Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3375—16

Издание официальное

Москва • 2017

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3375—16

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций хлорпрофама в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1564—7

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 20 мая 2016 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 8 июля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редактор
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 03.03.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 125 экз. Заказ 22

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2017
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
8 июля 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3375—16

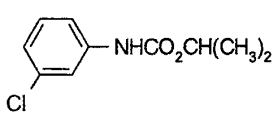
Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0248.01.03.16.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации хлорпрофама в диапазонах 0,2—2,0 мг/м^3 и 0,001—0,01 мг/м^3 соответственно.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Хлорпрофам – класс карбоматов

Изопропил 3-хлорокарбанилат (IUPAC)



$C_{10}H_{12}ClNO_2$.

Молекулярная масса 213,7.

Бесцветный порошок. Давление паров при 20 °С: 24 мПа. Температура плавления: 41,4 °С (чистый продукт); 38,5—40 °С (технический продукт). Растворимость в воде – 89 мг/л (при 25 °С); хорошо растворим в большинстве органических растворителей: спиртах, кетонах, эфирах, хлорированных и ароматических углеводородах. Стабилен к ультрафиолетовому излучению. Разлагается при температуре около 150 °С.

Хлорпрофам относится к стойким соединениям, слабо гидролизующимся в кислой и щелочной средах.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая оральная токсичность (LD_{50}) для крыс: 5 000—7 500 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 5 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – 45 мг/м^3.

Обладает слабо выраженными кумулятивными свойствами.

Область применения. Хлорпрофам – системный гербицид и регулятор роста растений из группы карбаматов, являющийся ингибитором деления клеток (ингибитор формирования микротубул). Предназначен в качестве регулятора роста растений для применения в клубнехранилищах картофеля с целью предотвращения прорастания клубней.

1. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Показатель точности (граница относительной погрешности), $\pm\delta$ %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), r, %	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
Воздух рабочей зоны	0,2—2,0	15	4,0	5,6	11	16
Атмосферный воздух	0,001—0,01	18	4,1	5,7	11	16

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

Таблица 2

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, ±, %
Воздух рабочей зоны	0,2	0,2–2,0	93,2	5,3	2,8
Атмосферный воздух	0,001	0,001–0,01	95,4	4,1	2,2

2. Метод измерений

Измерения концентраций хлорпрофама выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с масс-селективным детектором (МСД).

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют на пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом, экстракцию с трубок проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг. Средняя полнота извлечения с трубок: 93,2 % (воздух рабочей зоны); 95,4 % (атмосферный воздух).

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. ТУ 2504-1797—75

Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г ГОСТ Р 53228—08

Гигрометр психометрический с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 % ТУ 25-11-1645—84

Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 100 см^3 ГОСТ 1770—74

Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 мм^3	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазонами расхода 0,2—1,0 дм^3/мин и 5,0—1,0 дм^3/мин и пределом допустимой погрешности ± 5 %	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-11, цена деления 1 °С, пределы измерения от –35 до 55 °С	ТУ 25-2021.055—83
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Хлорпрофам, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,4 %	
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Гелий газообразный, вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующих 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
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-908
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 см^3	ГОСТ 9737—93
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 см^3	ГОСТ 25336—82

Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные (длиной 76 мм, внутренним диаметром 22 мм), заполненные пористым полимерным сорбентом (пробоотборные)	
Установка для перегонки растворителей	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	ГОСТ 25336-82
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенил, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	

Примечание. Допускается применение 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 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 на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать 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

К выполнению измерений допускают специалиста, прошедшего обучение, освоившего методику, владеющего техникой, имеющего опыт работы на газовом хроматографе и подтвердившего соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 12.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

– приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;

– измерения 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), приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка сорбционных трубок 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.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

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

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 6 месяцев.

7.2.2. Рабочий раствор № 1 хлорпрофама для градуировки и внесения (концентрация 1,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно переме-

шивают, получают рабочий раствор № 1 с концентрацией хлорпрофама 1,0 мкг/см^3.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено» и контроля качества результатов измерений методом добавок.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 хлорпрофама для градуировки (концентрация 0,01—0,1 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 рабочего раствора № 1 с концентрацией 1,0 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрациями хлорпрофама 0,01; 0,02, 0,05 и 0,1 мкг/см^3.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 14 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации хлорпрофама в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.4. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пика мВ · с, на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 10 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4. Условия хроматографирования

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором.

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

Температура детектора: квадруполя – 150 °С, источника – 230 °С, переходной камеры – 280 °С.

Температура испарителя: 275 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 120 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 180 °С, выдержка 3 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 250 °С

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

Давление: 80,3 кПа

Средняя линейная скорость: 33,8 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – селективный ионный мониторинг, масса/заряд 127, 213, 43.

Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,1 нг.

8. Отбор и условия хранения проб

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 (приложение 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 0,5—1,0 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом. Для измерения концентрации хлорпрофама на уровне предела обнаружения (0,2 $мг/м^3$) для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 0,5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, раздельно помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 14 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 1—1,5 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,001 $мг/м^3$) необходимо отобрать 20 $дм^3$ воздуха. Экспонированные трубки, герметизированные заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения отобранных проб в холодильнике при температуре 6 °С – 14 дней.

9. Выполнение измерений

9.1. Воздух рабочей зоны

Содержимое экспонированных сорбционных трубок (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 5 см^3 ацетона, помещают на 15 минут на ультразуковую баню. Растворитель сливают, трубки повторно обрабатывают новой порцией ацетона объемом 5 см^3, выдерживая на ультразуковой бане 10 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в мерный цилиндр объемом 10 см^3, доводят ацетоном до метки, перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.

9.2. Атмосферный воздух

Содержимое экспонированных сорбционных трубок (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 5 см^3 ацетона, помещают на 15 мин на ультразуковую баню. Растворитель сливают, трубки повторно обрабатывают новой порцией ацетона объемом 5 см^3, выдерживая на ультразуковой бане 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 2 см^3 ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию хлорпрофама в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор 0,1 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более, чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

10.1. Воздух рабочей зоны

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

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

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

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), $дм^3$.

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

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 0,386 для воздуха рабочей зоны.

10.2. Атмосферный воздух

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

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

C – концентрация вещества в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочным характеристикам в соответствии с величиной площади хроматографического пика, $мкг/см^3$;

B – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, $см^3$;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям: при исследовании проб атмосферного воздуха (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.

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/м^3, характеристика погрешности δ, % (таблица), $P = 0,95$, 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 хлорпрофама в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,2 мг/м^3; в пробе атмосферного воздуха – менее 0,001 мг/м^3»[*]

[*] 0,2 мг/м^3; 0,001 мг/м^3 – пределы обнаружения при отборе 0,5 дм^3 воздуха рабочей зоны; 20 дм^3 атмосферного воздуха 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 хлорпрофама в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см^3.

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

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \le B, \text{ где}$$

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

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

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

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, 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 хлорпрофама, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора проб экстракт с трубки делят на две равные части: первую анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X, во вторую часть добавляют анализируемый компонент (величина добавки $C_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют пробу 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), 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):

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

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

$R = 0{,}16 \cdot \bar{X}$ (воздух рабочей зоны, атмосферный воздух).

$\bar{X} = ½ (X_1 + X_2)$, 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