Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пропаквизафопа в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3508—17

Издание официальное

Москва • 2018

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пропаквизафопа в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3508—17

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций пропаквизафопа в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—16 с.

ISBN 978–5–7508–1660–6

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Н. Е. Федорова, М. В. Ларькина, О. Е. Егорченкова, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24 ноября 2017 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 18.12.18

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 100 экз. Заказ 67

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
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
29 декабря 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пропаквизафопа в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3508—17

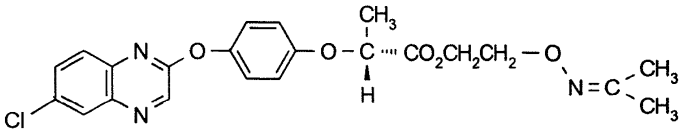
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации пропаквизафопа в диапазоне 0,0002—0,002 мг/м^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Пропаквизафоп

(*R*)-2-[4-(6-хлорхиноксалин-2-илокси)фенокси] пропионовой кислоты 2-изопропилиден-аминооксиэтиловый эфир (ИЮПАК).

Структурная формула:



$C_{22}H_{22}ClN_3O_5$

Молекулярная масса: 443,9.

Кристаллическое вещество. Температура плавления: 62,5 °С. Давление паров при 25 °С: 4,4 × 10^{-7} МПа. Удельная плотность (г/см^3): 1,3. Растворимость (20 °С): в воде 0,63 г/дм^3, в ацетоне 760 г/дм^3, толуоле 630 г/дм^3, н-гексане 37 г/дм^3, н-октаноле 16 г/дм^3.

Область применения препарата. Пропаквизафоп – гербицид химического класса арилоксифеноксипропионовой кислоты, эффективный против широкого спектра злаковых сорняков в посевах свеклы, льна, хлопчатника.

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 табл. 1 и 2 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры. Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Характеристика погрешности, $\pm \delta$, %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, мг/м^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, мг/м^3	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, мг/м^3	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, мг/м^3 ($P = 0,95$)
Атмосферный воздух	20	$0,035 \cdot \bar{X}$ *	$0,049 \cdot \bar{X}$	$0,10 \cdot \bar{X}$	$0,14 \cdot \bar{X}$
* $\bar{X}$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м^3)					

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$)

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/м^3	диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, ±, %
Атмосферный воздух	0,0002	0,0002–0,002	92,7	4,3	2,3

2. Метод измерений

Измерения концентраций пропаквизафопа выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) или масс-селективным детектором (МСД).

Концентрирование пропаквизафопа из воздушной среды осуществляют на фильтры высокой плотности, экстракцию из фильтров проводят ацетоном. Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,0005 нг.

Средняя полнота извлечения – 92,7 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 700—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности 1 ± 2,5 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,0001 мг	ГОСТ Р 53228—08
Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Газовый хроматограф с масс-селективным детектором (источник ионизации – электронный удар), предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Колбы мерные 2-100-2, 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 и 10,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное с диапазонами расхода 0,2—1,0 и 2,0—20,0 $дм^3$/мин и пределом допустимой погрешности ± 5 %	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ II, цена деления 1 °С, пределы измерения –35… 55 °С	ТУ 25-2021.003—88

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Пропаквизафоп, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,1 %	
Азот осч 99,999 %, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
н-Гексан, хч	ТУ 2631-003-0580799—98
Гелий газообразный вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Вода для лабораторного анализа (деионизованная или бидистиллированная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Кислота соляная (хлороводородная), хч	ГОСТ 3118—77
Натрий углекислый (карбонат), хч	ГОСТ 83—79
Пентафторбензилбромид с содержанием основного вещества 99 %	
Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч	ГОСТ 22300—76
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей дополнительной очистки растворителей.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания или орбитальный шейкер, диапазон регулировки оборотов 50—200 об./мин, орбита до 10 мм	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	ТУ 4622603—75
Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронка делительная	ГОСТ 9737—93
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 9737—93

Колбы конические плоскодонные вместимостью 100 и 250 см^3 КПШ-100, КПШ-250	ГОСТ 10394—72
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Плитка электрическая (или колбонагреватель)	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100 и 150 см^3	ГОСТ 25336—82
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Установка для перегонки растворителей	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	

Примечание. Допускается использование вспомогательных 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 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 ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—15.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением»

(утв. Приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на газовом хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментальное соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

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 органических растворителей (при необходимости), кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов, приготовление растворов для градуировки, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров высокой плотности для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

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 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор)

Для приготовления раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор) в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 8,6 см^3 соляной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление смеси гексан–этилацетат (объемное соотношение 4 : 1)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 80 см^3 гексана и 20 см^3 этилацетата, перемешивают.

7.4. Приготовление 1%-го раствора пентафторбензилбромида в ацетоне

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 г пентафторбензилбромида, растворяют в 10—15 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

7.5. Приготовление 30%-го водного раствора углекислого калия

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 33,3 г пентафторбензилбромида, растворяют в 10—15 см^3 воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.6. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.6.1. Исходный раствор пропаквизафопа для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,01 ± 0,0001) г пропаквизафопа, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 2—6 °С в течение 2 месяцев.

7.6.2. Раствор № 1 пропаквизафопа для градуировки и внесения (концентрация 1,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора вещества с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.6.1), растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре (2—6) °С в течение 1 месяца.

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

7.6.3. Исходный раствор метильного производного пропаквизафопа для градуировки (соответствует концентрации пропаквизафопа 0,1 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 1,0 см^3 раствора пропаквизафопа с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (п. 7.6.2), растворитель отдувают потоком теплого воздуха. К сухому экстракту прибавляют 50 см^3 соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М раствор). Колбу закрывают пробкой и проводят

гидролиз при температуре водяной бани 100 °С в течение 40 мин, после чего смесь охлаждают и экстрагируют 3 раза по 10 $см^3$ смесью гексан–этилацетат (объемное соотношение 4 : 1).

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Далее проводят бензилирование.

Для этого к сухому остатку после упаривания прибавляют 10 $см^3$ ацетона, 3 г безводного сульфата натрия, 0,2 $см^3$ 1%-го ацетонового раствора пентафторбензилбромида и 30 $мм^3$ 30%-го водного раствора углекислого калия. Бензилирование проводят при 70 °С в течение 40 мин, после чего смесь охлаждают.

Получают раствор метильного производного пропаквизафопа с концентрацией, соответствующей концентрации пропаквизафопа 0,1 мкг/$см^3$, раствор хранят в холодильнике при температуре 2—6 °С в течение месяца.

Растворы № 2—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.6.4. Растворы № 2—6 метильного производного пропаквизафопа для градуировки (соответствует концентрации пропаквизафопа 0,0005—0,005 мкг/$см^3$). В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 и 5,0 $см^3$ исходного раствора метильного производного пропаквизафопа для градуировки, соответствующего концентрации пропаквизафопа 0,1 мкг/$см^3$, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией пропаквизафопа 0,0005; 0,001; 0,002; 0,004 и 0,005 мкг/$см^3$ соответственно. Рабочие растворы для градуировки хранят в холодильнике при температуре 2—6 °С в течение 14 дней.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пиков пропаквизафопа (мВ · с) от его концентраций в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки № 2—6, приготовленным по п. 7.6.4.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1.1 или 7.7.1.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков производного пропаквизафопа (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.7.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

7.7.1.1. *Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором.*

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: 300 °С.

Температура испарителя: 160 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 120 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 160 °С, выдержка 5 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Скорость газа 1 (азот): 31,813 см/с.

Давление 120 кПа, поток 1,134 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1:5,3; сброс 6,0 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0,0005—0,005 нг.

7.7.1.2. *Хромато-масс-спектрометр с газовым хроматографом (метод подтверждения).*

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполь – 150 °С, источник – 230 °С; переходной камеры – 280 °С.

Температура испарителя: 270 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 8 градусов в минуту до температуры 280 °С.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,0 $см^3$/мин.

Давление: 11,654 *psi.*

Средняя линейная скорость: 37,606 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – селективный ионный мониторинг, отношение масса/заряд: 104, 149 (количественный расчет), 223.

7.8. 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 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.

8. Отбор и хранение проб воздуха

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 5 $дм^3$/мин аспирируют через фильтр высокой плотности.

Для измерения концентрации пропаквизафопа на уровне предела обнаружения (0,0002 мг/$м^3$) необходимо отобрать 25 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 2—6 °С – 14 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру и хранят при температуре не выше –18 °С.

9. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр переносят в колбу вместимостью 100 $см^3$, заливают 20 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 30 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт сушат безводным сульфатом натрия и переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха.

К сухому экстракту прибавляют 50 $см^3$ соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 М раствор). Колбу закрывают пробкой и проводят гидролиз при температуре водяной бани 100 °С в течение 40 мин, после чего смесь охлаждают и экстрагируют 3 раза по 10 $см^3$ смесью гексан–этилацетат (объемное соотношение 4 : 1).

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Далее проводят бензилирование.

Для этого к сухому остатку после упаривания прибавляют 10 $см^3$ ацетона, 3 г безводного сульфата натрия, 0,2 $см^3$ 1%-го ацетонового раствора пентафторбензилбромида и 30 $мм^3$ 30%-го водного раствора углекислого калия. Бензилирование проводят при 70 °С в течение

40 мин, после чего смесь охлаждают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.7.1.1 или 7.7.1.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков производного пропаквизафопа, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию производного пропаквизафопа в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор производного пропаквизафопа 0,005 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = \frac{C \cdot W}{V_t}, \text{ где}$$

C – концентрация пропаквизафопа в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с площадью хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3 (10 см^3);

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С), дм^3:

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

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, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

R – коэффициент, равный 0,357 для атмосферного воздуха.

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\bar{X}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % (табл. 1), $P = 0{,}95$ или

$$(\bar{X} \pm \Delta) \text{ мг/м}^3;\ P = 0{,}95, \text{ где}$$

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, мг/м^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3:

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл. 1), %.

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 пропаквизафопа в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0002 мг/м*^{3}*».

* 0,0002 мг/м^3 – предел обнаружения пропаквизафопа при отборе 25 дм^3 атмосферного воздуха.

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.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов градуировочных растворов, содержание пропаквизафопа в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,0005 до 0,005 мкг/см^3.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где}$$

X – концентрация вещества в пробе при контрольном измерении, мкг/см^3;

C – известная концентрация градуировочного раствора вещества, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см^3;

B – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, % (равен 10 %).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для даль-

нейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием вновь приготовленных градуировочных растворов, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.7.

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 атмосферного воздуха. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После экстракции экспонированной пробы экстракт делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (величина добавки $C_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

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

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}(\pm\Delta_{л,\bar{X}'})$ – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/м^3.

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

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3:

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций), % (табл. 1).

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

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

Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\bar{X}'} + \Delta^2_{л,\bar{X}}}$$

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

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \qquad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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 предела воспроизводимости (R):

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

R – предел воспроизводимости (табл. 1), мг/м^3.

$R = 0{,}14 \cdot \bar{X}$.

$\bar{X} = {}^1/_2 (X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м^3.

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.

gost.e-ecolog.ru