Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение алкилфенолов в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2514—09

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение алкилфенолов в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2514—09

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение алкилфенолов в атмосферном воздухе: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. —16 с.

1. Разработаны ГУ НИИ безопасности жизнедеятельности Республики Башкортостан, г. Уфа (д. х. н. Ф. Ф. Хизбуллиным, к. х. н. Н. В. Кузьминой, Л. В. Сучковой, Е. А. Фазыловой, Ю. А. Карнауховым), ФГУН УфНИИ медицины труда и экологии человека Роспотребнадзора, г. Уфа (д. м. н. Р. А. Сулеймановым, Т. К. Валеевым, Ф. С. Фархутдиновой), ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва (д. б. н., профессором А. Г. Малышевой, к. х. н. Н. Ю. Козловой).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 1 от 24 марта 2009 г.)

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 20 мая 2009 г.

4. Введены в действие с 1 июня 2009 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 100 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

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, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
2 февраля 2009 г.
Дата введения: 29 апреля 2009 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение алкилфенолов в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2514—09

1. Область применения

1.1. Методические указания по измерению массовых концентраций алкилфенолов газохроматографическим методом в атмосферном воздухе предназначены для лабораторий центров гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, а также могут быть использованы санитарными лабораториями промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды, и другими заинтересованными организациями.

1.2. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля загрязнения атмосферного воздуха в районах производства и применения алкилфенолов.

1.3. Методические указания аттестованы Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии Государственным научным метрологическим центром ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

2. Общие положения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного газохроматографического анализа атмосферного воздуха для определения в нем алкилфенолов агидола-0 (2,6-ди-трет-бутилфенол), агидола-1 (4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол), агидола-2 (2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол), агидола-10 (2,4-ди-трет-бутилфе-

нол), агидола-23 (4,4-метилен-бис-[2,6-ди-трет-бутилфенол]), агидола-21 (2-трет-бутил-4-гексилфенол) при их совместном присутствии в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций 0,1—50,0 мг/м^3. Погрешности измерений соответствуют характеристикам, приведённым в п. 4 настоящим методических указаний.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений», ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002, ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002, ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002, ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002, ГОСТ Р ИСО 5725-5—2002, ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 и ГОСТ 17.2.4.02—81.

3. Физико-химические и токсикологические свойства, гигиенические нормативы

Физико-химические свойства алкилфенолов представлены в табл. 1

Таблица 1

Физико-химические свойства алкилфенолов

Вещество	Формула	Мол. масса	Т.пл., °С	Физическое состояние, цвет, запах
Агидол-0 2,6-бис(1,1-диметилэтил)-фенол или 2,6-ди-трет-бутилфенол	$C_{14}H_{22}O$	206,33	253	Кристаллический порошок от белого до темно-желтого цвета
Агидол-1 2,6-ди(диметилэтил)-4-метилфенол или 4-метил-2,6-ди-трет-бутил фенол)	$C_{15}H_{24}O$	220,36	265	Бесцветные кристаллы, практически без запаха
Агидол-2 2,2-метилен-бис(6-ди(1,1-диметилэтил)-4-метилфенол или 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)	$C_{23}H_{32}O_2$	340,15	–	Порошок белого или кремового цвета, практически без запаха
Агидол-10 2,4-бис(диметилэтил)-фенол или 2,4-ди-трет-бутилфенол	$C_{14}H_{22}O$	206,33	265	Кристаллический порошок от светлого до темно-желтого цвета со слабым запахом
Агидол-21 1-трет-бутил-4-гексилфенол	$C_{16}H_{26}O$	234,4	–	Вязкая медообразная жидкость
Агидол-23 4,4-2,2-метилен-бис(2,6-ди(1,1-диметилэтил)-фенол или 4,4-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол	$C_{29}H_{44}O_2$	424,66	–	Кристаллический порошок от кремового до желтого цвета, практически без запаха

Агидол-0 и **Агидол-10** оказывают общетоксическое действие, раздражают кожу, слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Проникают через неповрежденную кожу. **Агидол-1** при постоянном воздействии вызывает нарушение функции центральной нервной системы, печени, почек. Предельно допустимая максимально разовая ($ПДК_{м.р.}$) и среднесуточная ($ПДК_{с.с.}$) концентрации в атмосферном воздухе населённых мест составляют 2,0 и 0,6 мг/м^3 соответственно (ГН 2.1.6.1338—03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» с дополнениями и изменениями).

Агидол-2 и **Агидол-23** при постоянном воздействии вызывают нарушение функции центральной нервной системы, печени, почек. $ПДК_{м.р.}$ и $ПДК_{с.с.}$ составляют 8,0 и 4,0 мг/м^3 соответственно (ГН 2.1.6.1338—03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» с дополнениями и изменениями).

Агидол-21 оказывает раздражающее действие, при попадании на кожу вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. $ПДК_{м.р.}$ и $ПДК_{с.с.}$ составляют 1,5 и 0,3 мг/м^3 соответственно (ГН 2.1.6.1338—03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест» с дополнениями и изменениями).

4. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

Значения характеристик погрешности и её составляющие представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения характеристик погрешности и её составляющие

№	Наименование метрологической характеристики МВИ	Единица измерения	Значение характеристик погрешности
1	2	3	4
1	Диапазон измерений концентраций алкилфенолов	мг/м^3	0,1—50
2	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r	%	9
3	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta_c$	%	17

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
4	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta$	%	25
5	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R	%	12
6	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения для двух результатов параллельных определений), r	%	25
7	Предел воспроизводимости, R	%	34

5. Метод измерения

Измерение концентраций алкилфенолов основано на улавливании их из атмосферного воздуха в поглотительный прибор с толуолом, внесении в поглотительный раствор раствора пара-бромфенола, используемого в качестве внутреннего стандарта, концентрировании на роторном испарителе, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке и количественном определении с использованием градуировочных растворов.

Определению не мешают фенол и моноалкилфенолы.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

6.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, включающий:
- пламенно-ионизационный детектор (ПИД);
- капиллярную хроматографическую колонку 30 м × 0,32 мм с неподвижной неполярной фазой типа SE-30 (DB-1, HP-1 и др.)

Весы лабораторные равноплечные ВЛР-200 второго класса точности — ГОСТ 24104—2001
Меры массы (1 мг—100 г) — ГОСТ 7328—2001
Пипетки градуированные 2-2-2-5 — ГОСТ 29227—91
Пипетки градуированные 2-2-2-1 — ГОСТ 29227—91
Пипетки градуированные 2-2-2-2 — ГОСТ 29227—91
Пипетки градуированные 2-2-2-10 — ГОСТ 29227—91

Колбы мерные 2-25-2	ГОСТ 1770—74
Колба О-50	ГОСТ 25336—82
Микрошприц типа Hamilton, вместимостью 10 мм^3 с ценой деления 0,1 мм^3	
Микрошприц типа Hamilton, вместимостью 100 мм^3 с ценой деления 1 мм^3	
Барометр-анероид	ГОСТ 6359—75
Термометры лабораторные	ГОСТ 29224—91
Электроаспиратор для отбора проб воздуха, модель 822	ТУ 64-1-862—82

6.2. Вспомогательные устройства

Испаритель ротационный	ТУ 25-11-73.102
Холодильник ХШ-1-300	ГОСТ 25336—82
Каплеуловитель КП ХС	ГОСТ 25336—82
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-909—80
Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Поглотитель с пористой пластинкой №2	
Трубка медицинская силиконовая	ТУ 9436-152-00149535—97
Резиновая трубка для аспиратора	
Зажим винтовой	

6.3. Материалы

Азот газообразный в баллоне, осч (особо чистое вещество)	ГОСТ 9293—74
или Гелий газообразный (сжатый)	ТУ 0271-135-31323949—2005
Водород газообразный в баллоне марки А	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый в баллоне	
Заглушки из фторопласта или силиконовый шланг со стеклянными пробками	
Насадка для экстрагирования НЭТ-500	ТСГОСТ 25336-82

6.4. Реактивы

Толуол осч (особо чистое вещество)	ГОСТ 5789—78
2,6-ди-трет-бутилфенол (**Агидол-0**)	ТУ 38.103378—86 с изм. № 1—4
4-метил-2,6-дитрет-бутилфенол (**Агидол-1**)	ТУ 38.5901237—90 с изм. № 1—5
2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (**Агидол-2**)	ТУ 2492-433-05742686—98 с изм. № 1
2,4-ди-трет-бутилфенол (**Агидол-10**)	ТУ 2425-428-05742686—98 с изм. № 1, 2

2-трет-бутил-4-гексилфенол (**Агидол-21**)	ТУ 2425-452-05742686—2003
4,4-метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол) (**Агидол-23**)	ТУ 2425-436-05742686—2001
Пара-бромфенол	ТУ 6-09-07-991—77
Бихромат калия, чда (чистое для анализа)	ГОСТ 4220—75
Кислота серная, хч (химически чистое)	ГОСТ 4204—77
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже приведенных выше.

7. Требования безопасности

7.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88, ГОСТ 12.1.007—76, ГОСТ 12.1.004—91, ГОСТ 12.4.009—90.

7.2. При выполнении измерений концентраций веществ с использованием газового хроматографа и электроаспиратора следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

7.3. Все работы с алкилфенолами следует проводить в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией, избегая их попадания на кожу и в органы дыхания. 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».

8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы контроля при проведении процедуры контроля погрешности анализа.

9. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

9.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

9.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

10. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

- подготовка хроматографической колонки,
- подготовка стеклянной посуды,
- приготовление растворов для градуировки,
- установление градуировочной характеристики,
- отбор проб.

10.1. Подготовка хроматографической колонки

Установку, включение и подготовку хроматографа к работе выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

Капиллярную хроматографическую колонку 30 м × 0,32 мм с неподвижной неполярной фазой типа SE-30 подсоединяют к испарителю хроматографа и нагревают термостат в течение 4-х часов, постепенно повышая температуру с 65 до 300 °С. После чего охлаждают термостат, подсоединяют выходной конец колонки к пламенно-ионизационному детектору и проверяют нулевую линию. При отсутствии флуктуаций приступают к работе.

10.2. Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду тщательно моют хромовой смесью (50 г двухромовокислого калия растворяют в 1 $дм^3$ концентрированной серной кислоты), промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

10.3. Приготовление градуировочных растворов

Основной раствор алкилфенола (с = 800 мг/$дм^3$). Навеску массой 0,0200 г индивидуального алкилфенола взвешивают в бюксе на аналитических весах с точностью до четвёртого знака. В бюкс добавляют небольшое количество толуола, растворяют алкилфенол, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, добавляют толуол до метки и перемешивают. Срок хранения раствора 1 месяц в холодильнике.

Основной раствор пара-бромфенола (с = 800 мг/$дм^3$) Навеску массой 0,0200 г пара-бромфенола взвешивают в бюксе на аналитических весах с точностью до четвёртого знака. В бюкс добавляют небольшое количество толуола, растворяют пара-бромфенол, количественно пере-

носят его в мерную колбу вместимостью 25 см^3, добавляют толуол до метки и перемешивают. Срок хранения раствора 1 месяц в холодильнике.

10.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах алкилфенолов и пара-бромфенола. Градуировочная характеристика выражает зависимость площади пика алкилфенола от его концентрации в мкг и строится по 5 сериям градуировочных растворов (табл. 3).

Таблица 3

Растворы алкилфенолов и пара-бромфенола для установления градуировочной характеристики

Градуировочный раствор №	Концентрация градуировочного раствора, мг/дм^3	Раствор для приготовления градуировочного раствора		Содержание алкилфенолов в 1 мм^3 градуировочного раствора, мкг
		концентрация мг/дм^3	объём, см^3	
№ 1	1,92	96	0,5	0,00192
№ 2	9,6	800	0,3	0,0096
№ 3	25,6	800	0,8	0,0256
№ 4	48	800	1,5	0,048
№ 5	96	800	3	0,096

Градуировочный раствор № 5 (с = 96 мг/дм^3). В мерную колбу вместимостью 25 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 5 см^3 вносят 3 см^3 основного раствора алкилфенола, доводят объём до метки толуолом и перемешивают.

Градуировочный раствор № 4 (с = 48 мг/дм^3). В мерную колбу вместимостью 25 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 2 см^3 вносят 1,5 см^3 основного раствора алкилфенола, доводят объём до метки толуолом и перемешивают.

Градуировочный раствор № 3 (с = 25,6 мг/дм^3). В мерную колбу вместимостью 25 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят 0,8 см^3 основного раствора алкилфенола, доводят объём до метки толуолом и перемешивают.

Градуировочный раствор № 2 (с = 9,6 мг/дм^3). В мерную колбу вместимостью 25 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят 0,3 см^3 основного раствора алкилфенола, доводят объём до метки толуолом и перемешивают.

Градуировочный раствор № 1 (с = 1,92 мг/дм^3). В мерную колбу вместимостью 25 см^3 градуированной пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят 0,5 см^3 градуировочного раствора алкилфенола № 5, доводят объём до метки толуолом и перемешивают.

Растворы готовят в день установления градуировочной характеристики.

Для построения градуировочной характеристики при определении массовых концентраций алкилфенолов в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций от 0,1 до 50 мг/м^3 в испаритель хроматографа последовательно микрошприцем вместимостью 10 мм^3 вводят по 1 мм^3 градуировочных растворов № 1, № 2, № 3, № 4, № 5.

Градуировочные растворы внутреннего стандарта – пара-бромфенола (№ 1, № 2, № 3, № 4, № 5) готовят аналогичным образом, используя основной раствор пара-бромфенола (800 мг/дм^3) как показано в табл. 3.

Каждый градуировочный раствор хроматографируют 3—5 раз для исключения случайных результатов и усреднения данных.

Условия проведения газохроматографического анализа:

Температура детектора	– 300 °С,
Начальная температура термостата	– 90 °С,
выдержка при 90 °С в течение	– 1 мин,
далее скорость подъёма температуры	– 8 °С/мин до 160 °С,
выдержка при 160 °С в течение	– 2 мин,
далее скорость подъема температуры	– 30 °С/мин до 300 °С,
выдержка при 300 °С в течение	– 5 мин,
Скорость поддува (газ азот)	– 25 см^3/мин,
Скорость водорода	– 25 см^3/мин,
Скорость воздуха	– 250 см^3/мин,

Время выхода:	пара-бромфенол	6,06 мин
	Агидол-0	8,11 мин
	Агидол-1	9,13 мин
	Агидол-10	9,22 мин
	Агидол-21	13,17 мин
	Агидол-2	15,96 мин
	Агидол-23	16,62 мин

По результатам измерений для каждого из алкилфенолов строят градуировочную зависимость, которая характеризует соотношение между величиной отклика детектора (площадь пика) и массовой концентрацией компонента в пробе. Градуировочная зависимость компонента имеет вид:

$$S = K_1 \cdot C + K_0, \text{ где} \qquad (1)$$

C – концентрация компонента в градуировочном растворе мг/дм^3,

S – площадь пика компонента на хроматограмме, отн.ед.,

K_1 [дм^3 · отн.ед./мг], K_0 [отн.ед.] – градуировочные коэффициенты компонента.

По результатам измерений градуировочных растворов с пара-бромфенолом строят градуировочную зависимость, которая характеризует соотношение между величиной отклика детектора (площадь пика) и количеством компонента в пробе. Градуировочная зависимость компонента имеет вид:

$$S_{cm} = K_{1cm} \cdot C + K_{0cm}, \text{ где} \qquad (2)$$

C – концентрация внутреннего стандарта в градуировочном растворе, мг/дм^3;

S_{cm} – площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме, отн.ед.;

K_{1cm} [дм^3 · отн.ед./мг], K_{0cm} [отн.ед.] – градуировочные коэффициенты внутреннего стандарта.

Градуировочные коэффициенты для пара-бромфенола рассчитывают методом наименьших квадратов согласно Р 50.2.028—2003 «Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивания их погрешностей».

Статистический анализ линейности в диапазоне массовых концентраций используемых градуировочных растворов от 1,92 мг/дм^3 до 96 мг/дм^3 должен дать коэффициент корреляции не менее 0,95.

10.5. Отбор проб

Отбор проб атмосферного воздуха проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.3.01—86.

В два поглотительных прибора вносят по 6 см^3 толуола. Поглотительные приборы соединяют последовательно при помощи силиконовых трубок. При отборе пробы воздуха фиксируют следующие параметры: расход газа по шкале ротаметра, температуру и атмосферное давление. Для определения разовой концентрации алкилфенолов воздух с помощью электроаспиратора аспирируют через поглотительные приборы с расходом 0,5 дм^3/мин в течение 20 мин. Отбирают 2 параллельные пробы воздуха. После отбора проб поглотители перекрывают силиконовыми шлангами с винтовыми зажимами и транспортируют в лабораторию.

Среднесуточная концентрация определяется как среднее арифметическое значение разовых концентраций, полученных через равные промежутки времени, включая, согласно полной программе наблюдений, обязательные сроки 1, 7, 13, 19 час.

11. Выполнение измерений

11.1. Проведение измерений «холостой пробы»

Для того чтобы убедиться, что все используемые при анализе реагенты и растворители не имеют примесей, мешающих анализу алкилфенолов, проводят измерение холостой пробы. Для проведения измерения холостой пробы в колбу, заполненную толуолом объёмом 15 $см^3$, вносят 15 $мм^3$ раствора внутреннего стандарта пара-бромфенола с концентрацией 800 $мг/дм^3$ (основной раствор). Раствор упаривают на ротационном испарителе до объёма 0,2—0,5 $см^3$. 1 $мм^3$ упаренного раствора анализируют 3—5 раз в условиях, указанных в п. 10.4. Уровень фона, полученный в холостом опыте, не должен превышать 10 % от высот пиков минимально определяемых концентраций. Измерение холостой пробы проводят с каждой новой партией реагентов.

11.2. Подготовка к выполнению измерений

Толуол из поглотительных приборов переносят в круглодонную колбу О вместимостью 50 $см^3$, поглотительные приборы промывают 2 $см^3$ толуола. Объединенный раствор хранят в холодильнике. Срок хранения отобранных проб – 72 часа.

В объединенный раствор микрошприцем вместимостью 100 $мм^3$ вносят раствор внутреннего стандарта пара-бромфенола с концентрацией 800 $мг/дм^3$ объемом, указанным в табл. 4. Затем раствор упаривают на роторном испарителе приблизительно до объема, указанного в табл. 4. Объём упаренного раствора подбирают опытным путём. Далее упаренный раствор анализируют на газовом хроматографе в условиях, описанных в п. 10.4.

Таблица 4

Количества внесённого раствора пара-бромфенола, используемого в качестве внутреннего стандарта

Диапазон определяемых концентраций алкилфенолов, $мг/м^3$	0,1—1	1—50
Объём основного раствора пара-бромфенола, $мм^3$	40	125
Приблизительный объём упаренного экстракта, $см^3$	0,5—1,5	1,5–5

При концентрации алкилфенолов в упаренном экстракте ниже, чем в градуировочном растворе № 1, проводят дальнейшее упаривание экстракта до 500 $мм^3$. При концентрации алкилфенолов в упаренном экстракте выше, чем в градуировочном растворе № 5, необходимо добавление к экстракту толуола до 5 $см^3$.

12. Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого алкилфенола в атмосферном воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C_{пр} = \frac{(S - K_0)}{K_1 \cdot V_0} \cdot \frac{m_{ст} \cdot K_{1ст}}{(S_{ст} - K_{0ст})}, \text{ где} \qquad (3)$$

S – площадь пика алкилфенола, определяемого на хроматограмме, отн.ед.;

K_1, [дм^3 · отн.ед./мг], K_0, [отн.ед.] – градуировочные коэффициенты для определенного алкилфенола;

$S_{ст}$ – площадь пика внутреннего стандарта на хроматограмме, отн.ед.;

$K_{1ст}$, [дм^3 · отн.ед./мг], $K_{0ст}$, [отн.ед.] – градуировочные коэффициенты для внутреннего стандарта;

V_0 – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, м^3;

$m_{ст}$ – масса внесенного внутреннего стандарта, мг, рассчитанная по формуле:

$$m_{ст} = C_{ст} \cdot V_{ст} \cdot 10^{-6}, \text{ мг, где} \qquad (4)$$

$C_{ст}$ – концентрация внесенного внутреннего стандарта, равная 800 мг/дм^3,

$V_{ст}$ – объем внесенного внутреннего стандарта, мм^3,

10^{-6} – коэффициент пересчета мм^3 в дм^3.

Объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к нормальным условиям, рассчитывают по формуле :

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где} \qquad (5)$$

V_1 – объем воздуха, отобранный для анализа, м^3;

P – атмосферное давление в месте отбора, мм рт.ст;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений ($C_{ср.}$):

$$C_{ср.} = (C_1 + C_2)/2, \text{ мг/м}^3, \text{ где} \qquad (6)$$

C_1 и C_2 – результаты двух параллельных определений концентраций алкилфенолов в исследуемой пробе, для которых выполняется условие:

$$|C_1 - C_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot (C_1 + C_2)/2, \text{ где} \qquad (7)$$

r – предел повторяемости для двух результатов параллельных определений. Значение предела повторяемости равно 25 %.

При невыполнении условия (7) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

13. Оформление результатов измерений

Результат измерений концентраций алкилфенолов $C_{ср.}$ (мг/м^3) оформляют протоколом в виде:

$C \pm \Delta$; мг/м^3, где

Δ – абсолютная погрешность измерений: $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot C$;

При доверительной вероятности $P = 0{,}95$ $\delta = \pm 25$ %;

с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

14. Контроль погрешности измерений

14.1. При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят с учётом требований раздела 5.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002. Расхождение между результатами измерений, полученными двумя лабораториями, не должно превышать предела воспроизводимости (R).

При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерения, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости приведено в табл. 2.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14.2. Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории.

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Для данной методики можно рекомендовать алгоритм оперативного контроля с использованием метода добавок. Контроль проводят путём сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры K_K с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X^*_{ср.} - X_{ср.} - C_д \right|, \text{ где} \quad (8)$$

$X^*_{ср.}$ – результат анализа массовой доли определяемого компонента в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7) раздела 12;

$X_{ср.}$ – результат анализа массовой доли определяемого компонента в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (7) раздела 12;

$C_д$ – массовая доля определяемого компонента в пробе с добавкой.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{(\Delta^2_{л,X^*_{ср}} + \Delta^2_{л,X_{ср.}})}, \text{ где} \quad (9)$$

$\Delta_{л,X^*_{ср.}}$, $\Delta_{л,X_{ср.}}$ – значения характеристики погрешности результатов анализа, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации определяемого компонента в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно.

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения : $\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия

$$K_к \le K \quad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность оперативного контроля, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

gost.e-ecolog.ru