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 оксамила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3121—13

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 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 оксамила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3121—13

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0175.06.09.13 от 6.09.13.

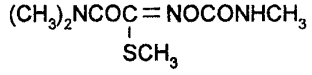
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации оксамила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,005—0,05 мг/м^3; 0,1—1,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: оксамил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (N,N-диметилкарбамидо)-метилмеркаптоформальдегид-О-(N-метилкарбамоил)-оксим.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_7H_{13}N_3O_3S$.

Молекулярная масса: 219,3.

Химически чистый оксамил представляет собой белое кристаллическое вещество с слабовыраженным чесночным запахом. Температура плавления 100—102 °С. Давление паров 0,051 мПа (25 °С). Растворимость в воде 280 г/л (25 °С). Коэффициент распределения н-октан/вода

K_{ow}logP = –0,44 (pH 5). Растворимость (г/кг, 25 °С): метанол – 1 440, этанол – 330, ацетон – 670, толуол – 10. Твердое вещество стабильно, водные растворы медленно разлагаются.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс (самцы, самки) – > 2,5 мг/кг; острая пероральная токсичность (LD_{50}) для кроликов – 5 027 мг/кг.

Область применения

Оксамил – инсектицид класса акарицидов, нематоид системного действия против почвенных вредителей.

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	Характеристика погрешности, ± δ, %, $P = 0,95$	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, r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3, мкг/смыв, ($P = 0,95$, $m = 2$)
Воздух рабочей зоны	0,005—0,05	19	$0,049 \cdot \overline{X}$	$0,07 \cdot \overline{X}$	$0,14 \cdot \overline{X}$	$0,19 \cdot \overline{X}$
Смывы с кожных покровов	0,1—1,0	14	$0,041 \cdot \overline{X}$	$0,06 \cdot \overline{X}$	$0,12 \cdot \overline{X}$	$0,16 \cdot \overline{X}$

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций оксамила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). Газохроматографическому измерению предшествует стадия дериватизации вещества до оксиминопроизводного оксамила.

Концентрирование оксамила из воздушной среды осуществляют на адсорбционные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида, экстракцию с трубок проводят ацетоном, смыв с кожных покровов – этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг. Средняя полнота извлечения с трубок – 92,13 %, поверхности кожи – 92,84 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный пламенно-фотометрическим детектором с пределом детектирования по сере $1 \cdot 10^{-12}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
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
Весы лабораторные, аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-100-2 и 2-500-5	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц, вместимостью 10 мм^3	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазонами расхода 0,2—1,0 дм^3/мин и 5,0—1,0 дм^3/мин и пределом допустимой погрешности ± (5—7) %	
Термометр лабораторный шкальный, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88

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

3.2. Реактивы

Оксамил, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,9 %	
Азот газообразный нулевой (99,999 %), в баллонах	ТУ 6-21-39—96
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
Кальций хлористый (хлорид кальция), водный раствор	ГОСТ 450—77
Натрия гидроокись (гидроксид натрия, едкий натр), хч	ГОСТ 4328—77
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—78
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый (хлорид натрия), чда	ГОСТ 4233—77
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р51652—2000 или ГОСТ 18300—87
Этиловый эфир уксусной кислоты, ректификованный (этилацетат)	ГОСТ 22300—76

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

3.3. Вспомогательные, устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 4622603—75
Бумага индикаторная универсальная	ТУ 6-09-181—76
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Генератор водорода	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82

Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Компрессор	
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	
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные (длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм), заполненные пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида (100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней) – (пробоотборные)	
Установка для перегонки растворителей	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 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 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 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: очистка ацетона и этилацетата (при необходимости), приготовление растворов, градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка сорбционных трубок и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

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

7.2. Очистка этилацетата

7.2.1. 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 бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.2. Очистка растворителя. Растворитель промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.3. Приготовление раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М раствор)

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 40 г *гидроксида натрия* и растворяют в 70 см^3 деионизованной воды, тщательно перемешивают и доводят водой до метки.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

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

7.4.2. Исходный раствор оксимино-производного оксамила № 1 для градуировки и внесения (соответствует концентрация оксамила 10 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора оксамила с концентрацией 100 мкг/см^3, упаривают досуха на ротационном вакуумном испарителе. К сухому остатку добавляют 20 см^3 воды и 3 см^3 1 М раствора гидроксида натрия, приготовленного по п. 7.3, доводят pH раствора до 12 (контроль по индикаторной бумаге), колбу подсоединяют к обратному холодильнику и на 30 мин помещают на водяную баню (температура 95 °С). После дериватизации переносят раствор в делительную воронку емкостью 250 см^3, холодильник и колбу ополаскивают 10—15 см^3 воды, которую также переносят в делительную воронку.

Добавляют 15—25 г хлорида натрия и экстрагируют оксимино 50 см^3 этилацетата, встряхивая делительную воронку в течение 2 мин. Экстракт переносят в колбу для упаривания, фильтруя через безводный сульфат натрия. Процедуру экстракции повторяют 4 раза, используя по

50 см^3 этилацетата. Осушитель промывают 25 см^3 этилацетата, содержимое колбы упаривают до влажного остатка, отдувая досуха воздухом.

Сухой остаток растворяют в 10 см^3 ацетона и перемешивают.

Раствор хранится в морозильной камере при температуре ниже –15 °С не более 1 месяца.

Растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 оксиминопроизводного для градуировки (соответствуют концентрации оксамила 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 см^3 раствора № 1 производного оксамила-оксимина для градуировки с концентрацией 10,0 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией оксамила 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранятся в морозильной камере при температуре ниже –15 °С не более 15 дней.

7.4.4. Раствор оксамила для внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора оксамила с концентрацией 100 мкг/см^3, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

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

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.5. Установление градуировочной характеристики и условия хроматографирования

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации оксамила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, представленных ниже. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пика (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость.

Условия хроматографирования

Газовый хроматограф, снабженный пламенно-фотометрическим детектором.

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

Температура детектора: 155 °С.

Температура испарителя: 155 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 155 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 220 °С.

Газ-носитель – азот, поток 1,744 $см^3$/мин, средняя линейная скорость: 36 см/с, давление 168,8 кПа.

Скорость потока водорода: 140 $см^3$/мин.

Скорость потока воздуха: 40 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

7.6. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.6.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 % (5 %-й раствор)

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

7.6.2. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 × 10 см, затем их последовательно обрабатывают 5 %-м раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-кратно промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования салфетки хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и 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 стеклянные сорбционные трубки для отбора проб воздуха 2-секционные (длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм), заполненные пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида (100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней).

Для измерения концентрации оксамила на уровне предела обнаружения (0,005 мг/м^3) для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 20,0 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 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 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

Содержимое экспонированных сорбционных трубок (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 20 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 20 см^3, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу емкостью 100 см^3, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. К сухому остатку добавляют 20 см^3 воды и 3 см^3 раствора гидроксида натрия с концентрацией 1 моль/дм^3, приготовленного по п. 7.3, доводят pH раствора до 12 (контроль по индикаторной бумаге), колбу подсоединяют к обратному холодильнику и на 30 мин помещают на водяную баню (температура 95 °С). После дериватизации переносят раствор в делительную воронку

емкостью 250 $см^3$, холодильник и колбу ополаскивают 10—15 $см^3$ воды, которую также переносят в делительную воронку.

Добавляют 15—25 г хлорида натрия и экстрагируют оксиминопроизводное 50 $см^3$ этилацетата, встряхивая делительную воронку в течение 2 мин. Экстракт переносят в колбу для упаривания, фильтруя через безводный сульфат натрия. Процедуру экстракции повторяют 4 раза, используя по 50 $см^3$ этилацетата. Осушитель промывают 25 $см^3$ этилацетата, содержимое колбы упаривают до влажного остатка, отдувая досуха воздухом.

Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и анализируют в условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

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

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

10.2. 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 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, далее проводят дериватизацию пробы по п. 10.1, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

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

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

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

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

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация оксамила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика оксиминопроизводного, 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 оксамила в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация оксамила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика оксиминопроизводного, 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

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

Δ – абсолютная погрешность:

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

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 оксамила в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,005 мг/м^3; смыва – менее 0,1 мкг/смыв».*

* – 0,005 мг/м^3; 0,1 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 20 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 оксамила 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 оксамила в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой 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):

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

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

$R = 0{,}19 \cdot \overline{X}$ (воздух рабочей зоны);

$R = 0{,}16 \cdot \overline{X}$ (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.

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