**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение концентраций флубендиамида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3191—14**

Издание официальное

**Москва • 2015**

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение концентраций флубендиамида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3191—14**

ББК 51.24
И37

И37 **Измерение** концентраций флубендиамида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—19 с.

ISBN 978—5—7508—1305—6

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26 июня 2014 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 29 июля 2014 г.

4. Введены впервые.

**ББК 51.24**

ISBN 978—5—7508—1305—6

**© Роспотребнадзор, 2015**
**© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015**

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 июля 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение концентраций флубендиамида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

## Методические указания МУК 4.1.3191—14

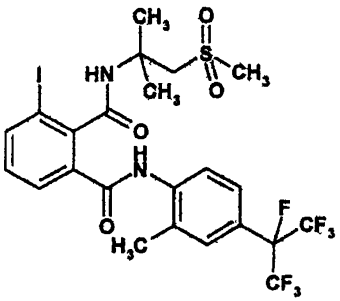
Свидетельство об аттестации № 01.00282-2008/0187.28.11.13.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации флубендиамида в диапазонах 0,25—2,5 мг/м$^3$ (отбор проб на фильтр высокой плотности); 0,01—0,1 мг/м$^3$ (отбор проб на сорбционные трубки), 0,2—2,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название вещества по ИСО: флубендиамид.

Название вещества по ИЮПАК: $N^2$-[1,1-диметил-2-(метилсульфонил)этил]-3-иодо-$N^1$-[2-метил-4-(1,2,2,2-тетрафтор-1-трифторметил)фенил] фталамид.



Эмпирическая формула: $C_{23}H_{22}F_7N_2O_4S$.

Молекулярная масса: 682,4.

Белое кристаллическое вещество без характерного запаха. Температура плавления 217,5—220,7 °С. Плотность 1,659. Давление паров – менее $1 \cdot 10^{-4}$ Па (20 °С). Растворимость в органических растворителях (при 20 °С, в г/дм$^3$): ацетон – 102, дихлорметан – 8,12, метанол – 26, н-гептан – 0,000835, п-ксилол – 0,488, этилацетат – 29,4. Растворимость в воде при 20 °С и pH 5,98 – 0,03 мг/дм$^3$. Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода $K_{OW}$ logP = 4,20. Слабо подвержен гидролизу в диапазоне pH 4—9.

*Область применения препарата*

Флубендиамид – инсектицид, принадлежащий к химическому классу бензолдикарбоксамидов (диамидов фталевой кислоты), рекомендуется для борьбы с широким спектром насекомых на различных сельскохозяйственных культурах (фрукты, овощи, виноград и др.).

## 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), $\sigma_r$, мг/м$^3$, мкг/смыв | Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $r$, мг/м$^3$, мкг/смыв | Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), $R$, мг/м$^3$, мкг/смыв, ($P = 0,95$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Воздух рабочей зоны | 0,25—2,5* мг/м$^3$ 0,01—0,1** мг/м$^3$ | 16 | $0,022 \cdot \bar{X}$ | $0,06 \cdot \bar{X}$ | $0,09 \cdot \bar{X}$ |
| Смывы с кожных покровов | 0,2—2,0 мкг/смыв | 23 | $0,043 \cdot \bar{X}$ | $0,12 \cdot \bar{X}$ | $0,17 \cdot \bar{X}$ |

* отбор проб воздуха на фильтры высокой плотности;
** отбор проб воздуха на сорбционные трубки;
*** $\bar{X}$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м$^3$, мкг/смыв)

## 2. Метод измерений

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

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на бумажный фильтр высокой плотности или на сорбционные трубки, заполненные сополимером дивинилбензола и стирола, обработанным ионообменной смолой. Экстракцию с фильтров и трубок выполняют ацетонитрилом. Смыв с кожных покровов проводят этанолом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 95,2 %, с поверхности кожи – 81,6 %.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки | |
| Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. | ТУ 2504-1797—75 |
| Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг | ГОСТ Р 53228—08 |
| Колбы мерные 2-100-2, 2-500-5 и 2-1 000-2 | 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 диапазоном расхода 0,2—1,0 $дм^3$/мин и 1,0—5,0 $дм^3$/мин | |
| Термометр лабораторный, пределы измерения –35…55 °С | ТУ 25-2021.003—88 |
| Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$ | ГОСТ 1770—74 |
| Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 % | ТУ 25-11-1645—84 |

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

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Флубендиамид, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,1 % | |
| Ацетонитрил для хроматографии, хч | ТУ 6-09-14.2167—84 |
| 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 |
| Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч | ТУ 6-09-4173—85 |

**Примечание**. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

### *3.3. Вспомогательные устройства, материалы*

| | |
|---|---|
| Аппарат для встряхивания проб | ТУ 64-1-2851—78 |
| Баня водяная | |
| Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц | |
| Бумажные фильтры высокой плотности | ТУ 2642-001-05015242—07 |
| Бязь хлопчатобумажная белая | |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 9147—80 |
| Воронки химические конусные диаметром 40—45 мм | ГОСТ 25336—82 |
| Груша резиновая | ТУ 9398-005-0576-908 |
| Колба Бунзена | ГОСТ 25336—82 |
| Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 150 $см^3$ | ГОСТ 9737—93 |
| Линейка измерительная | ГОСТ 427—75 |
| Мембраны микропористые капроновые, диаметр пор 0,45 мкм | ТУ 9471-002-10471723—03 |
| Набор для фильтрации растворителей через мембрану | |
| Насос водоструйный | ГОСТ 25336—82 |
| Пинцет медицинский нержавеющий | ГОСТ 21241—89 |
| Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30 | |
| Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар | |
| Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$ | ГОСТ 25336—82 |

Стекловата
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$
с герметичной металлической крышкой
Стеклянные палочки
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные
(длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм),
заполненные пористым полимерным сорбентом
на основе сополимера дивинилбензола и сти-
рола, обработанным ионообменной смолой
(100 мг сорбента во фронтальной секции,
50 мг – в задней) – (пробоотборные трубки)
Установка для перегонки растворителей
Фильтродержатель
Холодильник обратный
Хроматографическая колонка стальная, длиной
150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм,
заполненная обращенно-фазным сорбентом с
привитыми монофункциональными полярными
группами С18, зернением 5 мкм; предколонка
стальная, длиной 12,5 мм, внутренним диаметром
4,6 мм, заполненная обращенно-фазным
сорбентом с привитыми монофункциональными
полярными группами С18, зернением 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного
хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$

**Примечание**. Допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

## 4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по

ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

## 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## 7. Подготовка к выполнению измерений

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

### *7.1. Очистка ацетонитрила*

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм$^3$ ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм$^3$ ацетонитрила 10 г карбоната калия).

### *7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ*

В мерную колбу вместимостью 1 000 см$^3$ помещают 600 см$^3$ ацетонитрила, добавляют 400 см$^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

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

### *7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ*

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 0,8 см$^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

### *7.4. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения*

*7.4.1. Исходный раствор флубендиамида для градуировки и внесения (концентрация 100 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,0100 г флубендиамида, добавляют 50—70 см$^3$ ацетонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике (4—6 °С) в течение 3 месяцев.

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

*7.4.2. Раствор № 1 для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см$^3$).*

В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ исходного раствора флубендиамида с концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.4.1), разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3 месяцев.

Растворы с концентрацией 100 и 10 мкг/см$^3$ используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения веществ методом «внесено–найдено», а также контроле качества результатов измерений методом добавок.

*7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 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$^3$ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см$^3$ (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией флубендиамида 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см$^3$ соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике (4—6 °С) в течение 3 месяцев.

### *7.5. Установление градуировочной характеристики, условия хроматографирования*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика от концентрации флубендиамида в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5, приготовленным по п. 7.4.3.

В инжектор хроматографа вводят по 50 мм$^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных ниже. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков флубендиамида, на основании которых строят градуировочную зависимость.

*Условия хроматографирования*

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

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

Рабочие длины волн: 254 и 236 нм*

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм

Температура колонки: 30 °С

Скорость потока элюента: 0,8 см$^3$/мин

Объем вводимой пробы: 50 мм$^3$

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода (60 : 40, по объему)

Линейный диапазон детектирования 5—50 нг

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/см$^3$, разбавляют подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2 (не более чем в 50 раз).

