Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3077—13

Издание официальное

Москва • 2013

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3077—13

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций бифеназата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1208—0

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 24 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978—5—7508—1208—0

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
24 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3077—13

Свидетельство об аттестации от 5.03.2013 № 01.00282—2008/0158.05.03.13.

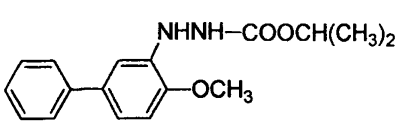
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации бифеназата в диапазонах 0,05—1,0 мг/м^3 и 0,3—6,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: бифеназат.

Название действующего вещества по ИЮПАК: Изопропил 3-(4-метоксибифенил-3-ил)карбазат.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{17}H_{20}N_2O_3$.

Молекулярная масса: 300,4.

Белое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 123—125 °С. Давление паров $3,8 \cdot 10^{-4}$ мПа (25 °С). Растворимость в

органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): этилацетат – 102; ацетонитрил – 95,6; метанол – 44,7; толуол – 24,0; н-гексан – 0,232. Растворимость в воде при 20 °С – 2,06 мг/дм^3. Коэффициент распределения в системе н-октанол-вода log K_{ow} = 3,4 (25 °С, pH 7).

Бифеназат стабилен более 1 года при температуре 20 °С и относительной влажности 50 %. Подвергается гидролизу (при 25 °С): DT_{50} составляет 9—10 дней (pH 4); 5,4 дня (pH 5); 0,8 дня (pH 7), 0,08 дня (pH 9), и фотолизу (25 °С, pH 5): DT_{50} составляет 17 ч. Бифеназат – основание с pKa – 12,94 (23 °С).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Область применения

Бифеназат – несистемный акарицид класса бифенилгидразина с контактным действием и продолжительным последействием, рекомендуется к применению для борьбы с насекомыми на стадии яиц и личинок на плодовых деревьях (яблони, груши, цитрусовые), орехах, овощах, декоративных культурах, хлопке и кукурузе.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

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

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на бумажный фильтр высокой плотности, экстракцию с фильтров выполняют смесью ацетонитрила с 1,25 %-м раствором уксусной кислоты в присутствии аскорбиновой кислоты для предотвращения окисления соединения. Смыв с кожных покровов проводят этанолом. Для концентрирования проб смывов использованы патроны для твердофазной экстракции.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 96 %, с поверхности кожи – 84,2 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором,

снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-5 и 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные вместимостью 5 $см^3$ на шлифе	ГОСТ 1770—74
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазоном расхода 0,2—1,0 $дм^3$/мин и 1,0 — 5,0 $дм^3$/мин	
Термометр лабораторный, пределы измерения -35—55 °С	ТУ 25-1102.055—83
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84

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

3.2. Реактивы

Бифеназат, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,8 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-14.2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—2005
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота уксусная ледяная, хч	ГОСТ 6552—80
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аллонж прямой с отводом для вакуума (для работы с концентрирующими патронами)	
Баня водяная	ТУ 46-22-603—75
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Бумажные фильтры высокой плотности	ТУ 2642-001-05015242—07
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-908
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Колбы конические вместимостью 50 $см^3$, на шлифе	ГОСТ 25336—82
Линейка измерительная	ГОСТ 427—75
Мембраны микропористые капроновые, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Патроны концентрирующие для твердофазной экстракции, 360 мг гидрофобного сорбента с привитыми монофункциональными полярными группами С18	
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Пробирка со шлифом вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Холодильник обратный	

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм^3
Шприц медицинский инъекционный однократного применения вместимостью 10 см^3 ГОСТ 24861—91 (ИСО 7886-84)

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

4. Требования безопасности

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

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации оператора

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

• процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

• выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетонитрила (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, смеси растворителей для экстракции и приготовления градуировочных растворов, смеси растворителей для элюирования вещества с патронов концентрирующих, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила

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

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.2.1. Приготовление раствора уксусной кислоты с массовой долей 1,25 % (1,25 %-й раствор). В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, вносят 12,5 см^3 ледяной уксусной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 600 см^3 ацетонитрила, добавляют 400 см^3 1,25 %-го раствора уксусной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр и дегазируют.

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

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

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

7.4. Приготовление смеси растворителей для экстракции вещества с фильтров и приготовления градуировочных растворов

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 1 000 см^3 подвижной фазы, приготовленной по п. 7.2, вносят 1,0 г аскорбиновой кислоты, перемешивают до полного растворения кислоты, фильтруют через мембранный фильтр. Срок хранения смеси не более суток.

7.5. Приготовление градуировочных растворов

7.5.1. Исходный раствор бифеназата для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г бифеназата и растворяют в 50—60 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже –18 °С в течение 14 дней.

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

7.5.2. Раствор № 1 бифеназата для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора с концентрацией бифеназата 10 мкг/см^3 (п. 7.5.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре ниже –18 °С в течение 14 дней.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено–найдено» и контроле качества результатов измерений методом «добавок».

7.5.3. Рабочие растворы № 2—5 бифеназата для градуировки (концентрации 0,05—1,0 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.5.2), доводят до метки смесью растворителей, приготовленной по п. 7.4, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией бифеназата 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Рабочие растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С не более 14 дней.

7.6. Установление градуировочной характеристики, условия хроматографирования

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика от концентрации бифеназата в растворе, устанавливают ме-

тодом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки № 2—6, приготовленным по п. 7.5.3.

