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

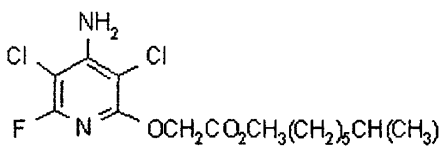
Измерение концентраций 1-метилгептилового эфира флуроксипира в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2929—11

Свидетельство о метрологической аттестации № 0077.03.02.11 от 2.03.2011.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации 1-метилгептилового эфира флуроксипира в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,1—1,0; 0,006—0,06 мг/м^3 и 0,04—0,4 мкг/смыв, соответственно.

1-Метилгептил[(4-амин-3,5-дихлор-6-фтор-2пиридинил)окси]ацетат (IUPAC)



$C_{15}H_{21}Cl_2FN_2O_3$
Мол. масса 367,2

Бесцветные кристаллы. Температура плавления 58,2—60,0 °С. Давление паров 1,349 · 10^{-3} мПа (при 20 °С). Плотность – 1,322 (20 °С). Коэффициент распределение *н*-октанол-вода K_{ow}logP = 4,53 (pH 5), 5,04 (pH 7). Растворимость в воде 0,09 мг/дм^3 (20 °С). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, 20 °С): ацетон – 867, метанол – 469, этилацетат – 792, дихлорметан – 896, толуол – 735, ксилен – 642, н-гексан – 45. Стабилен при комнатной температуре, разлагается при температуре плавления. Гидролитически стабилен DT_{50} – 454 дн. (pH 7), 32 дн. (pH 9).

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль, в атмосферном воздухе – пары и 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; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 1 мг/дм^3 воздуха (4 ч).

Область применения

Флуроксипир – системный гербицид для борьбы с сорняками на посадках лука и зерновых культур (рожь, овес, пшеница, ячмень).

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3.

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,06 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 1-метилгептилового эфира флуроксипира выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование 1-метилгептилового эфира флуроксипира из воздуха рабочей зоны осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», из атмосферного воздуха – на пробоотборную систему из последовательно соединенных бумажного фильтра «синяя лента» и фильтра из пенополиуретана (ППУ), экстракцию с фильтров проводят ацетоном, смыв с кожных покровов – этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,02 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров «синяя лента» – 94,13 %, с пробоотборной системы (фильтр «синяя лента» и фильтр из ППУ) – 91,17 %, поверхности кожи – 94,33 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \times 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516-08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206-08
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ ЗАО «ОПТЕК» г. Санкт-Петербург	Номер Госреестра 18860-05
Барометр-анероид М-67	ТУ 25.04-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Колбы мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0 и 10,0 см^3	ГОСТ 29227—91

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

1-Мептилгептиловый эфир флуроксипира, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,9 %, относительная погрешность аттестованного значения ± 0,5 % (CAS № 81406-37-3, фирма «Sigma Aldrich»)	
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %) в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
н-Гексан (гексан), для ВЭЖХ	ТУ 6-09-06-657—84
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77
Натрий двууглекислый (углекислый кислый, бикарбонат), хч, 5 %-й водный раствор	ГОСТ 4201—79
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87

Возможно использование реактивов более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 4622603—75
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—2003
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Линейка	ГОСТ 427—75
Механическая (бытовая) ломтерезка	
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336—82
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР 301 Арктика	ТУ 2254-018-329-57768—2002
Пинцет медицинский	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм	

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 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 на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». 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, имеющего квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоившего данную методику и подтвердившего экспериментально 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 растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов и растворов внесения, установление градуировочных характеристик, подготовка фильтров «синяя лента», фильтров из ППУ и 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.

7.1.2. Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор 1-метилгептилового эфира флуроксипира для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г 1-метилгептилового эфира флуроксипира, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С не более 3 месяцев.

7.2.2. Раствор № 1 1-метилгептилового эфира флуроксипира для градуировки и внесения (концентрация 2,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают раствор № 1 с концентрацией 1-метилгептилового эфира флуроксипира 2,0 мкг/см^3.

Хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 2 месяцев.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 1-метилгептилового эфира флуроксипира для градуировки (концентрация 0,02—0,2 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,5; 5,0 и 10,0 см^3 раствора № 1 с концентрацией 2,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией 1-метилгептилового эфира флуроксипира 0,02; 0,05; 0,1 и 0,2 мкг/см^3.

Растворы № 2—5 хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 30 дней.

7.3. Приготовление смеси гексан-ацетон для экстракции

В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 вносят 100 см^3 ацетона, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают. Полученную смесь гексан–ацетон (9 : 1, по объему), используют для подготовки проб воздуха.

7.4. Установление градуировочных характеристик

Градуировочная характеристика, выражающая зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации 1-метилгептилового эфира флуроксипира в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки № 2—5.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.4.1.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 11 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором.

Колонка капиллярная DB-1701, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм.

Температура детектора: 320 °С;

испарителя: 250 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 200 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 8 мин.

Скорость газа 1 (азот): давление 81 кПа, 34,32 см^3/с, поток 1,5 см^3/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1 : 5.1; сброс 7,65 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3

Ориентировочное время выхода ~ 9 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг.

7.5. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующий внутреннему диаметру фильтродержателя. Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из пенополиуретана и бумаги 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.

7.6. 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».

Воздух с объемным расходом 2—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации 1-метилгептилового эфира флуроксипира на уровне предела обнаружения (0,1 $мг/м^3$) необходимо отобрать 2 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °С – 30 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 в воздухе населенных мест».

Воздух с объемным расходом 5 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных бумажного фильтра «синяя лента» и фильтра из пенополиуретана (ППУ), помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации 1-метилгептилового эфира флуроксипира на уровне предела обнаружения (0,006 $мг/м^3$) необходимо отобрать 10 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °С – 30 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 – 30 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему), помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями 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 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 10 $см^3$ смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему), тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1

10.2. Атмосферный воздух

Экспонированные фильтры (бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из ППУ) переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему), помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями смеси объемом 15 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при темпера-

туре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 3 см^3 смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему), тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1.

10.3. 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 круглодонной 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 смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика (mV · с) действующего вещества, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию 1-метилгептилового эфира флуроксипира в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,2 мкг/см^3, разбавляют смесью гексан–ацетон (9 : 1, по объему), не более чем в 50 раз.

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздушная среда

Концентрацию 1-метилгептилового эфира флуроксипира в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C\frac{W}{V_t}, \text{ где}$$

C – концентрация 1-метилгептилового эфира флуроксипира 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; 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 $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

11.2. Смывы с кожных покровов

Концентрацию 1-метилгептилового эфира флуроксипира в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация 1-метилгептилового эфира флуроксипира 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, характеристика погрешности δ, % (таблица), $P = 0{,}95$ 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;

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

δ – граница относительной погрешности методики (характеристика погрешности по диапазону концентраций, таблица), %.

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 1-метилгептилового эфира флуроксипира в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха – менее 0,006 мг/м^3; смыва – менее 0,04 мкг/смыв» *

** – 0,1 мг/м^3; 0,006 мг/м^3; 0,04 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 2 дм^3 воздуха рабочей зоны; 10 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, $\pm \delta$, %, $P = 0,95$	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, 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 мг/м^3	16	$0,13 \cdot \overline{X}$	$0,04 \cdot \overline{X}$	$0,11 \cdot \overline{X}$	$0,15 \cdot \overline{X}$
Атмосферный воздух	0,006—0,06 мг/м^3	18	$0,15 \cdot \overline{X}$	$0,04 \cdot \overline{X}$	$0,11 \cdot \overline{X}$	$0,15 \cdot \overline{X}$
Смывы с кожных покровов	0,04—0,4 мкг/смыв	16	$0,13 \cdot \overline{X}$	$0,03 \cdot \overline{X}$	$0,08 \cdot \overline{X}$	$0,11 \cdot \overline{X}$

$\overline{X}$ – 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 атмосферного воздуха. Объем отобранной для контроля процедуры выполнения анализа пробы воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. Экстракт с фильтров 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:

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

$K = 0{,}84 \cdot 0{,}16 \cdot \overline{X}$ – воздух рабочей зоны;

$K = 0{,}84 \cdot 0{,}18 \cdot \overline{X}$ – атмосферный воздух;

$K = 0{,}84 \cdot 0{,}16 \cdot \overline{X}$ – 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):

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

$R = 0{,}15 \cdot \overline{X}$ – воздух рабочей зоны,

$R = 0{,}15 \cdot \overline{X}$ – атмосферный воздух,

$R = 0{,}11 \cdot \overline{X}$ – смывы с кожи, где

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы), мг/м^3, мкг/смыв;

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

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

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

14. Разработчики

Юдина Т. В., Горячева Л. В. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru