Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3356—16

Издание официальное

Москва • 2016

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3356—16

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016.—18 с.

ISBN 978—5—7508—1451—0

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» (Т. С. Уланова, Н. В. Зайцева, Т. Д. Карнажицкая, Е. О. Заверенкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 17 декабря 2015 г. № 2).

3. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 10 марта 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 978—5—7508—1451—0

© Роспотребнадзор, 2016
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.3356—16

Свидетельство об аттестации № 88-16374-081-01.00076-2014 от 09.10.2014.

1. Назначение и область применения

1.1. Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода высокоэффективной жидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций от 0,000015 до 0,05 мг/м^3.

1.2. Методические указания по измерению массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе предназначены для использования лабораториями учреждений государственной санитарно-эпидемиологической службы, научно-исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды при осуществлении аналитического контроля качества атмосферного воздуха.

1.3. Методические указания носят рекомендательный характер.

2. Физико-химические и токсикологические свойства

Акролеин (2-пропеналь, акриловый альдегид, этиленальдегид) – бесцветная, легко воспламеняющаяся слезоточивая жидкость с резким запахом. Выделяется в атмосферный воздух с промышленными выбросами, отработавшими газами автотранспорта, в процессе горения органического топлива, при приготовлении пищи (жарение, копчение). Агрегатное состояние в воздушной среде – пары. Относится к опасным веществам. Референтные концентрации акролеина составляют: для ост-

рых ингаляционных воздействий 0,0001 мг/м^3, для хронического ингаляционного воздействия 0,00002 мг/м^3.

Регистрационный номер CAS	107-02-8
Формула	C_3H_4O
Молекулярная масса	56,06
$T_{пл.}$, °С	–87,7
$T_{кип.}$, °С	52,7
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,8389
Растворимость в воде при 20 °С, %	20,85 %
Растворим	в этаноле, ацетонитриле, ацетоне, диэтиловом эфире и др.
Давление насыщенных паров при 20 °С, кПа	29
ПДКмр в атмосферном воздухе, мг/м^3	0,03
ПДКсс в атмосферном воздухе, мг/м^3	0,01
Класс опасности	2

Краткая токсикологическая характеристика. Обладает выраженным раздражающим, общетоксическим, аллергенным, мутагенным действием. Угнетает синтез ДНК и клеточное деление, ингибирует ДНК-полимеразу. Оказывает цитотоксическое действие.

3. Метрологические характеристики методики измерений

3.1. Погрешность измерений массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе не должна превышать ± 25 % во всем диапазоне измеряемых концентраций в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

3.2. При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значения погрешности (и ее составляющих) результатов измерений не превышают значений, приведенных в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей точности методики измерений, стадии отбора пробы и аналитической стадии

Диапазон измерений массовой концентрации акролеина в пробе атмосферного воздуха, мг/м^3	Диапазон измерений массовой концентрации акролеина в аналитической пробе, нг/см^3	Показатель точности стадии отбора пробы воздуха (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm\delta_{от}$, %	Показатель точности аналитической стадии (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm\delta_{а}$, %	Показатель точности методики (границы относительной погрешности при $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
от 0,000015 до 0,05 вкл.	от 0,019 до 62,5 вкл.	5	24	25

Таблица 2

Диапазон измерений определяемой характеристики, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости, правильности и точности аналитической стадии методики

Диапазон измерений массовой концентрации акролеина в аналитической пробе, нг/см^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{r,a}$, %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл,a}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{R,a}$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности 0,95), $\pm\,\delta_{c,a}$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при $P = 0{,}95$), $\pm\,\delta_a$, %
от 0,019 до 62,5 вкл.	7	9	11	11	24

4. Метод измерения

Измерение массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе основано на концентрировании акролеина из воздуха в поглотительный раствор с 3-аминофенолом при нагревании, обеспечивающем образование деривата акролеина (7-гидроксихинолина) с выходом 85—95 %, концентрировании отобранной пробы и анализе 7-гидроксихинолина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе C_{18} с флуориметрическим детектированием.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,009 нг.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

5.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с флуориметрическим детектором и градиентным насосом

Весы лабораторные равноплечие второго класса точности; наибольший предел взвешивания 200 г, диапазон взвешивания по шкале мг от 0 до 100 мг, цена деления делительного устройства – 0,05 мг, погрешность взвешивания по шкале мг ± 0,15 мг

ГОСТ Р 53228—08

Гири (1 мг – 100 г)	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки мерные градуированные 1-2-1-1, 1-2-1-2, 1-2-1-10	ГОСТ 29227—91
Микрошприцы серии МШ-10, диапазон дозируемого объема, мкл 1—10 с ценой деления 0,2 мкл, погрешность 1 %	ТУ 2.833.106—2000
Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Пробирки стеклянные мерные П-2-15-14/23 ХС	ГОСТ 1770—74
Цилиндры мерные 2-100-1 с пробкой и 1-250-1	ГОСТ 1770—74
Микродозаторы с переменным объемом 0,5—10,0 мм^3 с погрешностью не более 2,5 %, 5—50 мм^3 с погрешностью не более 3 %, 20—200 мм^3 с погрешностью не более 2 %, 100—1 000 мм^3 с погрешностью не более 1 %	
pH-метр лабораторный (основная погрешность измерения не более ± 0,05 единиц pH)	
Пробирки полипропиленовые конические градуированные вместимостью 14 см^3	
Стаканы В-1-50-ТС, В-1-600-ТС, В-1-1000-ТС вместимостью 50, 600 и 1 000 см^3	ГОСТ 25336—82
Аспиратор с диапазоном расхода 0,2—2,0 дм^3/мин и пределом допустимой погрешности расхода ± 5 %	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст.	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-11, цена деления 1 °С, пределы измерения –35—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Секундомер механический	ТУ 25-1819.0021—90

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

5.2. Реактивы

Акролеин, аналитический стандарт с содержанием основного компонента не менее 99,0 %	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Метанол (спирт метиловый), хч	ТУ 6-09-1709—77
Этанол (спирт этиловый), ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000

Кислота хлористоводородная (плотность 1,19 г/см^3), хч	ГОСТ 3118—77
Кислота ортофосфорная, хч	ТУ 2612-014-00203677—97
Кислота серная концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78
3-Аминофенол для синтеза, чистота не менее 99,0 % (имп.)	
Гидроксиламина гидрохлорид, чда	ГОСТ 5456—79
Железа (III) сульфат х-водный, 21—23 % Fe^{+3} (имп.)	
7-Гидроксихинолин, чистота не менее 99,0 % (имп.)	

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией.

5.3. Вспомогательные устройства и материалы

Хроматографическая колонка металлическая, длиной 150 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми полярными группами С18, зернение 5 мкм
Предколонка длиной 12,5 мм, внутренним диаметром 2,1 мм, заполненная обращенно-фазным сорбентом с привитыми полярными группами С18, зернение 5 мкм
Шкаф сушильный электрический с диапазоном рабочих температур 50—200 °С
Устройство очистки воды, позволяющее получать воду чистоты «для жидкостной хроматографии»
Баня водяная лабораторная 15—100 °С
Электрическая плитка
Мешалка магнитная 120—1 500 об./мин
Поглотители Рыхтера
Центрифужный вакуумный концентратор

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

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ

12.1.007—76, требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—09, а также требования, изложенные в технической документации на эксплуатацию жидкостного хроматографа.

6.2. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией и соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

6.3. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на жидкостном хроматографе, освоивших метод измерений и получивших удовлетворительные результаты оперативного контроля процедуры измерений.

8. Условия измерений

8.1. При подготовке к проведению измерений и приготовлении растворов соблюдают следующие условия:

– температура воздуха (20 ± 5) °С;

– атмосферное давление (630—800) мм рт. ст.;

– влажность воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка посуды, приготовление растворов, подготовка хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики.

9.1. Подготовка посуды

Используемую посуду вымыть мыльным раствором, промыть проточной водопроводной водой, многократно ополоснуть дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

9.2. Приготовление растворов

9.2.1. *Раствор А для элюирования.* В стакан вместимостью 600 см^3 вносят 500 см^3 дистиллированной воды, устанавливают на магнитную мешалку, небольшими порциями с помощью пипетки добавляют кислоту ортофосфорную до установления pH 2,5. Значение pH раствора опре-

деляют с помощью pH-метра. Используют свежеприготовленный раствор.

