Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3279—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 изопиразама в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3279—15

ББК 51.24
И37

И37 **Измерение** концентраций изопиразама в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—19 с.

ISBN 978—5—7508—1452—7

1. Разработаны сотрудниками ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, О. Е. Егорченкова, В. М. Волков).

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 2 июля 2015 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.24

ISBN 978—5—7508—1452—7

© 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
2 июля 2015 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3279—15

Свидетельство об аттестации МВИ № РОСС RU.0001.310430/0219.11.11.14 от 11.11.2014.

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 изопиразама в диапазонах 0,01—0,1 мг/м^3; 0,0016—0,016 мг/м^3 и 0,1—1,0 мкг/смыв соответственно.

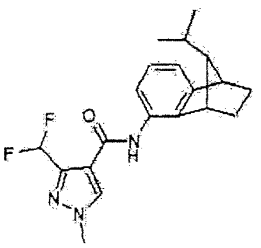
Методические указания носят рекомендательный характер.

Изопиразам – класс карбоксимиды.

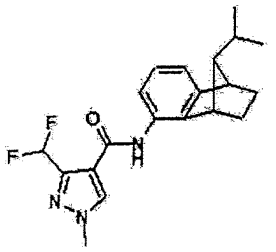
Смесь син- и антиизомеров:

-3-(дифторометил)-1-метил-N-[(1RS,4SR,9RS)-1,2,3,4,-тетрагидро-9-изопропил-1,4-метанонафталин-5-ил]пиразол-4-карбоксамид;

-3-(дифторометил)-1-метил-N-[(1RS,4SR,9RS)-1,2,3,4,-тетрагидро-9-изопропил-1,4-метанонафталин-5-ил]пиразол-4-карбоксамид (IUPAC).



syn-isomer (SYN 534969)



anti-isomer (SYN 534968)

Эмпирическая формула: $C_{20}H_{23}F_2N_3O$.

Молекулярная масса: 359,4.

Беловатый порошок без запаха. Плотность 1,332 г/см^3 при 20 °С. Температура плавления: син-изомер 130,2 °С, анти-изомер 144,5 °С. Температура кипения: термическое разложение начинается при температуре более 274 °С, до достижения точки кипения. Давление паров при 25 °С: 3,32 × 10^{-5} мПа. Растворимость в органических растворителях (в г/дм^3): ацетон – 314; дихлорметан – 330; этилацетат – 179; метанол – 119; толуол – 77,1; н-октанол – 44,1; гексан – 1,17. Растворимость в воде (в мг/дм^3 при 25 °С): син-изомер 0,55; анти-изомер 1,05. Коэффициент распределения н-октанол/вода: Kow log P = 4,1 (син-изомер), Kow log P = 4,4 (анти-изомер). Гидролитически стабилен при температуре 25 °С и pH 5,7 и 9 (ДТ50 = 30 дней).

Краткая токсикологическая характеристика

Острая оральная токсичность (LD_{50}) (син : анти – 70 : 30) для крыс > 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс > 5,28 мг/м^3.

Область применения препарата

Изопиразам – фунгицид, обладающий контактной активностью с необратимым связыванием с листовой поверхностью, ингибирует рост мицелия в тканях растений, предотвращает спорообразование. Предназначен для защиты плодовых культур от комплекса грибов патогенов.

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.

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, полученных в разных лабораториях), R, %
Воздух рабочей зоны	0,01—0,1 мг/м^3	16	3,9	5	11	15
Атмосферный воздух	0,0016—0,016 мг/м^3	16	3,4	5	10	13
Смывы с кожных покровов	0,1—1,0 мкг/смыв	18	3,9	5	11	15

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

Таблица 2

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/м^3, мкг/смыв	диапазон определяемых концентраций, мг/м^3, мкг/смыв	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Воздух рабочей зоны	0,01 мг/м^3	0,01—0,1 мг/м^3	92,7	3,7	7,4
Атмосферный воздух	0,0016 мг/м^3	0,0016—0,016 мг/м^3	92,6	4,2	8,4
Смывы с кожных покровов	0,1 мкг/смыв	0,1—1,0 мкг/смыв	91,7	3,4	6,7

2. Метод измерений

Измерения концентраций изопиразама выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с масс-селективным детектором (МСД).

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на бумажный фильтр и на пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом, экстракцию с фильтров и трубок проводят ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 92,7 %, с трубок – 92,6 %, с поверхности кожи – 91,7 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором, электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \cdot 10^{-14}$ г/с и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические, с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Гигрометр психометрический с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Колбы мерные 2-го класса точности, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц, вместимостью 10 $мм^3$	
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 %	

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-11, цена деления 1 °С, пределы измерения –35—55 °С	ТУ 25-2021.055—83

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

3.2. Реактивы

Изопиразам, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,4 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Гелий газообразный вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцово-кислый (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

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
Бязь хлопчатобумажная белая	
Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
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	
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные (длиной 76 мм, внутренним диаметром 22 мм), заполненные пористым полимерным сорбентом (пробоотборные)	
Фильтродержатель	
Установка для перегонки растворителей	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	ГОСТ 25336—82
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенил- 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 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. Запреща-

ется открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

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

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), приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров, сорбционных трубок 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 на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор изопиразама для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г изопиразама, 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. Рабочий раствор № 1 изопиразама 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. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочий растворы № 1 с концентрацией изопиразама 10,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °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.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 изопиразама для градуировки (концентрация 0,05—0,5 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 рабочего раствора № 1 с концентрацией 10,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями изопиразама 0,05; 0,1, 0,2 и 0,5 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации изопиразама 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. 7.4.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пика мВ · с, на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 10 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4. Условия хроматографирования

7.4.1. Газовый хроматограф с масс-селективным детектором

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

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

Температура испарителя: 275 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 18 мин.

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

Давление: 99,8 кПа.

Средняя линейная скорость: 38 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – SIM, m/z: 159, 303, 359.

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

7.4.2. Хроматограф газовый с электронозахватным детектором (альтернативный метод)

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 14 % – цианпропилфенил- и 86 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: 300 °С,

испарителя: 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 220 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 7 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 12 мин.

Газ 1 (азот): давление 109,8 кПа, скорость 27 см/с, поток 0,8 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор изопиразама с концентрацией 0,5 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном не более, чем в 50 раз.

7.5. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

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

7.6. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.6.1. 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.

7.6.2. 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. 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 4—5 дм^3/мин аспирируют через бумажный фильтр, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне 0,01 мг/м^3 необходимо отобрать 10 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 6 °С – 10 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 1—2 дм^3/мин аспирируют через пробоотборную трубку, заполненную пористым полимерным сорбентом. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,0016 мг/м^3) необходимо отобрать 62,5 дм^3 воздуха. Экспонированные трубки, герметизированные заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения отобранных проб в холодильнике при температуре 6 °С – 10 дней.

8.3. 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 смесью этилового спирта с водой (8 : 2, по объему), 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 6 °С – 10 дней.

9. Выполнение измерений

9.1. Воздух рабочей зоны

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

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетона, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.4.1 или 7.4.2.

9.2. Атмосферный воздух

Содержимое экспонированных сорбционных трубок (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают, трубки еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 20 $см^3$, 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 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.4.1 или 7.4.2.

9.3. 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 этанолом 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 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.4.1 или 7.4.2.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор 0,5 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более, чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

10.1. Воздух рабочей зоны

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

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

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;

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.

10.2. Атмосферный воздух

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

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

C – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочным характеристикам в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;
B – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;
V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям: при исследовании проб атмосферного воздуха (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °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 0,357 для атмосферного воздуха.

10.3. Смывы с кожных покровов

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

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;
W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (таблица), $P = 0{,}95$ или

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

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, мг/м^3 (мкг/смыв);

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3 (мкг/смыв):

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, 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 изопиразама в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,01 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0016 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,1 мкг/смыв*»*.

* – 0,01 мг/м^3; 0,0016 мг/м^3; 0,1 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 10 дм^3 воздуха рабочей зоны; 62,5 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 изопиразама 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:

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

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

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

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

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

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздушной среды и смывов с кожных покровов. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха и смывов с кожи должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, фиксированная площадь смыва должна быть увеличена в 2 раза. После отбора проб экстракт с фильтра, 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

$$|K_к| \leq K, \qquad (1)$$

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):

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

$R = 0{,}15 \cdot \overline{X}$ (воздух рабочей зоны);

$R = 0{,}13 \cdot \overline{X}$ (атмосферный воздух);

$R = 0{,}15 \cdot \overline{X}$ (смывы с кожи).

$\overline{X} = ½ (X_1 + X_2)$, 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 воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

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

Методические указания
МУК 4.1.3279—15

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

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

Подписано в печать 19.02.16

Формат 60x84/16 Печ. л. 1,25
Тираж 125 экз. Заказ 15

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