яровой и озимой пшенице.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,6 мг/м^3.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,002 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций клодинафоп-пропаргила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование клодинафоп-пропаргила из воздуха рабочей зоны осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», из атмосферного воздуха – на пробоотборную систему из последовательно соединенных бумажного фильтра «синяя лента» и фильтра из пенополиуретана (ППУ), экстракцию с фильтров проводят ацетоном, смыв с кожных покровов – этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,02 нг (воздушная среда) и 0,1 нг (смывы с кожи). Средняя полнота извлечения с фильтров «синяя лента» – 98,58 %, с пробоотборной системы (фильтр «синяя лента» и фильтр из ППУ) – 95,32 %, поверхности кожи – 96,64 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \times 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206-08
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ, ЗАО «ОПТЕК» г. Санкт-Петербург	Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 25.04-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Колбы мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см^3	ГОСТ 29227—91

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Клодинафоп-пропаргил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,9 %, относительная погрешность аттестованного значения ± 0,3 % (CAS № 105512-06-9, фирма «Syngenta»)	
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кальций хлористый (хлорид), хч	ГОСТ 450—77
Натрий двууглекислый (углекислый кислый, бикарбонат), хч, 5 %-й водный раствор	ГОСТ 4201—79
Натрий углекислый (карбонат), хч, 5 %-й водный раствор	ГОСТ 83—79

Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87
Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)	ГОСТ 22300—76

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1. (очистка).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 4622603—75
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—2003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Линейка	ГОСТ 427—75
Механическая (бытовая) ломтерезка	
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336—82
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР 301 Арктика	ТУ 2254-018-329-57768—2002
Пинцет медицинский	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	

Допускается применение другого 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 12.1.019—79, 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 на 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 оператора

К выполнению измерений допускают специалиста, имеющего квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоившего данную методику и подтвердившего экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

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 растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочных характеристик, подготовка фильтров «синяя лента», фильтров из ППУ и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка 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.

7.1.2. Этилацетат

Этилацетат промывают равным объемом 5 %-го раствора двууглекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С не более 3-х месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 клодинафоп-пропаргила для градуировки (концентрация 10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор № 1 с концентрацией клодинафоп-пропаргила 10,0 мкг/см^3.

Хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 2 месяцев.

7.2.3. Раствор № 2 клодинафоп-пропаргила для градуировки и внесения (концентрация 2,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор № 2 с концентрацией клодинафоп-пропаргила 2,0 мкг/см^3.

Хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 2 месяцев.

7.2.4. Рабочие растворы № 3—6 клодинафоп-пропаргила для градуировки (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора для внесения № 1 с концентрацией 10,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 3—6 с концентрацией клодинафоп-пропаргила 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3.

Растворы № 3—6 хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 30-ти дней.

7.2.5. Рабочие растворы № 7—10 клодинафоп-пропаргила для градуировки (концентрация 0,02—0,2 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора № 2 с концентрацией 2,0 мкг/см^3 (п. 7.2.3), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 7—10 с концентрацией клодинафоп-пропаргила 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/см^3.

Растворы № 7—10 хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 30-ти дней.

7.3. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики (градуировочная характеристика № 1 – для воздушной среды и градуировочная характеристика № 2 – для смывов с кожи), выражающие зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации клодинафоп-пропаргила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки: № 3—6 (для воздушной среды) и № 7—10 (для смывов с кожи).

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-ти параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с), на основании которых строят градуировочные зависимости. Градуировочные графики проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 11 % от данных, заложенных в градуировочные характеристики, их строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором

Колонка капиллярная VF-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 280 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 130 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 5 мин.

Скорость газа 1 (азот): давление 70 кПа, 33,12 $см^3$/с, поток 1,625 $см^3$/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 3,6; сброс 5,85 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода клодинафоп-пропаргила: ~ 16 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг (воздушная среда), 0,1—1,0 нг (смывы с кожи).

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующий внутреннему диаметру фильтродержателя. Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из пенополиуретана и бумаги последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном порциями 25—30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.5. 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 Руководства 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 бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации клодинафоп-пропаргиала на уровне предела обнаружения (0,1 мг/$м^3$) необходимо отобрать 2 $дм^3$ воздуха, на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны (0,3 мг/$м^3$) – 0,7 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °С – 30 дней.

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 пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных бумажного фильтра «синяя лента» и фильтра из пенополиуретана (ППУ), помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации клодинафоп-пропаргила на уровне предела обнаружения (0,0016 мг/$м^3$) необходимо отобрать 50 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °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

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтры 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 температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 10 $см^3$ этилацетата, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

10.2. Атмосферный воздух

Экспонированные фильтры (бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из ППУ) переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 15 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 10 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 4 $см^3$ этилацетата, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

10.3. 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 круглодонной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ этилацетата и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика ($mV \cdot с$) действующего вещества, с помощью градуировочной характеристики (№ 1 – воздушная среда, № 2 – смывы с кожи) определяют концентрацию клодинафоп-пропаргила в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,2 (воздушная среда) и 1,0 мкг/$см^3$ (смывы с кожи), разбавляют этилацетатом (не более чем в 50 раз).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздушная среда

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

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация клодинафоп-пропаргила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику № 1 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) или нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3.

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

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.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2 \cdot |\tilde{O}_1 - \tilde{O}_2| \cdot 100}{(\tilde{O}_1 + \tilde{O}_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости (табл.), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

11.2. Смывы с кожных покровов

Концентрацию клодинафоп-пропаргила в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация клодинафоп-пропаргила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочной характеристике № 2 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.

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{\tilde{O}}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % (табл.), $P = 0{,}95$ или

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

$\overline{\tilde{O}}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м^3, мкг/смыв;

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

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл.), %.

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 клодинафоп-пропаргиал в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0016 мг/м^3; смыва – менее 0,2 мкг/смыв*»*.

** 0,1 мг/м^3; 0,0016 мг/м^3; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 2 дм^3 воздуха рабочей зоны; 50 дм^3 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)-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

Таблица

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

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3, мкг/смыв	Характеристика погрешности, $\pm\delta$, %, P = 0,95	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3, мкг/смыв (P = 0,95, m = 2)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел повторяемости, мг/м^3, мкг/смыв	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3, мкг/смыв (P = 0,95, m = 2)
Воздух рабочей зоны	0,1—1,0 мг/м^3	13	$0{,}21\cdot\overline{O}$	$0{,}02\cdot\overline{O}$	$0{,}06\cdot\overline{O}$	$0{,}07\cdot\overline{O}$
Атмосферный воздух	0,0016—0,016 мг/м^3	15	$0{,}21\cdot\overline{O}$	$0{,}02\cdot\overline{O}$	$0{,}06\cdot\overline{O}$	$0{,}07\cdot\overline{O}$
Смывы с кожных покровов	0,2—2,0 мг/смыв	10	$0{,}10\cdot\overline{O}$	$0{,}01\cdot\overline{O}$	$0{,}03\cdot\overline{O}$	$0{,}04\cdot\overline{O}$

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

13.1. 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 атмосферного воздуха. Объем отобранной для контроля процедуры выполнения анализа пробы воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Экстракт с фильтров 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.).

Решение об удовлетворительности процедуры анализа принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - X_д| \le K, \text{ где} \qquad (2),$$

$K = 0{,}21 \cdot \overline{\tilde{O}}$ – воздушная среда;

$K = 0{,}10 \cdot \overline{\tilde{O}}$ – смывы с кожи.

$$\overline{\tilde{O}} = 1/2(X + X' - X_д)$$

X, X' – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой, соответственно, мг/м^3, мкг/смыв;

$X_д$ – величина добавки, мг/м^3, мкг/смыв;

K – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/м^3, мкг/смыв.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) 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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

$R = 0{,}07 \cdot \overline{\tilde{O}}$ – воздушная среда;

$R = 0{,}04 \cdot \overline{\tilde{O}}$ – смывы с кожи;

$$\overline{\tilde{O}} = 1/2(X_1 + X_2), \text{ где}$$

X_1, X_2 – результаты измерений в двух разных лабораториях, мг/м^3, мкг/смыв;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/м^3, мкг/смыв.

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

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

14. Разработчики

Юдина Т. В., Ларькина М. В., Горячева Л. В. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru