Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в воздушной среде и смывах с кожных покровов операторов

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2906—11; 4.1.2927—4.1.2930—11; 4.1.2932—11; 4.1.2934—11

Издание официальное

Москва • 2011

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в воздушной среде и смывах с кожных покровов операторов

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2906—11; 4.1.2927—4.1.2930—11; 4.1.2932—11; 4.1.2934—11

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций действующих веществ пестицидов в воздушной среде и смывах с кожных покровов операторов: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011.—92 с.

ISBN 978—5—7508—1017—8

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены имени Ф. Ф. Эрисмана.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 2.06.2011 № 1).

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 11.10.11

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,75

Тираж 200 экз. Заказ 129

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 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2011
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011

Содержание

Измерение концентраций биспирибака кислоты в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2906—11 4

Измерение концентраций этаметсульфурон-метила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2927—11 17

Измерение концентраций триадименола в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2928—11 30

Измерение концентраций 1-метилгептилового эфира флуроксипира в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2929—11 41

Измерение концентраций кломазона в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2930—11 55

Измерение концентраций бифентрина в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2932—11 65

Измерение концентраций пираклостробина в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2934—11 79

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
12 июля 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пираклостробина в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

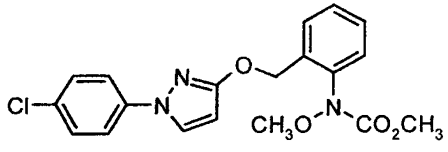
Методические указания
МУК 4.1.2934—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0084.20.04.11 от 25.04.2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации пираклостробина в диапазонах: 0,05—1,0 мг/м^3; 0,005—0,1 мг/м^3 и 0,1—2,0 мкг/смыв, соответственно.

Пираклостробин

Метил N-{2-[1-(4-хлорфенил)-1H-пиразол-3-илоксиметил]фенил}(N-метокси)карбамат (IUPAC).



$C_{19}H_{18}ClN_3O_4$
Мол. масса 387,8

Бесцветное или светло-бежевое кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления 63,7—65,2 °С. Давление паров при 20 °С: $2,6 \times 10^{-5}$ мПа. Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/дм^3): ацетон – более 200; ацетонитрил – более 980; изопропанол – 40; метанол – 140. Растворимость в воде при 20 °С – 1,9 мг/дм^3.

Пираклостробин стабилен в водной среде при pH 5—7 более 30 дней, подвержен в воде фотолизу: DT_{50} – менее 2 ч. В почве период полураспада составляет 2—37 дней.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг.

Область применения препарата

Пираклостробин – фунгицид из группы стробилуринов контактного и глубинного действия с длительным защитным эффектом. Высокоэффективен против возбудителей ложной и мучнистой настоящей росы. Рекомендуется для борьбы с фитопатогенными грибами на зерновых, овощных и плодовых культурах.

Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ): в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3, в атмосферном воздухе – 0,01 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

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

Концентрирование пираклостробина из воздуха осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров выполняют ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 96,82 %, с поверхности кожи – 89,60 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-08
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2 и 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство ОП 442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 18860-05
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пираклостробин, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,9 % (CAS № 175013-18-0), относительная погрешность аттестованного значения ± 1,0 %	
Ацетон	ГОСТ 2603—79
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	ГОСТ 61—75
Натрий углекислый	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

Допускается использование реактивов иных производителей с более высокой квалификацией, не требующих выполнения п. 7.1 (очистки растворителей).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	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	ГОСТ 427—75
Мембраны микропористые капроновые ММК	ТУ 9471-002-10471723—2003
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	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$	

Допускается применение другого 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 12.1.019—79, 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 на 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 операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы жидкостном хроматографа, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 13.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

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 фильтров «синяя лента» и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка растворителей

7.1.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетона 10 г перманганата калия и 2 г карбоната калия) или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.2. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, 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

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 280 см^3 бидистиллированной или деионизованной воды, добавляют 1 см^3 ледяной уксусной кислоты, 720 см^3 ацетонитрила и перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1,0 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 6 месяцев.

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

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

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

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

7.4.3. Рабочие растворы № 2—6 пираклостробина для градуировки (концентрация 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. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией каждого компонента 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Рабочие растворы сразу после приготовления помещают в холодильник, где хранятся при температуре 4—6 °С не более 10 дней.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации пираклостробина в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки № 2—6.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков, на основании которых строят градуировочную зависимость.

