Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пропинеба в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом газохроматографического парофазного анализа

Методические указания
МУК 4.1.3194—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 пропинеба в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом газохроматографического парофазного анализа

Методические указания
МУК 4.1.3194—14

ББК 51.24
И37

И37 **Измерение** концентраций пропинеба в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом газохроматографического парофазного анализа: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015.—19 с.

ISBN 978—5—7508—1374—2

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

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—1374—2

© 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 пропинеба в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом газохроматографического парофазного анализа

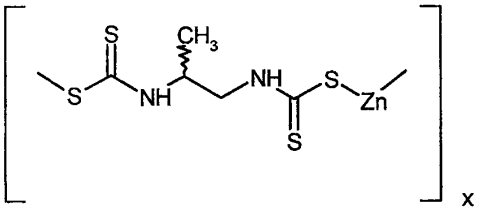
Методические указания
МУК 4.1.3194—14

Свидетельство об аттестации МВИ от 24.12.13 № 01.00282—2008/ 0194.24.12.13.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации пропинеба в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,1—1,0 мг/м^3; 0,5—5,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Пропинеб – полимеризованный цинк 1,2пропиленбис (дитиокарбамат).



Эмпирическая формула: $(C_5H_8N_2S_4Zn)_x$.

Молеклярная масса: 289,8 г/моль (мономер).

Химически чистый пропинеб представляет собой белое кристаллическое вещество со слабовыраженным характерным запахом. Температура плавления не определена, так как разрушается выше 150 °С. Давление паров не установлено вследствие разложения вещества. Растворимость в воде < 0,01 г/л (практически не растворим в воде). Определить растворимость в воде практически невозможно в связи с разложением при гидролизе. Растворимость (г/л): гексан, толуол, 2-пропанол, ацетон, ацетонитрил, полиэтиленгликоль < 0,1; диметилформамид, диметилсульфоксид > 100. Разрушается при температуре > 150 °С.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс (самцы, самки) > 5 000 мг/кг; острая кожная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг.

Область применения

Пропинеб – фунгицид, в сочетании с фунгицидами из разных химических групп сводит риск возникновения резистентности к минимуму.

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 таблице для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица

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

Анализируемый объект	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, мг/м^3, мкг/смыв	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	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 ($P = 0,95$, $m = 2$)	Средняя полнота извлечения вещества, %
Воздух рабочей зоны	19	$0,058 \cdot \bar{X}$	$0,08 \cdot \bar{X}$	$0,16 \cdot \bar{X}$	$0,23 \cdot \bar{X}$	93,2
Смывы с кожных покровов	15	$0,045 \cdot \bar{X}$	$0,06 \cdot \bar{X}$	$0,13 \cdot \bar{X}$	$0,18 \cdot \bar{X}$	93,0

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций пропинеба выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) путем измерения концентраций сероуглерода в равновесной паровой фазе, образующегося в результате кислотного гидролиза пробы, помещенной в герметически закрытый сосуд при температуре 80—90 °С, с применением электронно-захватного детектора (ДЭЗ) или пламенно-фотометрического детектора (ПФД).

Концентрирование пропинеба из воздушной среды осуществляют на фильтры высокой плотности, смыв с кожных покровов – 0,1 М раствором бикарбоната натрия.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с трубок – 92,2 %, поверхности кожи – 93,0 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным и пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по линдану 4×10^{-14} г/см^3, по сере 1×10^{-12} гS/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и пределом допустимой погрешности (1,0 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы лабораторные, аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-100-2, 2-250-2, 2-1 000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное с диапазонами расхода 0,2—1,0 дм^3/мин и 5,0—1,0 дм^3/мин и пределом допустимой погрешности ± (5—7) %	
Термометр лабораторный шкальный, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 25 и 50 см^3	ГОСТ 1770

