

Утверждаю
Руководитель Федеральной
службы по надзору в сфере
защиты прав потребителей
и благополучия человека,
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации
Г.Г.ОНИЩЕНКО
16 ноября 2010 года

Дата введения:
16 декабря 2010 года

МУК 4.1.2758-10. 4.1. Методы контроля. Химические факторы. Измерение концентраций клодинафоп-пропаргила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания

1. Методические указания разработаны ФГУН "Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора".
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 14.10.2010 N 2).
3. Введены впервые.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации клодинафоп-пропаргила в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населенных мест и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,1 - 1,0; 0,00016 - 0,0016 мг/куб. м и 0,2 - 2,0 мкг/смыв, соответственно.

Проп-2-инил-(R)-2-[4-(5-хлор-3-фторпиридин-2-илокси)фенокси]пропионат (IUPAC).

C H ClFNO .

17 13 4

Мол. масса 349,8.

Бесцветные кристаллы. Температура плавления 59,5 °С. Давление паров
-3

3,9 x 10⁻³ мПа (при 25 °С). Плотность - 1,37 (20 °С). Коэффициент
распределения н-октанол-вода K_{OW} logP = 3,9 (25 °С). Растворимость

в воде 4,0 мг/куб. дм (25 °С). Растворимость в органических растворителях
(г/куб. дм, 25 °С): этанол - 97, ацетон - 880, толуол - 690, н-гексан -
0,0086, н-октанол - 25. Относительно стабилен в кислой среде при
температуре 50 °С, быстро гидролизуеться в щелочной среде: при 25 °С DT -
50

64° ч (рН 7), 2,2° ч (рН 9).

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны - аэрозоль, в атмосферном
воздухе - пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD₅₀) для крыс - 1829 мг/кг, для мышей
50

> 2000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD₅₀) для крыс - > 2000 мг/кг;
50

острая ингаляционная токсичность (LC₅₀) для крыс - 2,325 мг/куб. дм
50

воздуха (4 ч).

Область применения

Клодинафоп-пропаргил - послевсходовый гербицид для борьбы с овсягом и другими однолетними злаковыми сорняками на посевах яровой и озимой пшеницы.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны - 0,6 мг/куб. м.

ОБУВ в атмосферном воздухе - 0,002 мг/куб. м.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций клодинафоп-пропаргила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электрозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование клодинафоп-пропаргила 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 (воздушная среда) и 0,1 нг (смывы с кожи). Средняя полнота извлечения с фильтров "синяя лента" - 98,58%, с пробоотборной системы (фильтр "синяя лента" и фильтр из ППУ) - 95,32%, поверхности кожи - 96,64%.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф "Кристалл-2000М",
снабженный электрозахватным детектором
с пределом детектирования по линдану
-14

3,5 x 10 г/с, предназначенный
для работы с капиллярной колонкой
Весы аналитические ВЛА-200

Номер Госреестра 14516-08
ГОСТ 24104-2001

Меры массы

ГОСТ 7328-2001

Микрошприц типа SGE-Cromatek,
емкостью 10 куб. мм

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 емкостью 100 куб. см

ГОСТ 1770-74

Пипетки градуированные 2-го класса точности

емкостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 куб. см

ГОСТ 29227-91

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Клодинафоп-пропаргил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,9%, относительная погрешность аттестованного значения +/- 0,3% (CAS N 105512-06-9, фирма "Syngenta")	
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999%) в баллонах	ТУ 6-21-39-96
Ацетон, ос.ч.	ГОСТ 2603-79
Калий марганцовокислый (перманганат калия), х.ч.	ГОСТ 20490-75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), х.ч., прокаленный	ГОСТ 4221-76
Кальций хлористый (хлорид), х.ч.	ГОСТ 450-77
Натрий двууглекислый (углекислый кислый, бикарбонат), х.ч., 5%-ный водный раствор	ГОСТ 4201-79
Натрий углекислый (карбонат), х.ч., 5%-ный водный раствор	ГОСТ 83-79
Спирт этиловый (этанол) ректифицированный	ГОСТ Р 51652-2000 или ГОСТ 18300-87
Этилацетат (этиловый эфир уксусной кислоты)	ГОСТ 22300-76

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 куб. см	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 куб. см	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 DV-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 не 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/кв. см), 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. Этилацетат

Этилацетат промывают равным объемом 5%-ного раствора двууглекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор клодинафоп-пропаргила для градуировки (концентрация 100 мкг/куб. см). В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 0,01 г клодинафоп-пропаргила, растворяют в 50 - 60 куб. см ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

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

7.2.2. Раствор N 1 клодинафоп-пропаргила для градуировки (концентрация 10,0 мкг/куб. см). В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 10 куб. см исходного раствора с концентрацией 100 мкг/куб. см (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор N 1 с концентрацией клодинафоп-пропаргила 10,0 мкг/куб. см.