***Примечание**. Для достоверности идентификации флубендиамида его детектирование возможно при длине волны 236 нм, поскольку в данной области интенсивность поглощения вещества ~ в 1,5 раза выше, чем при 254 нм. Соблюдение соотношения площадей пиков при этих волнах подтверждает наличие действующего вещества в пробе.

### *7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха*

Диаметр бумажного фильтра высокой плотности должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

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

### *7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва*

*7.7.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %.*

Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в деионизированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

*7.7.2. 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.

### *7.8. 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 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».

7.8.1. Воздух с объемным расходом 4—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр высокой плотности, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне предела обнаружения (0,25 $мг/м^3$) необходимо отобрать 20 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—5 °С – 30 дней.

7.8.2. Воздух с объемным расходом 1,4 дм$^3$/мин аспирируют через пробоотборную трубку, заполненную пористым полимерным сорбентом. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,01 мг/м$^3$) необходимо отобрать 20 дм$^3$ воздуха. Экспонированные трубки, герметизированные заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения отобранных проб в холодильнике при температуре 4 °С – 14 дней.

## 8. Условия проведения смыва

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

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

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

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в холодильнике при температуре 4 °С – 30 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при –18 °С.

## 9. Выполнение измерений

### *9.1. Воздух рабочей зоны*

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

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в мерный цилиндр с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см$^3$, доводят объем до 50 см$^3$ с помощью дистиллированной воды, перемешивают, фильт-

руют через мембранный фильтр, анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

Содержимое экспонированной сорбционной трубки (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетонитрила, помещают на ультразвуковую баню на 10 мин. Растворитель декантируют в круглодонную колбу вместимостью 150 $см^3$ и повторяют экстракцию новой порцией ацетонитрила объемом 10 $см^3$, выдерживая на ультразвуковой бане 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 2 $см^3$ подвижной фазы, приготовленной по п. 7.2, и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

### *9.2. Смывы с кожных покровов*

Пробу смыва сливают (через воронку) в колбу для упаривания, с помощью пинцета извлекают салфетку, помещают в конусную химическую воронку, установленную в муфту колбы для упаривания, тщательно отжимают и промывают смесью этанол–вода (50 : 50, по объему) дважды порциями по 10 $см^3$, предварительно ополаскивая смесью емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

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

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

## 10. Обработка результатов анализа

### *10.1. Воздух рабочей зоны*

Концентрацию вещества в пробе воздуха ($X$), 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. Смывы с кожных покровов*

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

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

$C$ – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см$^3$;

$W$ – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см$^3$.

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

## 11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

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

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/м$^3$ (мкг/смыв);

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

$\delta$ – 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 флубендиамида в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,25 мг/м$^3$ (0,01 мг/м$^3$); в пробе смыва – менее 0,2 мкг/смыв»**

** – 0,25 мг/м$^3$ (0,01 мг/м$^3$); 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 20 дм$^3$ воздуха рабочей зоны; 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 двух образцов растворов для градуировки, содержание флубендиамида в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см$^3$.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

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

$X$ – концентрация флубендиамида в растворе при контрольном измерении, мкг/см$^3$;

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

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

Если величина расхождения (А) 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 флубендиамида, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.5.

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, 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 ($C_д$) 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,

при этом:

$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$, где

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/кг, мкг/смыв;

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

$\delta$ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), %.

Результат контроля 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 (табл.):

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

Проводят сопоставление результата контроля процедуры ($K_к$) с нормативом контроля ($K$).

Если результат контроля 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 ($R$):

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

$R = 0{,}09 \cdot \overline{X}$ (воздух рабочей зоны)

$R = 0{,}17 \cdot \overline{X}$ (смывы)

$\overline{X} = {}^1/_2(X_1 + X_2)$, где $X_1$, $X_2$ – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м$^3$, мкг/смыв.

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

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

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

**Измерение концентраций флубендиамида в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии**

**Методические указания**
**МУК 4.1.3191—14**

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 16.04.15

Формат 60x84/16 Усл. печ. л. 1,16

Тираж 150 экз. Заказ 32

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
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 8(495)952-50-89

gost.e-ecolog.ru