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

3.2. Реактивы

Пропинеб, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 101,7 %	
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	ГОСТ Р 52501—05
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118—77
Кальций хлористый (хлорид), насыщенный водный раствор	ГОСТ 450—77
Натрия гидроокись (гидроксид натрия), хч	ГОСТ 4328—77
Натрий углекислый кислый (бикарбонат), хч	ГОСТ 4201
Олово (II) хлорид, 2-водное (олово двухлористое), ч	ТУ 6-09-5393—88
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 4622603—75
Баня ультразвуковая	
Бумага лакмусовая	
Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Бязь хлопчатобумажная белая	
Виалы стеклянные вместимостью 20 $см^3$ с насадками для обжима и силиконовыми прокладками диаметром 20 мм	
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Генератор водорода	
Компрессор	
Линейка	ГОСТ 427—75
Ножницы	ГОСТ Р 51268—99
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89

Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан и 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 мкм)	

Примечание. Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

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

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на газовом хроматографе и подтвердившего 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: приготовление растворов, градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Приготовление раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1М раствор)

В мерную колбу вместимостью 250 см^3, содержащую 100—150 см^3 деионизованной воды, помещают (1 ± 0,1) г гидроксида натрия, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.2. Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор)

Для приготовления раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор) в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 8,3 см^3 соляной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление раствора двухлористого олова с молярной концентрацией 0,15 моль/дм^3 (0,15 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают (17,8 ± 0,1) г двухлористого олова, растворяют ее в 1 000 см^3 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор, по п. 7.2) при нагревании на водяной бане.

7.4. Приготовление раствора бикарбоната натрия с молярной концентрацией 0,25 моль/дм^3 (0,25 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 21 г бикарбоната натрия, растворяют в 500—600 см^3 дистиллированной воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.5.1. Исходный раствор пропинеба для градуировки № 1 (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пропинеба, растворяют в 50—70 см^3 0,1 М растворе гидроксида натрия, доводят до метки этим же раствором, тщательно перемешивают в ультразвуковой ванне 30 мин при температуре 35 °С.

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

7.5.2. Рабочие растворы пропинеба № 2—5 для градуировки и внесения (концентрация 1,0—10,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1, 2, 4 и 10 см^3 исходного раствора для градуировки с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), доводят до метки 0,1 М раствором гидроксида натрия, тщательно перемешивают на ультразвуковой бане, получают *рабочие растворы № 2—5 для градуировки и внесения (концентрации 1,0; 2,0; 4,0 и 10,0 мкг/см^3).*

Растворы используют в день приготовления.

7.6. Установление градуировочной характеристики и условия хроматографирования

Градуировочные характеристики, выражающие зависимость площади пика (мв · с) от содержания пропинеба в хроматографируемом объеме паровой фазы (мкг), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В 4 стеклянные виалы вместимостью 20 см^3 помещают по 0,1 см^3 градуировочных растворов № 2—5 (п. 7.5.2), вносят 5,0 см^3 0,25 М раствора бикарбоната натрия и 5,0 см^3 раствора двухлористого олова с молярной концентрацией 0,15 моль/дм^3 (0,15 М) (п. 7.3). Виалы закрывают силиконовыми самоуплотняющимися прокладками, обжимают алюминиевые крышки с отверстиями и помещают на 1 ч в термостат дозатора равновесного пара при 90 °С. В процессе термостатирования несколько раз виалы интенсивно встряхивают по 1 мин. Дозирование паровой фазы

в хроматограф осуществляют с помощью специального пневматического дозатора. Анализ проводят в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. Осуществляют 3 параллельных измерения. Устанавливают площади пиков сероуглерода в равновесной паровой фазе, образующегося в результате кислотного гидролиза пробы.

7.6.1. Условия хроматографирования.

Газовый хроматограф, снабженный детектором электронного захвата.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан и 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 мкм).

Температура детектора: 60 °С.

Температура испарителя: 60 °С.

Температура термостата колонки: 40 °С.

