

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций химических
соединений в воздухе рабочей зоны и
смывах с кожных покровов операторов**

Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.3121—13; 4.1.3123—4.1.3125—13

Издание официальное

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций химических
соединений в воздухе рабочей зоны и смывах с
кожных покровов операторов**

**Сборник методических указаний
по методам контроля
МУК 4.1.3121—13; 4.1.3123—4.1.3125—13**

ББК 51.21
ИЗ7

ИЗ7 **Измерение концентраций химических соединений в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов: Сборник методических указаний по методам контроля.**—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014.—72 с.

ISBN 978—5—7508—1332—2

ББК 51.21

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

Подписано в печать 21.11.14

Формат 60x88/16

Тираж 200 экз.

Печ. л. 4,5
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, 2014
© Федеральный центр гигиены и
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

**Методические указания
МУК 4.1.3124—13**

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 Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 29 октября 2013 г. № 3).

3. Утверждены врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации А. Ю. Поповой 6 ноября 2013 г.

4. Введены впервые.

УТВЕРЖДАЮ

Врио руководителя Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главного государственного санитарного
врача Российской Федерации

А. Ю. Попова

6 ноября 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3124—13

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0163.29.04.13
от 29.04.13.

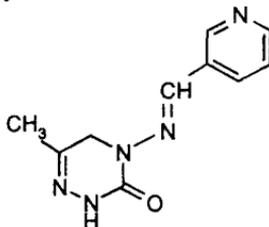
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации пиметрозина в диапазонах 0,1—1,0 мг/м³ и 0,2—2,0 мкг/смыв соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: пиметрозин.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 6-метил-4-[(E)-(пиридин-3-илметил)амино]-4,5-дигидро-2Н-[1,2,4]-триазин-3-он.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: C₁₀H₁₁N₅O.

Молекулярная масса: 217,2.

Бесцветный кристаллический порошок без запаха. Температура плавления 217 °С. Давление паров $4,2 \cdot 10^{-3}$ мПа (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях (при 25 °С, мг/дм³): в гексане < 1, этаноле – 2 400, ацетоне – 94, дихлорметане – 1 200, этилацетате – 1 200. Растворимость в воде при 25 °С – 320 мг/дм³ (рН 5), 270 мг/дм³ (рН 7; 9). Коэффициент распределения в системе н-октанол–вода $K_{OW} \log P = -0,18$.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD₅₀) для крыс 5 820 мг/кг, (LD₅₀); острая дермальная токсичность (LD₅₀) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC₅₀) для крыс > 1,8 мг/дм³ (4 ч).

Область применения

Пиметрозин – инсектицид системного действия класса пиридинов, рекомендуемый для борьбы против сосущих и листогрызущих вредителей на злаковых культурах.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в таблице для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м ³ , мкг/смыв	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm \delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_p , мг/м ³ , мкг/смыв	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_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	20	$0,025 \cdot \bar{X}$	$0,035 \cdot \bar{X}$	$0,07 \cdot \bar{X}$	$0,10 \cdot \bar{X}$
Смывы с кожных покровов	0,2—2,0 мкг/смыв	19	$0,038 \cdot \bar{X}$	$0,053 \cdot \bar{X}$	$0,11 \cdot \bar{X}$	$0,15 \cdot \bar{X}$
\bar{X} – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м ³ , мкг/смыв)						

2. Метод измерений

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

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на бумажных фильтрах высокой плотности, экстракцию проводят этанолом. Смыть с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы — 2 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров — 92,2 %, с поверхности кожи — 87,4 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с быстросканирующим ультрафиолетовым детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности $\pm 0,2$ мг	ГОСТ Р 53228—08
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
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 см ³	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазоном расхода 0,2—1,0 дм ³ /мин и 1,0—5,0 дм ³ /мин	
Термометр лабораторный шкальный ТП-11, 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

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

3.2. Реактивы

Пимстрозин, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,5 %	
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, 85 %	ГОСТ 6552—80
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Спирт этиловый (этанол) ректифицированный	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	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 9398-005-0576-9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 150 см ³	ГОСТ 9737—93
Линейка измерительная	ГОСТ 427—75
Мембраны микропористые капроновые, размер пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющей	ГОСТ 21241—89
Пробирки градуированные с пришлифованной пробкой	ГОСТ 1770—74

Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30

Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар

Стаканы химические с носиком вместимостью 150 см³

ГОСТ 25336—82

Стекловата

Стекланные емкости вместимостью 100 см³ с герметичной металлической крышкой

Стекланные палочки

Установка для перегонки растворителей

Фильтродержатель

Холодильник обратный

Хроматографическая колонка стальная, длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм

Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 мм³

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на 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), установленные 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 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 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. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм³ ацетонитрила 20 г пентоксида фосфора) не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм³ ацетонитрила 10 г карбоната калия).

