Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3080—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 циклоксидима в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3080—13

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций циклоксидима 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—1206—6

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, 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 24 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978—5—7508—1206—6

© 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 циклоксидима в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3080—13

Свидетельство об аттестации МВИ от 5.03.2013. № 01.00282—2008/0159.05.03.13.

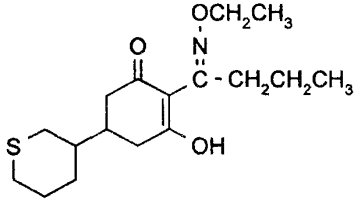
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации циклоксидима в диапазонах 0,1—1,0 мг/м^3 и 0,5—5,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: циклоксидим.

Название действующего вещества по ИЮПАК: (5RS)-2-[(EZ)-1-этоксиимино]бутил]-3-гидрокси-5-(3RS)-тиан-3-ил]циклогекс-2-ен-1-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{17}H_{27}NO_3S$.

Молекулярная масса: 325,5.

Бесцветный кристаллический порошок без запаха. Температура плавления 37,1—41,2 °С. Давление паров $1,0 \cdot 10^{-2}$ мПа (при 20 °С). Растворимость в органических растворителях (при 20 °С): > 2,5 г/дм^3 в метаноле, ацетоне, дихлорметане, этилацетате. Растворимость в воде при 20 °С – 0,053 г/дм^3 (pH 4,3). Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода K_{OW} logP = 3,09 (pH 5).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Область применения

Циклоксидим – гербицид химического класса циклогексенонов, рекомендуемый для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми сорняками на различных культурах (соя, сахарная свекла, картофель, кукуруза, подсолнечник).

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

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

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на пробоотборные трубки или бумажные фильтры высокой плотности, экстракцию проводят ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 5 нг. Средняя полнота извлечения с трубок – 94,1 %, с поверхности кожи – 94,6 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

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

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны

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 аналитические, с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-50-2, 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; 10,0 $см^3$	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 %	ТУ 25-2021.003—88
Термометр лабораторный шкальный, пределы измерения 35—55 °С	ТУ 25-1102.055—83
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Гигрометр психометрический с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 % и пределом допускаемой абсолютной влажности ± 5—7 %	ТУ 25-11-1645—84

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

3.2. Реактивы

Циклоксидим, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,5 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14.2167—84
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота муравьиная, 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

Аппарат для встряхивания	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные (фильтры)	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 9737—93
Линейка измерительная	ГОСТ 427—75
Мембраны микропористые капроновые 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой	ГОСТ 1770—74
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
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 трубки	
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	

Установка для перегонки растворителей
Фильтродержатель
Холодильник обратный
Хроматографическая колонка стальная, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, (150 × 4,6) мм, зернение 5 мкм – колонка № 1
Хроматографическая колонка стальная, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С8, (250 × 4,6) мм, зернение 5 мкм – колонка № 2.

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—2009, 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 газовом 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 органических растворителей (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка 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. Перегнанный растворитель хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.1.2. Ацетонитрил

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 подвижной фазы №1

7.2.1.1. Приготовление раствора муравьиной кислоты с массовой долей 0,1 % (0,1 %-й раствор). В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, вносят 1 см^3 муравьиной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.1.2. Приготовление подвижной фазы № 1. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 250 см^3 ацетонитрила, добавляют 750 см^3 0,1 %-го раствора муравьиной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр и дегазируют.

Подвижную фазу № 1 хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы № 2

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 650 см^3 ацетонитрила, добавляют 350 см^3 бидистиллированной воды, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр и дегазируют.

Подвижную фазу № 2 хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.3. Кондиционирование хроматографических колонок для ВЭЖХ

Промывают колонку № 1 подвижной фазой № 1 (приготовленной по п. 7.2.1) и колонку № 2 подвижной фазой № 2 (приготовленной по п. 7.2.2) при скорости подачи растворителя 1,0 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

7.4.1. Исходный раствор циклоксидима для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г циклоксидима и растворяют в 50—60 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

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

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

7.4.2. Раствор № 1 циклоксидима для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора с концентрацией циклоксидима 100 мг/см^3 (п. 7.4.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Раствор № 1 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», а также контроле качества результатов методом «добавок».

7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 циклоксидима для градуировки (концентрация 0,25—2,5 мкг/см^3). В 3 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 2,5; 5,0, 10,0 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2). Для приготовления рабочего раствора № 5 с концентрацией 2,5 мкг/см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2,5 см^3 исходного раствора циклоксидима с концентрацией 100 мг/см^3. Растворы доводят до метки подвижной фазой № 1 или 2, приготовленными по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабо-

чие растворы № 2—5 с концентрацией циклоксидима 0,25; 0,5; 1,0 и 2,5 мкг/см^3 соответственно.

Рабочие растворы готовят непосредственно перед применением.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость суммы площадей 2 пиков Z- и E-изомеров циклоксидима от концентрации вещества в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки № 2—5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных по п. 7.5.1 или 7.5.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков изомеров действующего вещества, расчитывают сумму площадей Z- и E-изомеров циклоксидима, на основании которых строят градуировочную зависимость.

Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

7.5.1. Ультраэффективный жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки.

Хроматографическая колонка стальная, заполненная сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, (150 × 4,6) мм, зернением 5 мкм.

Рабочая длина волны: 256 нм.

Температура колонки: 24 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,1 %-я муравьиная кислота, градиентное элюирование.

Режим элюирования (градиентный), пробег 20 мин (табл. 1).

Таблица 1

Режим элюирования

Время, мин	Содержание растворителя в подвижной фазе, % (по объему)	
	ацетонитрил	0,1 %-я муравьиная кислота
0,0	25	75
0,2	50	50
8	50	50
13	100	0
16	100	0
18	25	75
20	25	75

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 5—50 нг.

7.5.2. Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны.

Хроматографическая колонка стальная, заполненная сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С8, (250 × 4,6) мм, зернением 5 мкм.

Рабочая длина волны: 256 нм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза № 2: ацетонитрил–вода (65 : 35, по объему).

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

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 деионизированной 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.

7.7. 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 трубки для отбора проб воздуха, заполненные пористым полимерным сорбентом или бумажный фильтр, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации циклоксидима на уровне предела обнаружения (0,1 мг/м^3) необходимо отобрать 5 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °С 15 дней.

8. 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 30 дней.

9. Выполнение измерений

9.1. Воздух рабочей зоны

Содержимое экспонированной пробоотборной трубки (пористый полимерный сорбент и стекловату) переносят в градуированные пробирки на 10 см^3, заливают 5 см^3 ацетона, помещают на ультразвуковую ванну на 3 мин, затем на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, трубки еще трижды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 5 см^3.

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 10 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 20 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе по 10 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 соответствующей подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2), тщательно пере-

мешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1 или 7.5.2.

9.2. 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 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 соответствующей подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1 или 7.5.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков изомеров действующего вещества, суммируют их, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию циклоксидима в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие сумму пиков площадей большую, чем градуировочный раствор с концентрацией 2,5 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 циклоксидима в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной суммы площадей хроматографических пиков изомеров, 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.

10.2. Смывы с кожных покровов

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

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной суммы площадей хроматографических пиков изомеров, 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.

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. 2), $P = 0,95$ или

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

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, 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. 2), %.

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

** – 0,1 мг/м³; 0,5 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 5 дм³ воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см²) 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 2

Значения характеристики погрешности, нормативов точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м³, мкг/смыв	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, мг/м³, мкг/смыв	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, мг/м³, мкг/смыв	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, мг/м³, мкг/смыв	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, мг/м³, мкг/смыв, ($P = 0,95$)
Воздух рабочей зоны	0,1—1,0 мг/м³	17	$0,030 \cdot \bar{X}$	$0,042 \cdot \bar{X}$	$0,05 \cdot \bar{X}$	$0,07 \cdot \bar{X}$
Смывы с кожных покровов	0,5—5,0 мкг/смыв	18	$0,034 \cdot \bar{X}$	$0,048 \cdot \bar{X}$	$0,09 \cdot \bar{X}$	$0,13 \cdot \bar{X}$

$\bar{X}$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м³, 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 циклоксидима в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,25 до 2,5 мкг/см³.

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 циклоксидима в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора циклоксидима, 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 циклоксидима, 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.

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 или с пробоотборной трубки, 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 $C_д$ 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), 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. 2), %.

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

$$|K_к| \leq K, \qquad (1)$$

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.

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*):

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

R – предел воспроизводимости (табл. 2), мг/м^3, мкг/смыв.

$R = 0{,}07 \cdot \bar{X}$ (воздух рабочей зоны);

$R = 0{,}13 \cdot \bar{X}$ (смывы с кожи), где

$\bar{X} = ½(X_1 + X_2)$, 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.

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

Методические указания
МУК 4.1.3080—13

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

Подписано в печать 27.09.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25
Тираж 200 экз. Заказ 51

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