Газ-носитель: азот, поток – 2,824 $см^3$/мин, средняя линейная скорость – 21,653 см/с, давление – 7 кПа. Деление потока – 1,0 : 2,9.

7.6.2. Условия хроматографирования с применением пламенно-фотометрического детектора, специфичного на серу (ПФД – метод подтверждения).

Газовый хроматограф, снабженный пламенно-фотометрическим детектором (ПФД).

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан и 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,5 мкм).

Температура детектора: 200 °С.

Температура испарителя: 150 °С.

Температура термостата колонки – 130 °С.

Газ 1 (азот): скорость – 37,676 $см^3$/с, давление – 80 кПа, поток – 1,926 $см^3$/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 2,6.

Скорость потока водорода – 140 $см^3$/мин; скорость потока воздуха – 40 $см^3$/мин.

7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 × 10 см, затем их последовательно обрабатывают 0,25 М раствором бикарбоната натрия (при кипячении) (приготовленного по п. 7.4), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-кратно промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования салфетки хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и хранение проб воздуха

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

Воздух с объемным расходом 1—2 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр высокой плотности, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации пропинеба на уровне предела обнаружения (0,1 $мг/м^3$) для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 5,0 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, раздельно помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 15 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, спина, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

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

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи 0,25 М раствором бикарбоната натрия, 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—6 °С – 15 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Фильтр с отобранной пробой переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 10 см^3 0,25 М раствора бикарбоната натрия (п. 7.4), помещают на ультразвуковую баню на 5 мин. Раствор собирают в мерный цилиндр объемом 25 см^3, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями 0,25 М раствора бикарбоната натрия объемом 10 и 5 см^3. Измеряют объем полученного раствора, при необходимости доводят до метки 0,25 М раствором бикарбоната натрия.

В стеклянную виалу объемом 20 см^3 переносят 5 см^3 объединенного экстракта, вносят 5 см^3 0,15 М раствора хлористого олова (п. 7.3). Виалы закрывают силиконовыми прокладками и герметично обжимают алюминиевыми колпачками, помещают на 1 ч в термостат дозатора равновесного пара (90 °С). Проба дважды вводится в испаритель хроматографа. Устанавливают площадь пиков в условиях хроматографирования по пп. 7.5.1 или 7.5.2*.

Содержание пропинеба в пробе сопоставительно оценивают по площади хроматографического пика градуировочного раствора аналитического стандарта (введенного в испаритель непосредственно после хроматографирования исследуемого образца), площадь которого отличается от площади исследуемого образца не более, чем на 50 %.

Для образцов, дающих пики, площадь которых больше, чем площадь пика градуировочного раствора с содержанием пропинеба 1,0 мкг, в испаритель хроматографа вводится меньшая аликвота пробы.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированного фильтра.

10.2. Смывы с кожных покровов

Пробу смыва сливают (через воронку) в мерный цилиндр объемом 25 см^3, с помощью пинцета тщательно отжимают салфетку, далее промывают 0,25 М раствором бикарбоната натрия (п. 7.4) дважды порциями

---

* Объем паровой фазы должен быть не менее $^2/_3$ объема виалы.

по 5 см^3, каждый раз помещая на ультразвуковую баню на 5 мин. Экстракт собирают в тот же цилиндр.

Измеряют объем полученного раствора, при необходимости доводят до метки 0,25 М раствором бикарбоната натрия.

В стеклянную виалу объемом 20 см^3 переносят 5 см^3 объединенного экстракта, вносят 5 см^3 0,15 М раствора хлористого олова (п. 7.3). Виалы закрывают силиконовыми прокладками и герметично обжимают алюминиевыми колпачками, помещают на 1 ч в термостат дозатора равновесного пара (90 °С). Проба дважды вводится в испаритель хроматографа. Устанавливают площадь пиков в условиях хроматографирования по пп. 7.5.1 или 7.5.2*.