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.2.1. *Приготовление раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 0,05 % (0,05 %-й раствор).* В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 500 см³ бидистиллированной или деионизованной воды, вносят 0,5 см³ ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.2. *Приготовление подвижной фазы.* В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 100 см³ ацетонитрида, добавляют 900 см³ 0,05 %-го раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют через мембранный фильтр, дегазируют.

Подвижную фазу хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 14 дней.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

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

7.4. Подготовка градуировочных растворов

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

Раствор хранят в морозильной камере при температуре $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 месяцев.

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

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

Раствор № 1 хранят в морозильной камере при температуре $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 месяцев.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найденно», а также контроле качества результатов методом «добавок».

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

Рабочие растворы готовят непосредственно перед применением.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика пиметрозина от концентрации вещества в растворе, устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных ниже. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Уста-

навливают площади пиков пиметрозина, на основании которых строят градуировочную зависимость.

Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

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

Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами C18, зернением 5 мкм.

Рабочая длина волны: 300 нм.

Температура колонки: 25 °С.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,05 %-я ортофосфорная кислота (65 : 35, по объему).

Скорость потока элюента: 0,4 см³/мин.

Объем вводимой пробы: 20 мм³.

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

7.7. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра высокой плотности должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетонитрилом порциями 25—30 см³, 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 % (5 %-й раствор)

Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, 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 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 дм³/мин аспирируют через фильтр высокой плотности, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации пиметрозина на уровне предела обнаружения (0,1 мг/м³) необходимо отобрать 5 дм³ воздуха.

Срок хранения экспонированных проб воздуха, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике (при 4 °С) не более 5 суток.

Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при температуре –18 °С.

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 участки кожи, обрабатывают их для удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 см²). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 см³ в стеклянную емкость с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения экспонированных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в холодильнике (при 4 °С) не более 15 дней.

Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при температуре –18 °С.

9. Выполнение измерений

9.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см³, заливают 10 см³ этанола, помещают на встряхиватель на 20 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают но-

выми порциями этанола объемом 10 см³, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодошную 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 см³ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2), тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

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 см³, 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 см³ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/см³, 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/м³, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_i, \text{ где}$$

C – концентрация пиметрозина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см³;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³;

V_i – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм³:

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

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, дм³/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/см³;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см³.

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 \bar{X} в мг/м³ или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см²), характеристика погрешности δ , % (табл. 2), $P = 0,95$ или

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

\bar{X} – среднее арифметическое результатов определений, мг/м³ (мкг/смыв);

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м³ (мкг/смыв):

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности 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 пиметрозина в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м³; в пробе смыва – менее 0,2 мкг/смыв»**.

* – 0,1 мг/м³; 0,2 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)—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 пиметрозина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 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 пиметрозина в пробе при контрольном измерении, мкг/см³;

C – известная концентрация градуировочного раствора пиметрозина, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см³;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % ($B = 10\%$ при $P = 0,95$).

Если величина расхождения (A) превышает 10,0 %, 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 пиметрозина, 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, 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_0 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_0 должна удовлетворять условию:

$$C_0 \geq \Delta_{a,\bar{x}} + \Delta_{a,\bar{x}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{a,\bar{x}}$ ($\pm \Delta_{a,\bar{x}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой), мг/м³, мкг/смыв.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_n = \pm 0,84 \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации, где

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м³, мкг/смыв:

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), %.

Контроль проводят путем сравнения результата контрольной процедуры K_c с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_c рассчитывают по формуле:

$$K_c = \bar{X}' - \bar{X} - C_0, \text{ где}$$

\bar{X}' , \bar{X} , C_0 – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрации добавки, соответственно (мг/м³, мкг/смыв).

Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{x}, \bar{x}'}^2 + \Delta_{\bar{x}, \bar{x}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контрольной процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (1)$$

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):

$$|X_1 - X_2| \leq R, \text{ где} \quad (2)$$

R – предел воспроизводимости (таблица), мг/м³, мкг/смыв.

$R = 0,10 \cdot \bar{X}$ (воздух рабочей зоны);

$R = 0,15 \cdot \bar{X}$ (смывы с кожи).

$\bar{X} = \frac{1}{2} (X_1 + X_2)$, где X_1 , X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м³, 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.

МУК 4.1.3121—13; 4.1.3123—4.1.3125—13

Содержание

Измерение концентраций оксамила в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3121—13	3
Измерение концентраций додина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.3123—13	21
Измерение концентраций пиметрозина в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3124—13	39
Измерение концентраций спиротетрамата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3125—13	55