**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение концентраций флукарбазона-натрия в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3067—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 флукарбазона-натрия в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3067—13**

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций флукарбазона-натрия в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1252—3

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 19 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

**ББК 51.21**

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Люманова

Подписано в печать 31.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

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, 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 флукарбазона-натрия в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

## Методические указания МУК 4.1.3067—13

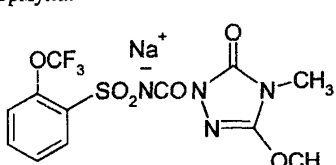
*Свидетельство об аттестации* МВИ от 24.08.2012 № 0132.24.08.12.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации флукарбазона-натрия в диапазонах 0,1—1,0 мг/м$^3$ и 0,2—2,0 мкг/смыв соответственно.

*Методические указания носят рекомендательный характер.*

Название действующего вещества по ИСО: флукарбазон-натрий.

Структурная формула:




Эмпирическая формула: $C_{12}H_{10}F_3N_4NaO_6S$.

Молекулярная масса: 418,29.

Светлый кристаллический порошок с характерным химическим запахом. Температура плавления 200 °С. Давление паров $1 \times 10^{-9}$ мПа (при

20 °С). Растворимость в органических растворителях (при 20 °С, в г/дм$^3$): ацетонитрил – 6,4; диметилсульфоксид > 250; ацетон – 1,3; дихлорметан – 0,72; полиэтиленгликоль – 48; этилацетат – 0,14; пропанол – 0,27. Растворимость в воде при 20 °С (в г/дм$^3$): 44 (pH 4—9). Коэффициент распределения в системе н-октанол-вода $K_{ow}$ logP = –2,85.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Острая пероральная токсичность ($LD_{50}$) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность ($LD_{50}$) для крыс > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность ($LC_{50}$) для крыс > 5 130 мг/м$^3$.

*Область применения*

Флукарбазон-натрий – послевсходовый гербицид для уничтожения злаковых сорняков в посевах пшеницы, используется для подавления некоторых широколиственных сорняков.

## 1. Погрешность измерений

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

## 2. Метод измерения

Измерения концентраций флукарбазона-натрия выполняют по свободной кислоте флукарбазону методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на бумажный фильтр, экстракцию с фильтров выполняют смесью ацетонитрил–вода (80 : 20, по объему). Смыв с кожных покровов проводят смесью этиловый спирт–вода (50 : 50, по объему).

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 90,7 %, с поверхности кожи – 87,8 %.

## 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

| | |
|---|---|
| Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст. | ТУ 2504-1797—75 |
| Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г | 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, 10,0 $см^3$ | 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 25-11-1645-84 |
| 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 с пределом допускаемой абсолютной влажности ± (5—7) % | ТУ 25-11-1645—84 |

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

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Флукарбазон, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 98,8 % | |
| Флукарбазон-натрий, технический продукт с содержанием основного компонента 95,0 % | |
| Ацетонитрил для хроматографии, хч | ТУ-6-09-14.2167—84 |
| 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 ортофосфорная, 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 иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

### *3.3. Вспомогательные устройства, материалы*

| | |
|---|---|
| Аппарат для встряхивания проб | ТУ 64-1-2851—78 |
| Баня водяная | |
| Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные (фильтры) | ТУ 2642-001-05015242—07 |
| Бязь хлопчато-бумажная 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 |
| 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, заполненная обращенно-фазным сорбентом с | |

привитыми монофункциональными полярными группами С18, (150 × 4,6) мм, зернение 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм$^3$

**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 ГН 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 ацетонирила (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, растворов для экстракции, 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 ортофосфорной 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$^3$ ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

*7.2.2. Приготовление подвижной фазы.* В мерную колбу вместимостью 1 000 см$^3$ помещают 470 см$^3$ ацетонитрила, добавляют 530 см$^3$ 0,1 %-го раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр и дегазируют.

### *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 градуировочных растворов*

*7.4.1. Исходный раствор флукарбазона для градуировки (соответствует концентрации флукарбазона-натрия 1 мг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,0947 г *флукарбазона*, 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 флукарбазона для градуировки и внесения (соответствует концентрации флукарбазона-натрия 10 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 1 см$^3$ исходного раствора с концентрацией флукарбазона-натрия 1 мг/см$^3$ (п. 7.4.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

*7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 флукарбазона для градуировки (соответствуют концентрации флукарбазона-натрия 0,1—1,0 мкг/см$^3$).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ помещают по 1,0; 2,5; 5,0 и 10,0 см$^3$ градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см$^3$ (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией флукарбазона-натрия 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 мкг/см$^3$ соответственно.

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

### *7.5. Приготовление растворов внесения*

*7.5.1. Исходный раствор флукарбазона-натрия для внесения (концентрация 100 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,0104 г *флукарбазона-натрия* (технический продукт, содержащий 95,0 % основного вещества), растворяют в воде, тщательно перемешивают.

*7.5.2. Раствор № 1 флукарбазона-натрия для внесения (концентрация 10 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 10 см$^3$ исходного раствора *флукарбазона-натрия* с концентрацией 100 мкг/см$^3$ (п. 7.5.1), разбавляют подвижной фазой (п. 7.2.2) до метки.

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

Растворы внесения хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение двух недель.

### *7.6. Установление градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика от концентрации флукарбазона-натрия в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки №№ 2—5, приготовленным по п. 7.4.3.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм$^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков флукарбазона, на основании которых строят градуировочную зависимость.

#### *7.6.1. Условия хроматографирования*

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженным дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки. Хроматографическая колонка сталь-

ная, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, (150 × 4,6) мм, зернение 5 мкм. Рабочая длина волны: 247 нм.

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,1 %-я ортофосфорная кислота (47 : 53, по объему).

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

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

### *7.7. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха*

Диаметр фильтра 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.

### *7.8. Подготовка салфеток для проведения смыва*

#### *7.8.1. 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.

#### *7.8.2. 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.

### *7.9. 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 Руководства 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 5 $дм^3$/мин аспирируют через фильтр, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации вещества 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—5 °С 30 дней.

## 8. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими средствами индивидуальной защиты 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.

## 9. Выполнение измерений

### *9.1. Воздух рабочей зоны*

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см$^3$, заливают 10 см$^3$ смеси ацетонитрил–вода (80 : 20, по объему), помещают на встряхиватель на 20 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями этой же смеси 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 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 см$^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2), тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

### *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 смесью этанол–вода (50 : 50, по объему) два-

жды порциями по 10 см$^3$, предварительно ополаскивая смесью 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$^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.6.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика флукарбазона, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию флукарбазона-натрия 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, 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$^3$.

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

$T$ – 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.

### *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 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.

## 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 $\delta$, % (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 результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м$^3$ (мкг/смыв);

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/м$^3$ (мкг/смыв);

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

$\delta$ – 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 флукарбазона-натрия в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м$^3$; в пробе смыва – менее 0,2 мкг/смыв»**

** – 0,1 мг/м$^3$; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 5 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)—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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 флукарбазона-натрия 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 флукарбазона-натрия в пробе при контрольном измерении, мкг/см$^3$;

$C$ – известная концентрация градуировочного раствора флукарбазона-натрия, 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 флукарбазона-натрия, 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.

Таблица

**Значения характеристики погрешности, нормативов точности, повторяемости, воспроизводимости**

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/м$^3$, мкг/смыв | Показатель точности (границы относительной погрешности, $P$ = 0,95), ± $\delta$, % | Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r$, 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 | 0,1—1,0 мг/м$^3$ | 15 | $0{,}017 \cdot \bar{X}$ | $0{,}05 \cdot \bar{X}$ | $0{,}07 \cdot \bar{X}$ |
| Смывы с кожных покровов | 0,2—2,0 мкг/смыв | 16 | $0{,}015 \cdot \bar{X}$ | $0{,}04 \cdot \bar{X}$ | $0{,}06 \cdot \bar{X}$ |

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

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 (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:

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

$\pm\Delta_{л,\overline{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\overline{X}'}$) – 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:

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/м$^3$, мкг/смыв;

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

$\delta$ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), %.

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/м$^3$, мкг/смыв.

*Норматив контроля К 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

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

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 предела воспроизводимости ($R$):

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

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

$R = 0{,}06 \cdot \bar{X}$ (смывы с кожи).

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

$R$ – 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.

gost.e-ecolog.ru