Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических соединений в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.3121—13; 4.1.3123—4.1.3125—13

Издание официальное

Москва • 2014

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических соединений в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.3121—13; 4.1.3123—4.1.3125—13

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций химических соединений в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014.—72 с.

ISBN 978—5—7508—1332—2

ББК 51.21

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

Подписано в печать 21.11.14

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,5

Тираж 200 экз. Заказ 71

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

© Роспотребнадзор, 2014
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3123—13

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 29 октября 2013 г. № 3).

3. Утверждены врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации А. Ю. Поповой 30 октября 2013 г.

4. Введены впервые.

УТВЕРЖДАЮ
Врио руководителя Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главного государственного санитарного
врача Российской Федерации
А. Ю. Попова
30 октября 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3123—13

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0170.11.06.13 от 11.06.2013.

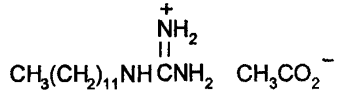
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации додина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,01—0,1 мг/м^3; 0,1—1,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: додин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 1-додецилгуанидин ацетат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{33}N_3O_2$.

Молекулярная масса: 287,4.

Бесцветные кристаллы без характерного запаха. Температура плавления 136 °С.

Температура кипения/замерзания: разлагается до достижения температуры кипения. Давление паров $5{,}49 \times 10^{-3}$мПа (25 °С). Раствори-

мость в воде 630 мг/л (25 °С). Коэффициент распределения н-октан/вода *Kow*log*P* = 6,8.

Растворимость в органических растворителях при 20 °С (мг/дм^3): гептан – 18; ацетон – 48; метанол – 57 000. Нерастворим в большинстве органических растворителей.

Область применения

Додин – фунгицид химического класса гуанидинов, применяемый для контроля над возбудителями грибковых заболеваний, в особенности для растений с семечковыми и косточковыми плодами (яблони, груши, вишни, сливы, персики).

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

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

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3, мкг/смыв	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, мг/м^3, мкг/смыв	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, мг/м^3, мкг/смыв	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, мг/м^3, мкг/смыв ($P = 0,95$)
Воздух рабочей зоны	0,01—0,1	20	$0,014 \cdot \bar{X}$	$0,033 \cdot \bar{X}$	$0,07 \cdot \bar{X}$	$0,09 \cdot \bar{X}$
Смывы с кожных покровов	0,1—1,0	19	$0,014 \cdot \bar{X}$	$0,033 \cdot \bar{X}$	$0,07 \cdot \bar{X}$	$0,09 \cdot \bar{X}$
$\bar{X}$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе						

2. Метод измерений

Измерения концентраций додина выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным (ЭЗД) и масс-селективным детектором (МСД).

Газохроматографическому измерению предшествует стадия дериватизации вещества в гексафторпроизводное.

Концентрирование додина из воздушной среды осуществляют на фильтре высокой плотности, экстракцию с фильтров и смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,010 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 90,87 %, поверхности кожи – 87,42 %.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электоронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \cdot 10^{-14}$ г/с, масс-селективным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Гигрометр психометрический с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 % и пределом допускаемой абсолютной влажности ± (5—7) %	ТУ 25-11-1645—84
Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц, вместимостью 10 мм^3	
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) %	
Колбы мерные вместимостью 2-100-2	ГОСТ 1770—74
Термометр лабораторный шкальный, пределы измерения –35—55 °С	ТУ 25-1102.055—83
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0, 5,0 и 10,0 см^3	ГОСТ 29227—91

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

3.2. Реактивы

Додин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,5 %	
Азот газообразный нулевой, в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Гелий газообразный, вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистилированная)	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
Циклогексан (99,5 %)	
1-хлорбутан (99,8 %)	
Гексафторацетилацетон (99 %)	
Метанол	ГОСТ 6995—77
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р51652—2000 или ГОСТ 18300—87

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	
Бязь хлопчатобумажная белая	

Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки химические конусные	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Кипелки стеклянные	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Линейка	ГОСТ 427—75
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Ножницы	ГОСТ Р 51268—99
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Бумажные фильтры высокой плотности	ТУ 2642-001-05015242--07
Установка для перегонки растворителей	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Холодильник обратный	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенил-, 95 % – диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенил-, 95 % – диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	

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

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ

12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

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

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

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, прошедших обучение, освоивших методику, владеющих техникой, имеющих опыт работы на газовом хроматографе и подтвердивших соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности по п. 13.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), дериватизация, приготовление градуировочных растворов, раствора внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров «синяя лента» и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.2. н-Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

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

7.2.2. Исходный раствор гексафторпроизводного додина для градуировки (соответствует концентрации додина 1,0 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора вещества с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С досуха. Сухой остаток растворяют в 40 см^3 раствора 1-хлорбутана, выдерживая 5 мин на ультразвуковой бане. Затем добавляют в колбу 0,6 см^3 метанола и 0,05 см^3 гексафторацетилацетона, кипелки, присоединяют обратный холодильник и выдерживают колбу на водяной бане при температуре 70—75 °С в течение 2 ч.

По завершении реакции систему охлаждают в течение 15 мин, промывают холодильник 10 см^3 циклогексана, собирая промывки в реакционную колбу, упаривают растворитель на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Вносят в колбу 1,0 см^3 циклогексана и вновь отдувают растворитель до влажного остатка.

Остаток растворяют в циклогексане, перенося порциями растворителя по 10—15 см^3 в мерную колбу на 100 см^3, доводят объем до метки, перемешивают.

Раствор гексафторпроизводного додина с концентрацией додина 1,0 мкг/см^3 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 гексафторпроизводного додина для градуировки (соответствует концентрации додина 0,01—0,1 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 исходного раствора гексафторпроизводного додина (приготовленного по п. 7.2.2), доводят до метки циклогексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией додина 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10 дней.

7.2.4. Раствор додина для внесения (концентрация 1,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного раствора, приготовленного по п. 7.2.1, разбавляют метанолом до метки.

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

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения веществ методом «внесено-найдено», а также контроле точности измерений методом «добавок».

7.3. Установление градуировочной характеристики и условия хроматографирования

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика гексафторпроизводного додина (мВ · с) от концентрации додина (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, представленных ниже. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пика мВ · с, на основании которых строят градуировочную зависимость.

Условия хроматографирования

7.3.1. Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенил-, 95 % – диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: 310 °С.

Температура испарителя: 240 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 140 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 190 °С.

Газ-носитель – азот, поток 1,18 $см^3$/мин, средняя линейная скорость: 33,3 см/с, давление 120 кПа.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

7.3.2. Хроматограф газовый с масс-селективным детектором (метод подтверждения).

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

Температура детектора: 320 °С.

Температура испарителя: 250 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 160 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 220 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 3 мин.

Газ-носитель – гелий, поток 1,3 $см^3$/мин, средняя линейная скорость: 44 см/с, давление 123,4 кПа.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

7.4. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.4.1. 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 деионизованной воде, доводят водой до метки. Перемешивают.

7.4.2. 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.

7.5. 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 ацетоном порциями 25—30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

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 фильтр высокой плотности, помещенный в фильтродержатель.

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

9. Условия проведения смыва

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

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

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

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

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированный фильтр высокой плотности переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ этанола, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу на 100 $см^3$, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Сухой остаток растворяют в 40 $см^3$ 1-хлорбутана. Далее подвергают дериватизации по п. 10.2.

10.2. Дериватизация

К остатку, полученному по п. 10.1, добавляют кипелки, 0,6 $см^3$ метанола и 0,05 $см^3$ гексафторацетилацетона, присоединяют обратный холодильник и выдерживают колбу на водяной бане при температуре 70—75 °С в течение 2 ч.

По завершении реакции, систему охлаждают в течение 15 мин, промывают холодильник 10 $см^3$ циклогексана, собирая промывки в реакционную колбу, упаривают растворитель на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха.

Остаток растворяют в 10 $см^3$ циклогексана и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1 или п. 7.3.2.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор 0,1 $мкг/см^3$, разбавляют н-гексаном (не более, чем в 50 раз).

10.3. Смывы с кожных покровов

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

Объединенный раствор упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Сухой остаток растворяют в 40 $см^3$ 1-хлорбутана и подвергают дериватизаци (п. 10.2), растворяют в 10 $см^3$ циклогексана и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

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

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

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

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

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

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

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3:

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

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °С;

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.;

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

R – коэффициент, равный 0,386 для воздуха рабочей зоны.

11.2. Смывы с кожных покровов

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

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

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

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

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

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\bar{X}$ 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 додина в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,01 мг/м^3; смыва – менее 0,1 мкг/смыв*»*.

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

13. Контроль качества результатов измерений

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

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов градуировочных растворов, содержание додина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см^3.

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

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

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

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

B – норматив контроля 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 вещества, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

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

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

нента 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, 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

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

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.

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 предел воспроизводимости (R):

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

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

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

$R = 0{,}09 \cdot \bar{X}$ (смывы с кожи).

$\bar{X} = ½ (X_1 + X_2)$, 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.

Содержание

Измерение концентраций оксамила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3121—13 3

Измерение концентраций додина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3123—13 21

Измерение концентраций пиметрозина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3124—13 39

Измерение концентраций спиротетрамата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3125—13 55

gost.e-ecolog.ru