Содержание пропинеба в пробе смыва сопоставительно оценивают по площади хроматографического пика градуировочного раствора аналитического стандарта (введенного в испаритель непосредственно после хроматографирования исследуемого образца), площадь которого отличается от площади исследуемого образца не более, чем на 50 %.

Для образцов, дающих пики, площадь которых больше, чем площадь пика градуировочного раствора с содержанием пропинеба 1,0 мкг, в испаритель хроматографа вводится меньшая аликвота пробы.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированного смыва с кожных покровов.

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

Массовую концентрацию пропинеба в пробе воздуха рабочей зоны X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot S_{пр} \cdot W_{ст}}{S_{ст.} \cdot W_{пр} \cdot V_t} \cdot 5, \text{ где}$$

X – содержание пропинеба в хроматографируемом объеме парогазовой фазы, мг/м^3;

A – содержание пропинеба в градуировочном растворе, мкг;

$S_{пр}$ – площадь пика исследуемой пробы парогазовой фазы, мВ · с;

---

* Объем паровой фазы должен быть не менее $^2/_3$ объема виалы.

$S_{ст.}$ – площадь пика аналитического стандарта, мВ · с;

$W_{пр.}$ – объем парогазовой фазы, введенной в испаритель хроматографа, см^3;

$W_{ст.}$ – объем парогазовой фазы градуировочного раствора, введенной в испаритель хроматографа, 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;

5 – коэффициент, учитывающий долю экстракта, взятого для парофазного анализа.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации пропинеба в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

11.2. Смывы с кожных покровов

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

$$X = \frac{A \cdot S_{пр} \cdot W_{ст}}{S_{ст} \cdot W_{пр}} \cdot 5, \text{ где}$$

X – содержание пропинеба в хроматографируемом объеме парогазовой фазы, мг/смыв;

A – содержание пропинеба в градуировочном растворе, мкг;

$S_{пр.}$ – площадь пика исследуемой пробы парогазовой фазы, мВ · с;

$S_{ст.}$ – площадь пика аналитического стандарта, мВ · с;

$W_{пр.}$ – объем парогазовой фазы, введенной в испаритель хроматографа, см^3;

$W_{ст}$ – объем парогазовой фазы градуировочного раствора, введенной в испаритель хроматографа, см^3;

5 – коэффициент, учитывающий долю экстракта, взятого для парофазного анализа.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах смывов с кожных покровов 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 $\bar{X}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (± 25 %), $P = 0{,}95$ или

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

Δ – абсолютная погрешность:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3 \text{ (мкг/смыв)}$$

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 пропинеба в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; смыва – менее 0,5 мкг/смыв*»*.

* – *0,1 мг/м^3; 0,5 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 5 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2) соответственно.*

13. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов градуировочных растворов,

содержание пропинеба в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 мкг/см^3.

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

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

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

C – известная концентрация градуировочного раствора пропинеба, 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 пропинеба, 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.

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

Образцами для контроля являются реальные пробы воздушной среды и смывов с кожных покровов. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха и смывов с кожи должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, фиксированная площадь смыва должна быть увеличена в 2 раза. После отбора проб экстракт с 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 (величина добавки $X_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не долж-

на превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ $(\pm\Delta_{л,\bar{X}'})$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/м^3, мкг/смыв.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = \pm 0{,}84\,\Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации, где

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/кг, мкг/смыв:

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

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

Контроль проводят путем сравнения результата контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно (мг/м^3, мкг/смыв).

Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

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

$R = 0{,}23 \cdot \overline{X}$ (воздух рабочей зоны);

$R = 0{,}18 \cdot \overline{X}$ (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.

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 пропинеба в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом газохроматографического парофазного анализа

Методические указания
МУК 4.1.3194—14

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 17.04.15

Формат 60x84/16 Усл. печ. л 1,16
Тираж 150 экз. Заказ 35

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