9.2.2. *Раствор В для элюирования* – смесь растворителей (метанол и ацетонитрил в объемном отношении 1 : 3). В мерный цилиндр вместимостью 100 см^3 помещают 25 см^3 метанола, доводят до метки ацетонитрилом, закрывают пришлифованной стеклянной пробкой, тщательно перемешивают. Используют свежеприготовленный раствор.

9.2.3. *Водный раствор этанола для приготовления градуировочных растворов, 10 % (объемная доля).* В стакан вместимостью 1 000 см^3 помещают 900 см^3 дистиллированной воды и 100 см^3 этанола, перемешивают. Используют свежеприготовленный раствор.

9.2.4. *Раствор кислоты хлористоводородной, 0,1 н.* В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 помещают 500 см^3 дистиллированной воды, 8,55 см^3 кислоты хлористоводородной (плотность 1,19), доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой, закрывают притертой пробкой и перемешивают. Срок хранения раствора 30 дней при комнатной температуре.

9.2.5. *Раствор 3-аминофенола, молярная концентрация 0,023 моль/дм^3.* В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают навеску 0,1255 г 3-аминофенола, растворяют в 40—45 см^3 дистиллированной воды при температуре 40—50 °С, остужают до комнатной температуры, содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки, закрывают притертой пробкой и перемешивают. Срок хранения раствора 30 дней при комнатной температуре.

9.2.6. *Раствор гидроксиламина гидрохлорида, молярная концентрация 0,086 моль/дм^3.* В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают навеску 0,2988 г гидроксиламина гидрохлорида, растворяют в 40—45 см^3 дистиллированной воды, содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки, закрывают притертой пробкой и перемешивают. Срок хранения раствора 30 дней при комнатной температуре.

9.2.7. *Раствор железа (III) сульфата х-водного, массовая концентрация 5,6 мг/см^3.* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают навеску 0,56 г железа (III) сульфата, растворяют в 50—60 см^3 дистиллированной воды, осторожно по стенке колбы добавляют 1 см^3 кислоты серной концентрированной, содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, закрывают притертой пробкой и перемешивают. Срок хранения раствора не ограничен.

9.2.8. *Водный раствор кислоты серной, 16 %* (объемная доля). В термостойкий стакан вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 дистиллированной воды; осторожно, по стеклянной палочке малыми порциями

добавляют 2 $см^3$ кислоты серной концентрированной, периодически перемешивая раствор. Остужают до комнатной температуры, переливают раствор в мерную пробирку с пришлифованной пробкой. Срок хранения раствора 30 дней при комнатной температуре.

9.2.9. *Исходный раствор акролеина для градуировки.* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 40—50 $см^3$ водного раствора этанола 10 %-го, 30 мкл аналитического стандарта акролеина (с учетом плотности 25,3 мг), содержимое колбы доводят водным раствором этанола 10 %-го до метки, закрывают притертой пробкой и перемешивают. Массовая концентрация акролеина в исходном растворе составляет 0,25 $мг/см^3$. Срок хранения раствора 2 суток при температуре 4—5 °С.

9.2.10. *Раствор 7-гидроксихинолина для идентификации продукта реакции акролеина с 3-аминофенолом.* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают навеску 0,01 г 7-гидроксихинолина, растворяют в 5—6 $см^3$ раствора кислоты хлористоводородной 0,1 н, содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, закрывают притертой пробкой и перемешивают. Концентрация 7-гидроксихинолина в растворе составляет 100 $мкг/см^3$. Срок хранения раствора 30 дней при комнатной температуре.

9.2.11. *Поглотительный раствор для отбора проб воздуха.* В мерную колбу объемом 500 $см^3$ добавляют 250 $см^3$ раствора 3-аминофенола молярной концентрации 0,023 $моль/дм^3$, 125 $см^3$ раствора гидроксиламина гидрохлорида молярной концентрации 0,086 $моль/дм^3$, 25 $см^3$ раствора железа (III) сульфата с массовой концентрацией 5,6 $мг/см^3$, 25 $см^3$ 16 %-го водного раствора кислоты серной и доводят содержимое колбы дистиллированной водой до метки, закрывают притертой пробкой и перемешивают. Срок хранения раствора 7 дней при температуре 4—5 °С.

9.3. Подготовка хроматографической колонки

Колонку устанавливают в хроматограф. Подают раствор В для элюирования (смесь метанола и ацетонитрила в соотношении 1 : 3) со скоростью 0,2 $см^3$/мин в течение 30 мин, затем подают элюент состава: 10 % (объемная доля) раствора В для элюирования и 90 % (объемная доля) раствора А для элюирования в течение 30 мин. Затем подают раствор А для элюирования до установления равновесия колонки, которое определяют по стабильности нулевой линии детектора. Проводят холостую разгонку в режиме работы хроматографа (п. 9.4.4).

9.4. Установление градуировочной характеристики

9.4.1. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика производного акролеина (7-гидроксихинолина) от концентрации акролеина в анализируемом растворе (нг/см^3), устанавливают для двух диапазонов на 3 сериях градуировочных растворов акролеина. Каждую серию, состоящую из шести градуировочных растворов, готовят из исходного раствора акролеина для градуировки, приготовленного по п. 9.2.9.

9.4.2. Градуировочные растворы готовят в колбах вместимостью 100 см^3. Для этого в мерные колбы вносят 45—50 см^3 10 %-го водного раствора этанола, исходный раствор акролеина для градуировки в соответствии с табл. 3 и 4, доводят содержимое колбы до метки 10 %-м водным раствором этанола. Используют свежеприготовленные растворы.

Для построения градуировочной характеристики в 1-ом диапазоне концентраций 0,000015—0,0015 мг/м^3 в стеклянные пробирки вместимостью 15 см^3 с притертой пробкой вносят поглотительный раствор в количестве 12 см^3, в каждую пробирку добавляют микрошприцем по 10 мм^3 градуировочных растворов № 1—6 в соответствии с табл. 3. Закрывают пробирки пробками и перемешивают содержимое. Помещают пробирки на водяную баню, нагревают баню до кипения и выдерживают пробирки при температуре 95—96 °С в течение 45 мин для проведения реакции дериватизации. Открывают пробирки и упаривают содержимое пробирок до объема 0,5 см^3 с помощью центрифужного вакуумного концентратора в заданном режиме (п. 9.4.3). Анализируют 20 мм^3 концентрата в рабочем режиме хроматографа (п. 9.4.4). Параллельно анализируют упаренную до объема 0,5 см^3 холостую пробу (поглотительный раствор), которую учитывают при построении градуировки.

Таблица 3

Градуировочные растворы для определения акролеина в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций 0,000015—0,0015 мг/м^3

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора акролеина (С = 0,25 мг/см^3), см^3	0,009	0,03	0,06	0,225	0,45	0,9
Массовая концентрация акролеина в градуировочном растворе, мкг/см^3	0,0225	0,075	0,15	0,56	1,125	2,25
Массовая концентрация акролеина в пробирке с поглотительным раствором, нг/см^3	0,019	0,063	0,125	0,469	0,938	1,875
Массовая концентрация акролеина в воздухе, мг/м^3	0,000015	0,00005	0,0001	0,00037	0,00075	0,0015

Для построения градуировочной характеристики во 2-ом диапазоне концентраций 0,0015—0,05 мг/м^3 в стеклянные пробирки вместимостью 15 см^3 с притертой пробкой вносят поглотительный раствор в количестве 12 см^3, в каждую пробирку добавляют микрошприцем по 10 мм^3 градуировочных растворов № 1—6 в соответствии с табл. 4. Закрывают пробирки пробками и перемешивают содержимое. Помещают пробирки на водяную баню, нагревают баню до кипения и выдерживают пробирки при температуре 95—96 °С в течение 45 мин для проведения реакции дериватизации. Охлаждают пробирки с раствором деривата (7-гидроксихинолина) до комнатной температуры и анализируют аликвоту в количестве 20 мм^3 в рабочем режиме хроматографа (п. 9.4.4). Параллельно анализируют холостую пробу (поглотительный раствор), которую учитывают при построении градуировки.

Таблица 4

Градуировочные растворы для определения акролеина в атмосферном воздухе в диапазоне концентраций 0,0015—0,05 мг/м^3

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора акролеина (C = 0,25 мг/см^3), см^3	0,9	1,5	3	6	15	30
Массовая концентрация акролеина в градуировочном растворе, мкг/см^3	2,25	3,75	7,5	15	3,75	75
Массовая концентрация акролеина в пробирке с поглотительным раствором, нг/см^3	1,875	3,12	6,25	12,5	31,25	62,5
Массовая концентрация акролеина в воздухе, мг/м^3	0,0015	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05

Градуировочный коэффициент для каждого диапазона рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{n} C_i / S_i}{n}, \text{ где}$$

C_i – концентрация акролеина в поглотительном растворе, нг/см^3;

S_i – среднее значение трех измерений площади пика деривата акролеина (7-гидроксихинолина), полученное при анализе i-го градуировочного раствора, условные единицы (усл. ед.);

n – количество градуировочных смесей (n = 6).

Градуировку проводят при смене реактивов или разделительной колонки.

9.4.3. Режим работы центрифужного вакуумного концентратора:

– метод H_2O (вода);

– температура камеры 30 °С;

– режим работы конденсатора Периодическое размораживание

9.4.4. Режим работы хроматографа:

– колонка (внутренний диаметр 2,1 мм, длина 150 мм), заполненная сорбентом C_{18};

– элюент: раствор А (вода pH 2,5), раствор В (ацетонитрил : метанол 3 : 1);

– градиент элюирования: переход от 100 % раствора А к смеси (90 % раствора А и 10 % раствора В) в течение 10 мин, подача смеси 90 % раствора А и 10 % раствора В в течение 12 мин, в 22 мин – остановка разгонки, пауза после анализа – 5 мин;

– скорость движения элюента 0,2 $см^3$/мин;

– температура термостата колонки 27 °С;

– флуориметрический детектор:

– длина волны возбуждения 243 нм;

– длина волны эмиссии 501 нм.

9.4.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят 1 раз в квартал в анализируемой серии измерений. Образцами для контроля стабильности являются градуировочные растворы, выбранные таким образом, чтобы массовая концентрация акролеина соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона построения градуировочной характеристики. Градуировка признается стабильной при выполнении условия:

$$|C_m - C| \le 0,22 \cdot C \text{, где} \qquad (1)$$

C – заданная массовая концентрация акролеина в градуировочном растворе, нг/$см^3$;

C_m – результат измерения массовой концентрации акролеина в образце для градуировки, нг/$см^3$, рассчитанный по формуле: $C_m = K \cdot S_m$, где

S_m – площадь хроматографического пика деривата акролеина (7-гидроксихинолина), полученная при анализе образца для градуировки, условные единицы (усл. ед.);

K – градуировочный коэффициент.

При невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики (градуировочного коэффициента) эксперимент повторяют с

другим градуировочным раствором. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности.

9.5. Отбор проб

9.5.1. Два последовательно соединенных поглотителя Рихтера заполняют 6 см^3 поглотительного раствора, помещают на водяную баню и выдерживают 5 мин (в полевых условиях используют термос, заполненный кипятком). Соединяют поглотители с аспиратором, перед входом в аспиратор устанавливают пустой поглотительный сосуд для улавливания паров воды, интенсивно образующихся в процессе отбора проб при нагревании.

9.5.2. Протягивают атмосферный воздух через поглотители со скоростью 0,5 л/мин в течение 30 мин. Объем отобранной пробы 15 дм^3. После отбора закрывают поглотители заглушками и оставляют их на водяной бане (термосе) еще на 15 мин для проведения реакции дериватизации. Сливают содержимое обоих поглотителей в стеклянную мерную пробирку с притертой пробкой, отмечают общий объем поглотительного раствора, оставшегося после отбора. Срок хранения отобранных проб в холодильнике 2 суток.

10. Выполнение измерений

Переносят 0,5 см^3 поглотительного раствора с отобранной пробой в виалу и анализируют аликвотное количество (20 мм^3) на жидкостном хроматографе в рабочем режиме. Производное 7-гидроксихинолин идентифицируют путем сравнения времен выхода хроматографических пиков в анализируемой пробе и растворе для идентификации.

В случае отсутствия пика на хроматограмме оставшуюся пробу концентрируют до объема 0,5 см^3 с помощью центрифужного вакуумного концентратора в заданном режиме (п. 9.4.3). Переносят сконцентрированный раствор в виалу и анализируют аликвотное количество (20 мм^3) на жидкостном хроматографе в рабочем режиме. Параллельно анализируют холостую пробу (поглотительный раствор), которую учитывают при расчете концентрации акролеина в воздухе.

11. Обработка (вычисление) результатов измерений

11.1. Массовую концентрацию акролеина в воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_1}{V_0 \cdot 1\,000}, \text{ где}$$

C – концентрация акролеина в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика 7-гидроксихинолина, нг/см^3;

V_1 – общий объем поглотительного раствора в отобранной пробе (без упаривания или с упариванием), см^3;

V_0 – объем пробы воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм^3:

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

V – объем отобранной пробы, дм^3;

P – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, мм рт. ст.;

t – температура воздуха в момент отбора, °С.

11.2. За окончательный результат принимают результат единичного измерения акролеина в отобранной пробе воздуха.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерения представляют в виде $(X \pm \Delta)$ мг/м^3, где

Δ – характеристика погрешности, мг/м^3, при $P = 0{,}95$,

значение Δ рассчитывают по формуле:

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

где значение δ приведено в табл. 1.

13. Процедуры обеспечения достоверности измерений

Обеспечение достоверности измерений в пределах лаборатории организуют и проводят путем проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6.

13.1. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, являются аттестованные растворы акролеина, подготовленные в соответствии с п. 9.4.2.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, проводят по результатам измерений массовых

концентраций акролеина в аттестованных растворах с одинаковым содержанием акролеина.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{2 \cdot |C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)} \cdot 100\ \% \leq r, \text{ где} \qquad (2)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовых концентраций акролеина, полученные в условиях повторяемости;

r – предел повторяемости.

Значение предела повторяемости r (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в условиях повторяемости) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ для установленного диапазона измерений составляет 20 %.

Если условие (2) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению (проверка градуировочной характеристики).

13.2. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, являются аттестованные растворы акролеина, подготовленные в соответствии с п. 9.4.2.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), проводят по результатам измерений массовой концентрации акролеина в аттестованных растворах с одинаковым содержанием акролеина.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{2 \cdot |C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)} \cdot 100\ \% \leq R_л, \text{ где} \qquad (3)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовых концентраций акролеина, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в одной лаборатории в разное время, разными операторами;

$R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности.

Значение предела внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в разное время, разными операторами) при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляет 26 %.

Если условие (3) не выполнено, процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, являются аттестованные растворы акролеина, подготовленные в соответствии с п. 9.4.2.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовой концентрации акролеина в аттестованных растворах.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{2 \cdot |C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)} \cdot 100\ \% \leq R, \text{ где} \qquad (4)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации акролеина, полученные в условиях воспроизводимости, т. е. в разных лабораториях;

R – предел воспроизводимости.

Значение предела воспроизводимости R (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) составляет 30 %.

13.4. Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля процедуры измерений являются аттестованные растворы акролеина, подготовленные в соответствии с п. 9.4.2.

Образцы готовят таким образом, чтобы массовая концентрация акролеина соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона измерений.

Измерения массовых концентраций акролеина в образцах для контроля проводят в соответствии с прописью методики измерений.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля точности K. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_k = |X - C_{am}|, \text{ где} \quad (5)$$

X – результат контрольного измерения массовой концентрации акролеина в образце для контроля, нг/см^3;

C_{am} – аттестованное значение массовой концентрации акролеина в образце для контроля, нг/см^3.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \pm \Delta_л, \text{ где} \quad (6)$$

$\pm \Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, и соответствующие аттестованному значению акролеина в образце для контроля;

$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C_{am}$, где $\pm \delta_л$ – границы относительной погрешности результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \quad (7)$$

При невыполнении условия (7) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание. Допустимо границы абсолютной погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\delta_л = \sqrt{\delta_л'^2 + \Theta_{отб}^2}$, где $\delta_л' = 0{,}84\sqrt{\delta^2 - \Theta_{отб}^2}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности измерений; $\pm \Theta_{отб}$ – погрешность отбора (паспорт аспиратора).

Измерение массовой концентрации акролеина в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3356—16

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

Редакторы Н. В. Кожока, Ю. А. Паршина
Компьютерная вёрстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 2.08.16

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,25

Тираж 125 экз. Заказ 47

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

gost.e-ecolog.ru