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

Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки.

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

Рабочие длины волн: 270 и 235 нм*.

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–1,25 %-й раствор уксусной кислоты (60 : 40, по объему).

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

Объем вводимой пробы: 50 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 2,5—50 нг.

Примечание.

*Для достоверности идентификации бифеназата его детектирование возможно при длине волны 235 нм, поскольку в данной области интенсивность поглощения вещества ~ в 2 раза выше, чем при 270 нм. Соблюдение соотношения площадей пиков при этих волнах подтверждает наличие действующего вещества в пробе.

7.7. Приготовление смеси растворителей для элюирования вещества с патрона концентрирующего

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 90 см^3 ацетонитрила, объем раствора в колбе доводят до метки 1,25 %-й уксусной кислотой, вносят 0,05 г аскорбиновой кислоты, перемешивают до полного растворения осадка. Срок хранения смеси не более суток.

7.8. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра высокой плотности должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

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

7.9. Подготовка салфеток для проведения смыва

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

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

7.9.2. Подготовка салфеток для проведения смыва

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

8. Отбор и условия хранение проб

8.1. Отбор и условия хранения 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 2—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр высокой плотности, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества на уровне предела обнаружения (0,05 $мг/м^3$) необходимо отобрать 10 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре ниже –18 °С не более 2 суток.

8.2. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими СИЗ участ-

ков тела (лоб, лицо, шея, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

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

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 $см^3$ в стеклянную емкостью 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 ниже –18 °С не более 7 дней.

9. Выполнение измерений

9.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированный бумажный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ смеси ацетонитрил–1,25 %-й раствор уксусной кислоты с внесением 0,1 %-й аскорбиновой кислоты, приготовленной по п. 7.4, помещают на ультразвуковую баню на 5 мин. С помощью шприца отбирают около 2 $см^3$ экстракта, фильтруют через мембранный фильтр и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6. Срок хранения подготовленных для анализа образцов в холодильнике при температуре 4—6 °С 14 дней.

9.2. Смывы с кожных покровов

Пробу смыва сливают (через воронку) в мерный цилиндр вместимостью 25 $см^3$ с пришлифованной пробкой, доводят объем до 20 $см^3$ этанолом, перемешивают. С помощью пипетки отбирают 10 $см^3$ пробы (½ часть), переносят в коническую колбу на 50 $см^3$, вносят 30 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, перемешивают и вносят на концентрирующий патрон.

Для этого патрон устанавливают на аллонж с прямым отводом для вакуума*. Сверху в патрон устанавливают медицинский шприц объемом не менее 10 $см^3$, используемый в качестве емкости для элюента.

Примечание.

*В отсутствие специального аллонжа, жидкость продавливают через патрон с помощью шприца, скорость продавливания раствора не должна превышать 3—5 капель в секунду.

Подготовленную пробу вносят на концентрирующий патрон со скоростью пропускания раствора 3—5 $см^3$/мин, используя разряжение, создаваемое водоструйным насосом. Высушивают патрон пропусканием воздуха (с использованием вакуума) в течение 2 мин. Бифеназат элюируют с патрона смесью растворителей, подготовленной по п. 7.7, собирая первые 2 $см^3$ элюата в мерную пробирку с пришлифованной пробкой вместимостью 5 $см^3$. Доводят объем в пробирке до 3 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной водой, перемешивают, фильтруют раствор через мембранный фильтр и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6. Срок хранения подготовленных для анализа образцов в холодильнике при температуре 4—6 °С 14 дней.

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

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

10. Обработка результатов анализа

10.1. Воздух рабочей зоны

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

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

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

W – объем экстракта, $см^3$;

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

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

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

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

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

t – длительность отбора пробы, мин;

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

10.2. Смывы с кожных покровов

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

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

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

W – объем пробы, подготовленной для хроматографирования, см^3;

K – коэффициент, учитывающий объем пробы смыва, взятый для анализа (равен 2).

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

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

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

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

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

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл.), %.

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 бифеназата в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,05 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,3 мкг/смыв*»*.

** – 0,05 мг/м^3; 0,3 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 10 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2) соответственно.*

12. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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	0,05—1,0 мг/м^3	18	$0,026 \cdot \bar{X}$	$0,036 \cdot \bar{X}$	$0,07 \cdot \bar{X}$	$0,10 \cdot \bar{X}$
Смывы с кожных покровов	0,3—6,0 мкг/смыв	24	$0,039 \cdot \bar{X}$	$0,055 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{X}$	$0,15 \cdot \bar{X}$

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

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

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов растворов для градуировки, содержание бифеназата в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,05 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 бифеназата в растворе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 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 бифеназата, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.6.

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

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

Образцами для контроля являются реальные пробы воздушной среды и смывов с кожных покровов. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха и смывов с кожи должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, фиксированная площадь смыва должна быть увеличена в 2 раза. После отбора проб экстракт с фильтра, а также пробу смыва делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента ($C_д$) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации, где Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3, мкг/смыв:

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, 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

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

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

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

$R = 0{,}10 \cdot \bar{X}$ (воздух рабочей зоны);

$R = 0{,}15 \cdot \bar{X}$ (смывы);

$\bar{X} = ½ (X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м^3, мкг/смыв;

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

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

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

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

Методические указания
МУК 4.1.3077—13

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

Подписано в печать 25.09.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 200 экз. Заказ 48

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 (495)952-50-89

gost.e-ecolog.ru