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерения по анализу одного из градуировочных растворов. Если значение площади отличается более, чем на 11 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.5.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны.

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: комнатная.

Подвижная фаза: ацетонитрил–вода–уксусная кислота (72 : 28 : 0,1, по объему).

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

Рабочая длина волны: 276 нм.

Объем вводимой пробы: 20 мм^3.

Ориентировочное время выхода пираклостробина: 8,23—8,43 мин.
Линейный диапазон детектирования: 1—20 нг.

7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» 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.

7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва

7.7.1. 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.

7.7.2. 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

8.1. Воздух рабочей зоны

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».

Для измерения концентрации пираклостробина на уровне предела обнаружения (0,05 $мг/м^3$) необходимо отобрать 5 $дм^3$ воздуха, на уровне ½ ОБУВ (0,5 $мг/м^3$) – 0,5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4 °С – 14 дней.

8.2. Атмосферный воздух

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ воздухе населенных мест». Воздух с объемным расходом 4—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации пираклостробина на уровне предела обнаружения (0,005 мг/$м^3$ – ½ ОБУВ) необходимо отобрать 50 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4 °С – 14 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 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 –18 °С – 2 месяца.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздушная среда

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями растворителя 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 5 $см^3$ подвижной

фазы (подготовленной по п. 7.2), тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

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 35 °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. 7.5.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию пираклостробина 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).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздушная среда

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

$$X = C\frac{W}{V_t}, \text{ где}$$

C – концентрация пираклостробина 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) или нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), $дм^3$.

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

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 и 0,357 для атмосферного воздуха.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (1):

$$\frac{2\cdot|X_1 - X_2|\cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r\text{, где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости (таблица), при этом $r = 2{,}8\ \sigma_r$.

11.2. Смывы с кожных покровов

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

$$X = C \cdot W\text{, где}$$

C – концентрация пираклостробина 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 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 результатов определений, признанных приемлемыми, мг/м^3 (мкг/смыв);

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

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

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 пираклостробина в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,05 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха – менее 0,005 мг/м^3;в пробе смыва – менее 0,1 мкг/смыв*»*

** – *0,05 мг/м^3; 0,005 мг/м^3; 0,1 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 5 дм^3 воздуха рабочей зоны; при отборе 50 дм^3 атмосферного воздуха; 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)-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	Характеристика погрешности, ± δ, %, $P = 0,95$	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3, мкг/смыв, ($P = 0,95$, $m = 2$)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел повторяемости, r, мг/м^3, мкг/смыв	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3, мкг/смыв, ($P = 0,95$, $m = 2$)
Атмосферный воздух	0,005—0,1 мг/м^3	12	$0,10 \cdot \overline{X}$	$0,019 \cdot \overline{X}$	$0,05 \cdot \overline{X}$	$0,07 \cdot \overline{X}$
Воздух рабочей зоны	0,05—1,0 мг/м^3	12	$0,10 \cdot \overline{X}$	$0,019 \cdot \overline{X}$	$0,05 \cdot \overline{X}$	$0,07 \cdot \overline{X}$
Смывы с кожных покровов	0,1—2,0 мкг/смыв	18	$0,15 \cdot \overline{X}$	$0,031 \cdot \overline{X}$	$0,09 \cdot \overline{X}$	$0,13 \cdot \overline{X}$

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

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

13.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздушной среды и смывов с кожных покровов. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха и смывов с кожи должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике, фиксированная площадь смыва должна быть увеличена в 2 раза. После отбора проб экстракт с фильтра, а также пробу смыва делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (величина добавки $X_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Решение об удовлетворительности процедуры анализа принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - X_д| \le K, \text{ где} \qquad (2)$$

$K = 0{,}10 \cdot \overline{X}$ (воздушная среда);

$K = 0{,}15 \cdot \overline{X}$ (смывы с кожи);

X, X' – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой, соответственно (мг/м^3, мкг/смыв);

$X_д$ – величина добавки (мг/м^3, мкг/смыв);

K – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м^3, мкг/смыв.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) 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 предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

$R = 0{,}07 \cdot \overline{X}$ (воздушная среда);

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

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м^3, мкг/смыв.

$\overline{X} = ½ (X_1 + X_2)$, 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 (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

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

14. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е., Волкова В. Н. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru