Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций абамектина в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3376—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 абамектина в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3376—16

ББК 51.21
И37

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

ISBN 978—5—7508—1556—2

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Н. Е. Федорова, В. В. Баюшева, Ж. А. Чистова).

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

Подписано в печать 03.03.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 125 экз. Заказ 18

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 абамектина в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3376—16

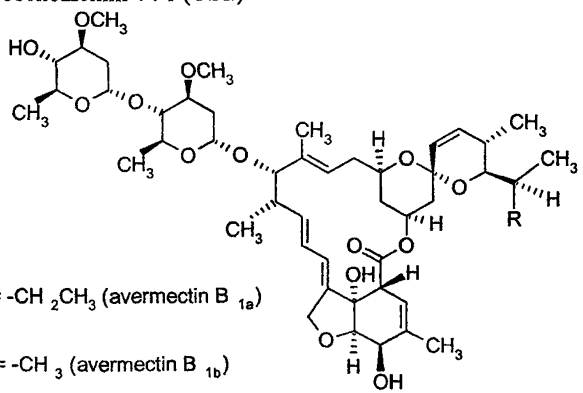
Свидетельство об аттестации № РОСС RU.0001.310430/0247.01.03.16.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для измерения в атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации абамектина в диапазоне 0,0005—0,01 мг/м^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Абамектин

Смесь 5-О-деметилавермектина A_{1a} (авермектин B_{1a}) и 5-О-деметил-25-де(1-метилпропил)-25-(1-метилэтил)авермектина A_{1a} (авермектин B_{1b}) в соотношении 4 : 1 (С.А.)



(i) R = -CH $_2$CH$_3$ (avermectin B $_{1a}$)

(ii) R = -CH $_3$ (avermectin B $_{1b}$)

Авермектин B_{1a} – $C_{48}H_{72}O_{14}$, молекулярная масса – 873,1.

Авермектин B_{1b} – $C_{47}H_{70}O_{14}$, молекулярная масса – 859,1.

Белый кристаллический порошок без запаха. Температура плавления: 161,8—169,4 °С (с разложением). Давление паров при 25 °С: менее $3,7 \cdot 10^{-3}$ МПа. Хорошо растворим в хлористом метилене (470 г/дм^3), этилацетате (160 г/дм^3), ацетоне (72 г/дм^3), октаноле (83 г/дм^3), толуоле (23 г/дм^3), метаноле (13 г/дм^3); плохо растворим в гексане (110 мг/дм^3) и практически нерастворим в воде (1,21 мг/дм^3).

Вещество стабильно при нормальных условиях хранения, не гидролизуется в водных растворах при pH 5—9. При облучении ультрафиолетовым светом абамектин превращается в 8,9-Z-изомер.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей – 10,0 мг/кг и 13,6 мг/кг соответственно; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2 000 мг/кг.

Область применения препарата. Абамектин – инсектоакарицид широкого спектра действия, эффективно уничтожает членистоногих, включая клещей и насекомых, на овощных и декоративных культурах, семечковых плодовых, картофеле, сое, табаке и других в течение вегетационного периода.

1. Метрологические характеристики

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

Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0,95$), $\pm\delta$, %	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_r, мг/м^3	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, мг/м^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_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	0,0005—0,01	23	$0,086 \cdot \bar{X}$	$0,24 \cdot \bar{X}$	$0,12 \cdot \bar{X}$	$0,34 \cdot \bar{X}$

$\bar{X}$ – 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

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$; $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/м^3	диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	средняя полнота извлечения,%	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, %
Атмосферный воздух	0,0005	0,0005—0,01	85	8,4	± 4,5

2. Метод измерений

Измерения концентраций абамектина выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с флуориметрическим детектором после превращения абамектина во флуорогенное производное.

Концентрирование вещества из атмосферного воздуха осуществляют на пробоотборные трубки, заполненные полимерным сорбентом, экстракцию выполняют ацетонитрилом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,25 нг. Средняя полнота извлечения с трубок – 85 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с флуориметрическим детектором, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником и термостатом колонки	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-5 и 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки градуированные вместимостью 5 и 10 $см^3$ на шлифе	ГОСТ 1770—74
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазоном расхода 1,0—5,0 $дм^3$/мин	
Термометр лабораторный, пределы измерения от –35 до 55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 50, 100, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84

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

3.2. Реактивы

Абамектин, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 98,1 %	
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-14.2167—84
Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная)	ГОСТ Р 52501—05
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552—80
1-N-метилимидазол для синтеза, чистота ≥ 99 %	
Трифторуксусный ангидрид, чистота ≥ 98,0 %	
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора), хч	ТУ 6-09-4173—85

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

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания проб	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая с рабочей частотой 35 кГц	
Воронки химические конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82

Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—03
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 25—50 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Лед	
Мембраны микропористые капроновые, диаметр пор 0,45 мкм	ТУ 9471-002-10471723—03
Набор для фильтрации растворителей через мембрану	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар	
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные (длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм), заполненные пористым полимерным сорбентом (100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней) (пробоотборные)	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник обратный	
Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращено-фазовым сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм	
Шприц для ввода образцов для жидкостного хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$	

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

4. Требования безопасности

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

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жидкостном хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально 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:

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

– выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетонитрила (при необходимости), приготовление реактива для дериватизации, градуировочных растворов, раствора внесения, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора (на 1 дм^3 ацетонитрила (20 ± 0,1) г пентоксида фосфора) не менее 1 часа, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия (на 1 дм^3 ацетонитрила (10 ± 0,1) г карбоната калия).

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

7.2.1. Приготовление 0,1%-го раствора ортофосфорной кислоты. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 250—300 м^3 деиони-

зованной воды, вносят 0,5 см^3 ортофосфорной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.2.2. Приготовление подвижной фазы. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 950 см^3 ацетонитрила и 50 см^3 0,1%-го раствора ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

Подвижную фазу хранят в темном месте (в емкости из темного стекла) не более 30 дней.

7.3. Приготовление реактива для дериватизации

Смешивают трифторуксусный ангидрид и свежеперегнанный ацетонитрил в объемном соотношении 1 : 2. Реактив годен в течение рабочего дня.

7.4. Кондиционирование хроматографической колонки для ВЭЖХ

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2.) при скорости подачи растворителя 1,5 см^3/мин до установления стабильной базовой линии.

7.5. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.5.1. Исходный раствор абамектина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г абамектина (содержание основного компонента 99,6 %), растворяют в 50—60 см^3 ацетонитрила, доводят ацетонитрилом до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже –12 °С в течение месяца.

Растворы № 1—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.5.2. Раствор № 1 абамектина для градуировки и внесения (концентрация 1 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора абамектина с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.5.1), разбавляют ацетонитрилом до метки.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре ниже –12 °С в течение месяца.

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

7.5.3. Рабочие растворы № 2—6 абамектина для градуировки (концентрация 0,005— 0,1 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 5 и 10 см^3 градуировочного раствора № 1 с

концентрацией 1 мкг/см^3 (п. 7.5.2), доводят до метки ацетонитрилом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией абамектина 0,005; 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/см^3 соответственно.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре ниже –12 °С в течение месяца.

7.5.4. Рабочие растворы № 2а—6а флуорогенного производного абамектина для градуировки (соответствуют содержанию абамектина 0,005—0,1 мкг). В 5 градуированных пробирок вместимостью 5 см^3 вносят по 1 см^3 каждого из 5 рабочих растворов абамектина № 2—6 (п. 7.5.3), прибавляют по 0,1 см^3 1-N-метилимидазола, перемешивают. Смесь охлаждают до 0—5 °С, помещая пробирки в ледяную баню, добавляют по каплям 0,3 см^3 реактива для дериватизации (приготовленного по п. 7.3), перемешивают и выдерживают 10—15 мин при комнатной температуре. Затем в каждую пробирку вносят ацетонитрил до объема 5 см^3, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2а—6а флуорогенного производного с содержанием абамектина 0,005; 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг соответственно.

Растворы хранят в холодильнике (защищенном от света месте) при температуре (4 ± 2) °С в течение недели. Срок хранения растворов при комнатной температуре в темноте – не более суток.

7.6. Установление градуировочной характеристики, условия хроматографирования

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (единицы люминесценции – ЕЛ · с) от содержания абамектина в растворе (мкг), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам флуорогенного производного абамектина № 2а—6а для градуировки.

В инжектор хроматографа вводят по 50 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования, указанных ниже. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Жидкостный хроматограф с флуориметрическим детектором с переменной длиной волны, снабженный дегазатором, автоматическим пробоотборником, термостатом колонки.

Длина волны: возбуждение – 365 нм;
эмиссия – 470 нм.

Хроматографическая колонка стальная длиной 150 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращено-фазовым сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм, предколонка стальная длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми монофункциональными полярными группами С18, зернением 5 мкм.

Температура колонки: 35 °С.

Скорость потока элюента: 1,5 $см^3$/мин.

Объем вводимой пробы: 50 $мм^3$.

Подвижная фаза: ацетонитрил–0,1%-й раствор ортофосфорной кислоты (95 : 5, по объему)

Линейный диапазон детектирования: 0,25–5 нг.

Пробу вводят в инжектор хроматографа. Устанавливают площадь пика флуорогенного производного абамектина.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор флуорогенного производного абамектина с содержанием абамектина 0,1 мкг, разбавляют ацетонитрилом (не более чем в 50 раз).

8. Отбор и условия хранения проб

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

Воздух с объемным расходом 2 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную трубку.

Для измерения концентрации абамектина на уровне предела обнаружения (0,0005 мг/$м^3$) необходимо отобрать 20 $дм^3$ воздуха.

Экспонированные трубки, герметизированные заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения отобранных проб в холодильнике (4—6 °С) – 14 дней.

Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру при температуре (–18 ± 2) °С.

9. Выполнение измерений

9.1. Экстракция

Содержимое сорбционной трубки (сорбент и стекловату) переносят в пробирку вместимостью 10 $см^3$, заливают 5 $см^3$ ацетонитрила, помещают на ультразвуковую баню на 5 мин. Растворитель декантируют в круглодонную колбу вместимостью 25—50 $см^3$, сорбент промывают новой порцией ацетонитрила объемом 5 $см^3$, выдерживая на ультразвуковой бане 5 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха.

Сухой остаток растворяют в 2 см^3 ацетонитрила. Аликвоту раствора объемом 1 см^3 (½ часть пробы) переносят в градуированную пробирку на 5 см^3 и подвергают дериватизации по п. 9.2.

9.2. Дериватизация

К ацетонитрильному раствору прибавляют 0,1 см^3 1-N-метилимидазола, перемешивают. Смесь охлаждают до 0—5 °С, помещая колбу в ледяную баню, добавляют по каплям 0,3 см^3 реактива для дериватизации (п. 7.3), перемешивают и выдерживают 10—15 мин при комнатной температуре. Затем в пробирку вносят ацетонитрил до объема 5 см^3, тщательно перемешивают.

Дериватизированные экстракты анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.6.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика производного абамектина, с помощью градуировочного графика определяют содержание абамектина в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с содержанием 0,1 мкг, разбавляют ацетонитрилом (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

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

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

A – содержание абамектина, найденное по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика флуорогенного производного, мкг;

B – коэффициент, учитывающий объем экстракта, взятый для анализа, $B = 2$.

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

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

T – температура воздуха при отборе пробы (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 (при объединении 2 экспонированных трубок при параллельном отборе проб время отбора удваивается);

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, % (табл. 1), $P = 0,95$ или $\bar{X} \pm \Delta$ мг/м^3, $P = 0,95$, 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 абамектина в пробе атмосферного воздуха менее 0,0005 мг/м^3»*.

* 0,0005 мг/м^3 – нижний предел количественного определения при отборе 20 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 проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее двух образцов концентраций для градуировки, содержание абамектина в которых должно охватывать весь диапазон от 0,005 до 0,1 мкг.

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

$$A = \frac{|X - C| \cdot 100}{C} \leq B, \text{ где} \qquad (2)$$

X – содержание абамектина в пробе при контрольном измерении, мкг;

C – известное содержание абамектина в градуировочном растворе, взятом для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг;

B – норматив контроля погрешности градуировочной характеристики, % (равен 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 флуорогенного производного абамектина, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.6.

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 из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента ($C_д$) 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. При этом:

$$\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta, \text{ где}$$

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), %.

Результат контроля 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 (таблица):

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (1)$$

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.

$R = 0{,}34 \cdot \bar{X}$.

$\bar{X} = ½ (X_1 + X_2)$, 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