Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3072—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 оксадиксила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3072—13

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций оксадиксила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1209—7

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, Л. В. Горячева, С. К. Рогачева).

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 19 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

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

Подписано в печать 29.11.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 81

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, 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
19 июля 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3072—13

Свидетельство об аттестации МВИ от 24.08.2012 № 0125.24.08.12.

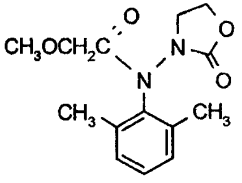
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации оксадиксила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,1—1,0 мг/м^3 и 0,5—5,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания имеют рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: оксадиксил.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 2-Метокси-N-(2-оксо-1,3-оксазолидин-3ил)ацет-2',6'-ксилидид.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{18}N_2O_4$.

Молекулярная масса: 278,3.

Кристаллическое вещество без цвета и запаха. Температура плавления – 104—105 °С. Давление паров $8 \cdot 10^{-3}$ мПа (при 20 °С). Коэффициент распределения н-октанол/вода $K_{ow}\log P = 0,65—0,8$ (при 22—24 °С). Плотность – 0,5 (при 20 °С). Растворимость в воде 3,4 г/кг (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях (при 25 °С, г/кг): ацетон – 344; диметилсульфоксид – 390; метанол – 112; этанол – 50, ксилол – 17; диэтиловый эфир – 6. Стабилен при нормальных условиях, а также при нагревании до 70 °С. Гидролитически стабилен в щелочной, нейтральной и кислой средах.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 3 480 мг/кг (самцы), 1 860 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс и кроликов > 2 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) крыс > 5,6 мг/дм^3 (6 ч).

Область применения

Оксадиксил – системно-контактный фунгицид и протравитель семян, активный против грибов класса оомицетов на многих сельскохозяйственных культурах.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций оксадиксила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование оксадиксила из атмосферного воздуха осуществляют на фильтр средней плотности, экстракцию с фильтров проводят ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 96,67 %, с поверхности кожи – 96,69 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту

в азобензоле 5×10^{-13} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы лабораторные, аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,02 мг	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2	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 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазонами расхода 0,2—1,0 $дм^3$/мин и 5,0—1,0 $дм^3$/мин и пределом допустимой погрешности ± (5—7) %	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88

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

3.2. Реактивы

Оксадиксил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,8 %	
Азот газообразный (чистота 99,999 %), из баллона	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (деионизованная или бидистиллированная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая (ванна)	
Бязь хлопчатобумажная белая	
Бумажные фильтры средней плотности, обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Генератор водорода	
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Компрессор	
Лед	
Линейка	ГОСТ 427—75
Мешалка магнитная	
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336—82
Ножницы	ГОСТ Р 51268—99
Пинцет медицинский	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	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-1411—76
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % фенилметилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана (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 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.

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 оператора

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 (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка бумажных фильтров «синяя лента» и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

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

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор оксадиксила для градуировки (концентрация 250 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,025 г оксадиксила, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

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

7.2.2. Раствор № 1 оксадиксила для градуировки (концентрация 25 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора оксадиксила для градуировки с концентрацией 250 мкг/см^3 (п. 7.7.1), доводят ацетоном до метки, получают раствор № 1 оксадиксила для градуировки.

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

7.2.3. Растворы № 2—5 для градуировки и внесения (концентрация 0,25—2,5 мкг/см^3). В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 4,0 и 10,0 см^3 раствора № 1 оксадиксила для градуировки с концентрацией 25 мкг/см^3 (п. 7.7.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией оксадиксила 0,25; 0,5; 1,0 и 2,5 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

Растворы № 2—5 оксадиксила используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения вещества методом «внесено–найдено».

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по

п. 7.3.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков оксадиксила (мВ · с).

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором.

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

Температура: детектора 300 °С;
испарителя 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 200 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 7 мин.

Газ 1 (азот): давление 70,0 кПа, поток 1,25 $см^3$/мин, скорость 29,8 см/с.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 6,4; сброс 8,0 $см^3$/мин.

Водород: 11,0 $см^3$/мин.

Воздух: 200 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 2 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,5—5,0 нг.

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра средней 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.

7.5. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.5.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в деионизированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.5.2. 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 2—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр средней плотности, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации оксадиксила на уровне предела обнаружения (0,1 $мг/м^3$) необходимо отобрать 5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С 60 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, 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 60 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированные бумажные фильтры средней плотности переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 15 $см^3$ ацетона, помещают на ультразвуковую ванну на 30 с, затем на встряхиватель на 30 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают

новыми порциями растворителя объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе по 20 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см^3 ацетона, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

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, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 см^3 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,5 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более чем, в 50 раз).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

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

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

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

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

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

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

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

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

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

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

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

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

$$(\overline{X} \pm \Delta) \text{ мг/м}^3, P = 0,95, \text{ где}$$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, 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 оксадиксила в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; в пробе смыва – менее 0,5 мкг/смыв*»*.

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

13. Контроль качества результатов измерений

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

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), 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	0,1—1,0	14 %	$0,023 \cdot \bar{X}$	$0,032 \cdot \bar{X}$	$0,06 \cdot \bar{X}$	$0,09 \cdot \bar{X}$
Смывы с кожных покровов	0,5—5,0	12 %	$0,025 \cdot \bar{X}$	$0,035 \cdot \bar{X}$	$0,070 \cdot \bar{X}$	$0,10 \cdot \bar{X}$

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

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 оксадиксила в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,25 до 2,5 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 оксадиксила в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

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

B – норматив контроля 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 оксадиксила, 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 ($C_д$) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

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

при этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

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.), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 12) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/м^3; мкг/смыв.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

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

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

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

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

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

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

$R = 0{,}10 \cdot \overline{X}$ (смывы с кожи);

$\overline{X} = ½ (X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы), 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.

gost.e-ecolog.ru