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

7.2.3. Раствор N 2 клодинафоп-пропаргила для градуировки и внесения (концентрация 2,0 мкг/куб. см). В мерную колбу вместимостью 100 куб. см помещают 2 куб. см исходного раствора с концентрацией 100 мкг/куб. см (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор N 2 с концентрацией клодинафоп-пропаргила 2,0 мкг/куб. см.

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

7.2.4. Рабочие растворы N 3 - 6 клодинафоп-пропаргила для градуировки (концентрация 0,1 - 1,0 мкг/куб. см). В 4 мерные колбы вместимостью 100 куб. см помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 куб. см раствора для внесения N 1 с концентрацией 10,0 мкг/куб. см (п. 7.2.2), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы N 3 - 6 с концентрацией клодинафоп-пропаргила 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/куб. см.

Растворы N 3 - 6 хранят в морозильной камере при температуре -18 °С в течение 30-ти дней.

7.2.5. Рабочие растворы N 7 - 10 клодинафоп-пропаргила для градуировки (концентрация 0,02 - 0,2 мкг/куб. см). В 4 мерные колбы вместимостью 100 куб. см помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 куб. см раствора N 2 с концентрацией 2,0 мкг/куб. см (п. 7.2.3), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы N 7 - 10 с концентрацией клодинафоп-пропаргила 0,02; 0,04; 0,1 и 0,2 мкг/куб. см.

Растворы N 7 - 10 хранят в морозильной камере при температуре -18 °С в течение 30-ти дней.

7.3. Установление градуировочных характеристик

Градуировочные характеристики (градуировочная характеристика N 1 - для воздушной среды и градуировочная характеристика N 2 - для смывов с кожи), выражающие зависимость площади пика (мВ х с) от концентрации клодинафоп-пропаргила в растворе (мкг/куб. см), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки: N 3 - 6 (для воздушной среды) и N 7 - 10 (для смывов с кожи).

В испаритель хроматографа вводят по 1 куб. мм каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1.

Осуществляют не менее 5-ти параллельных измерений. Устанавливают площади пиков (мВ x с), на основании которых строят градуировочные зависимости. Градуировочные графики проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 11% от данных, заложенных в градуировочные характеристики, их строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф, снабженный электрозахватным детектором

Колонка капиллярная VF-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 320 °С,
испарителя: 280 °С .

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура - 130 °С, выдержка 1 мин., нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 5 мин.

Скорость газа 1 (азот): давление 70 кПа, 33,12 куб. см/с, поток 1,625 куб. см/мин.

Газ 2 (азот): деление потока 1:3,6; сброс 5,85 куб. см/мин.

Хроматографируемый объем: 1 куб. мм.

Ориентировочное время выхода клодинафоп-пропаргила: ~ 16 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0,02 - 0,2 нг (воздушная среда),
0,1 - 1,0 нг (смывы с кожи) .

7.4. 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 куб. см, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.5. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 x 10 см, затем их последовательно обрабатывают 5%-ным 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 куб. дм/мин. аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации клодинафоп-пропаргила на уровне предела обнаружения (0,1 мг/куб. м) необходимо отобрать 2 куб. дм воздуха, на уровне 0,5 ОБУВ воздуха рабочей зоны (0,3 мг/куб. м) - 0,7 куб. дм 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 куб. дм/мин. аспирируют через пробоотборную систему, состоящую из последовательно соединенных бумажного фильтра "синяя лента" и фильтра из пенополиуретана (ППУ), помещенных в фильтродержатель.

Для измерения концентрации клодинафоп-пропаргила на уровне предела обнаружения (0,0016 мг/куб. м) необходимо отобрать 50 куб. дм 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 кв. см). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 куб. см 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 куб. см, заливают 10 куб. см ацетона, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 куб. см, 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 куб. см этилацетата, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

10.2. Атмосферный воздух

Экспонированные фильтры (бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из ППУ) переносят в химический стакан вместимостью 150 куб. см, заливают 20 куб. см ацетона, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 15 куб. см, 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 4 куб. см этилацетата, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

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 куб. см, 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 куб. см этилацетата и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика (mV x c) действующего вещества, с помощью градуировочной характеристики (N 1 - воздушная среда, N 2 - смывы с кожи) определяют концентрацию клодинафоп-пропаргила в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,2 (воздушная среда) и 1,0 мкг/куб. см (смывы с кожи), разбавляют этилацетатом (не более чем в 50 раз).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздушная среда

Концентрацию клодинафоп-пропаргила в пробе воздуха (X), мг/куб. м, рассчитывают по формуле:

$$X = C \times W / V ,$$

t

где:

C - концентрация клодинафоп-пропаргила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику N 1 в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/куб. см;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, куб. см;

V - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к t

стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С) или нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), куб. дм.

$$V = R \times P \times ut / (273 + T),$$

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, куб. дм/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):

$$\frac{2 \times |X_1 - X_2| \times 100}{(X_1 + X_2)} \leq r, \quad (1)$$

где:
 X₁, X₂ - результаты параллельных определений, мг/куб. м;
 r - значение предела повторяемости (табл.), при этом r = 2,8 x сигма .

11.2. Смывы с кожных покровов

Концентрацию клодинафоп-пропаргила в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \times W,$$

где:

C - концентрация клодинафоп-пропаргила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочной характеристике N₂ в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/куб. см;

W - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, куб. см.

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 \bar{X} в мг/куб. м, характеристика погрешности дельта, % (табл.), $P = 0,95$ или

$(\bar{X} \pm \text{ДЕЛЬТА})$ мг/куб. м при вероятности $P = 0,95$,

где:

\bar{X} - среднее арифметическое результатов определений, признанных приемлемыми, мг/куб. м;

ДЕЛЬТА - граница абсолютной погрешности, мг/куб. м, мкг/смыв;

$$\text{ДЕЛЬТА} = \frac{\text{дельта} \times \bar{X}}{100},$$

где дельта - граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном 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 клодинафоп-пропаргила в пробе воздуха рабочей зоны - менее 0,1 мг/куб. м; в пробе атмосферного воздуха - менее 0,0016 мг/куб. м; смыва - менее 0,2 мкг/смыв" <*>.

<*> 0,1 мг/куб. м; 0,0016 мг/куб. м; 0,2 мкг/смыв - пределы обнаружения при отборе 2 куб. дм воздуха рабочей зоны; 50 куб. дм атмосферного воздуха; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 кв. см), 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".

ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ, НОРМАТИВОВ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ, ПОВТОРЯЕМОСТИ, ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/куб. м, мкг/смыв	Характеристика погрешности, +/- дельта, %, P = 0,95	Норматив оперативного контроля точности, мг/куб. м, мкг/смыв (P = 0,95, m = 2)	Стандартное отклонение повторности, мг/куб. м, мкг/смыв	Предел повторности, мг/куб. м, мкг/смыв	Предел воспроизводимости, R, мг/куб. м, мкг/смыв (P = 0,95, m = 2)
Воздух рабочей зоны	0,1 - 1,0 мг/куб. м	13	0,21 x X	0,02 x X	0,06 x X	0,07 x X
Атмосферный	0,0016 - 0,016 мг/куб. м	15	0,21 x \bar{X}	0,02 x \bar{X}	0,06 x \bar{X}	0,07 x \bar{X}
Смывы с кожных зон	0,2 - 2,0 мкг/смыв	10	0,10 x X	0,01 x X	0,03 x X	0,04 x X

X - массовая концентрация анализируемого компонента в пробе,

\bar{X} - среднее значение (мг/куб. м, 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 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:

$$|X' - X - \bar{X}| \leq K, \quad (2)$$

д

где:

$K = 0,21 \times \bar{X}$ - воздушная среда;

$K = 0,10 \times X$ - смывы с кожи;

$$\bar{X} = 1/2(X + X' - X),$$

д

X, X' - результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой, соответственно (мг/куб. м), мкг/смыв;

X - величина добавки (мг/куб. м), мкг/смыв;

д

K - норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/куб. м, 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 двух разных лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \leq R, \quad (3)$$

где:

$R = 0,07 \times X$ - воздушная среда;

$R = 0,04 \times X$ - смывы с кожи;

$$\bar{X} = 1/2(X_1 + X_2),$$

где:

X_1, X_2 - результаты измерений в двух разных лабораториях (мг/куб. м, мкг/смыв);

R - предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/куб. м, 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

ФГУН "Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора".