УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 июля 2011 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение массовой концентрации 1,3-бутадиена (дивинила) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2956—11

1. Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации № 223.1.0240/01.00258/2010

1.1. Методические указания по определению массовых концентраций 1,3-бутадиена в атмосферном воздухе предназначены для использования органами, осуществляющими государственный санитарно-эпидемиологический надзор, организациями, осуществляющими наблюдения за состоянием загрязнения атмосферы, научно-исследовательскими институтами, занимающимися вопросами гигиены окружающей среды.

Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля содержания 1,3-бутадиена в атмосферном воздухе на уровне референтной концентрации 0,002 мг/м^3.

1.2. Физико-химические и токсические свойства 1,3-бутадиена.

1,3-Бутадиен (дивинил) Мол. масса 54,0

$$CH_2 = CHCH = CH_2$$

1,3-бутадиен – бесцветный газ с характерным запахом. Температура вспышки 85 °С, температура самовоспламенения 415 °С. В смеси с воздухом образует взрывчатую смесь при концентрации 1,6—10,8 %. Растворимость при 15 °С 0,13 г на 100 г воды. При хроническом воздействии вызывает функциональные нарушения нервной системы (ангио-

gost.e-ecolog.ru

дистрофические расстройства; вегетативно-сосудистая дисфункция), снижение артериального давления, тенденция к снижению содержания гемоглобина и иммунобиологической реактивности, высокую заболеваемость печени и желчных путей.

2. Сущность метода

Метод измерения массовой концентрации 1,3-бутадиена основан на газохроматографическом определении на капиллярной колонке с использованием детектора ионизации в пламени с предварительным концентрированием 1,3-бутадиена из воздуха на сорбционную трубку (Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000) и термодесорбцией. Определению не мешают предельные и ароматические углеводороды.

Диапазон измерений массовой концентрации 1,3-бутадиена от 0,002 до 1 мг/м^3 включительно.

3. Приписанная характеристика показателя точности измерений

Показатель точности измерений (границы относительной погрешности измерений), ± δ* при доверительной вероятности P = 95 % составляет 25 % .

Примечания.

1. Значение показателя точности установлено расчетно-экспериментальным методом.

2. При расчете показателя точности учтены погрешности используемых средств отбора проб и метода измерений, погрешности, обусловленные процедурой приготовления растворов, необходимых для проведения анализа отобранных проб и построения градуировочного графика.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой	Регистрационный номер № 18482-08
Термометр жидкостный стеклянный	ГОСТ 28498
Газоплотный шприц Hamilton 1710 N 100 µl	
Шприц цельностеклянный вместимостью 2 см^3	ТУ 64-1-3776

* Соответствуют расширенной относительной неопределенности при коэффициенте охвата k = 2.

Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные вместимостью 100, 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные вместимостью 2, 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Ротаметры с диапазоном расхода по каналу 0,2—2,0 $дм^3$/мин	
Аспиратор ПУ-4Э исп.1 ЕВКН 4.471.023-01 Устройство включено в Госреестр № 14531-08	ГОСТ Р 51945
Гири	ГОСТ 7328
Поверочная газовая смесь (ПГС) 1,3-бутадиен (100ppm) в азоте	ГСО 9302

4.2. Вспомогательные устройства

Капиллярная хроматографическая колонка DB-624 - 25 м × 0,32 мм × 0,5 мкм	
Редуктор газовый импортный нержавеющая сталь	
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-236-73
Баллон БД 4-150У (углеродистая сталь, 4 $дм^3$)	
Вентиль: ВБМ-1 исп. 12 (латунь)	
Заглушки из стекловолокна для сорбционных трубок	
Трубки (сменные) сорбционные из стекла длиной 110 мм и диаметром 4,8 мм	
Контейнер для хранения отобранных проб	
Термодесорбер ТДС-1 214.2.393.004-02	
Установка динамическая «Микрогаз-Ф» (для градуировки и метрологической экспертизы МВИ при работе в комплекте со стандартными образцами состава газовой смеси)	ГОСТ 8.578
Сушильный шкаф ШСС-80 П УХЛ 4.2	ТУ 16.531.743—83

4.3. Материалы

Водород технический	ГОСТ 3022
Воздух сжатый для питания систем КИП и А	У 51-940-80
Гелий газообразный марки «А»	ТУ 0271-135-3132949—2005
Азот газообразный	ГОСТ 9293
Бумага фильтровальная лабораторная	ГОСТ 12026
Шланги из поливинилхлорида	
Трубка нержавеющая сталь $^1/_8$ (5 м)	
Трубка фторопласт $^1/_8$ (5 м)	ГОСТ 19034

4.4. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
Спирт этиловый ректификированный	ГОСТ Р 51652
Калия дихромат, чда	ГОСТ 4220
Серная кислота концентрированная, осч	ГОСТ 14262
Сорбент Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000	

4.5. Растворы

Раствор калия дихромата 3 %-й

Примечания.

1. Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2. Допускается использование другого оборудования, материалов и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

5. Требования безопасности

5.1. Требования безопасности при работе с химическими веществами

При работе с реактивами соблюдают требования безопасности по ГОСТ 12.1.007—76 и 12.1.005—88.

5.2. Общие требования безопасности

5.2.1. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают меры безопасности, указанные в «Руководстве по правилам эксплуатации прибора», правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79, противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91, и имеются средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

5.2.2. При работе необходимо соблюдать правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях и правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.

5.2.3. Помещение оборудуется приточно-вытяжной вентиляцией.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, опыт работы на газовом хроматографе и в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод измерений и получивших

удовлетворительные результаты оперативного контроля процедуры измерений.

7. Условия измерений

7.1. При подготовке к проведению измерений и приготовлению растворов соблюдают следующие условия (ГОСТ 15150):

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление 630—800 мм. рт. ст.;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка посуды, хроматографической колонки, подготовка сорбционных трубок для градуировки и отбора проб воздуха, подготовка градуировочных газовых смесей, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

8.1. Подготовка посуды

Используемую посуду замочить на 1 ч в свежеприготовленном 3 %-м растворе дихромата калия в серной кислоте (3 г дихромата калия на 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты), отмыть в проточной водопроводной воде, ополоснуть дистиллированной водой и просушить при температуре 120 °С.

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическая капиллярная колонка протестирована на заводе-изготовителе: образец MN-Test No722 316, температурный режим:

80 °С > 8 °С/min > 320 °С, детектор ионизации в пламени –280 °С.

Колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии шумовых сигналов колонка готова к работе.

8.3. Подготовка сорбционных трубок для градуировки и отбора проб воздуха

8.3.1. Для серийно выпускаемых сорбционных трубок требуется только предварительная подготовка. Три сорбента в трубке располагают по порядку увеличения степени сорбции и отделяют друг от друга слоем силанизированного стекловолокна, при этом наименее эффективный сорбент расположен вблизи маркированного конца трубки, служащего входным отверстием для пробы.

8.3.2. Сорбционные трубки выдерживают при температуре, равной температуре десорбции T = 250 °С, в течение 10 мин при расходе газа-носителя 100 см^3/мин. Направление потока газа-носителя должно быть обратным направлению воздушного потока при отборе проб воздуха. С целью подтверждения отсутствия определяемого соединения, подготовленные трубки анализируют в рабочем режиме хроматографа (п. 8.5.2 настоящих методических указаний). Трубки герметично закрывают при помощи металлических навинчивающихся крышек с покрытием из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и хранят в герметичном контейнере.

8.3.3. Сорбционные трубки для градуировки подготавливают путем прокачивания через них точно известного объема градуировочной газовой смеси с помощью аспиратора. При этом объем смеси не должен превышать объема «проскока» для системы аналит–сорбент. Через сорбционные трубки прокачивают 1 000 см^3 каждой градуировочной газовой смеси (подготовленных по п. 8.5.2). После прокачивания градуировочной газовой смеси сорбционную трубку отсоединяют от насоса (аспиратора) и герметично закрывают. Для каждой серии проб готовят новые трубки для градуировки.

8.4. Подготовка градуировочных газовых смесей

Градуировочные газовые смеси с известными значениями массовой концентрации определяемого соединения (1,3-бутадиен) приготавливают стандартизованными методами. Для этого применяют методы, приведенные в ГОСТ Р ИСО 16017-1—2007.

8.5. Установление градуировочной характеристики

8.5.1. Приготовление аттестованных газовых смесей для градуировки

Для построения градуировочного графика готовят серию аттестованных газовых смесей. Для этого применяют государственные стандартные образцы (ПГС) 1,3-бутадиена в азоте (концентрация исходного стандартного газового образца –241,1 мг/м^3) и готовят серию аттестованных газовых смесей различной концентрации. Расчет диапазона концентраций дозируемого соединения в приготавливаемых газовых смесях (мг/м^3) с учетом расхода газа-разбавителя (поверочный нулевой газ) осуществляют на ПЭВМ с помощью программного обеспечения «Микрогаз-Ф». Концентрация дозируемого соединения C_i в ПГС на выходе из установки рассчитывается по формуле:

$$C_i = \frac{C_{ai} \times q_{ai}}{Q_{ji}} = \frac{C_{ai} \times q_{ai}}{q_{ai} + \sum_{1}^{n-1} q_{ji}}, \text{ где} \qquad (1)$$

$C_{ш}$ – значение концентрации компонента (1,3-бутадиен) в исходной газовой смеси, мг/м^3;

$q_{п}$ – значение расхода исходной смеси с компонентом, приведенное к стандартным условиям, мл/мин;

$Q_{в}$ – суммарный объемный расход ПГС, приведенный к стандартным условиям, мл/мин;

$q_{пг}$ – значения объемных расходов газа-разбавителя, мл/мин;

n – количество потоков газов-разбавителей.

8.5.2. Приготовление аттестованных газовых смесей требуемой концентрации (табл. 1)

Рабочая аттестованная газовая смесь 1. На первый канал формирования газовых потоков подается исходная газовая смесь 1,3-бутадиена концентрацией 241,1 мг/м^3 с линейной скоростью 1 мл/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 499 мл/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,482 мг/м^3 (разбавление в 500 раз).

Рабочая аттестованная газовая смесь 2. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая аттестованная газовая смесь 1 1,3-бутадиена концентрацией 0,482 мг/м^3 с линейной скоростью 1 мл/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 240 мл/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,002 мг/м^3 (разбавление в 241 раз).

Рабочая аттестованная газовая смесь 3. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая аттестованная газовая смесь 1 1,3-бутадиена концентрацией 0,482 мг/м^3 с линейной скоростью 1 мл/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 200 мл/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,0024 мг/м^3 (разбавление в 201 раз).

Рабочая аттестованная газовая смесь 4. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая аттестованная газовая смесь 1 1,3-бутадиена концентрацией 0,482 мг/м^3 с линейной скоростью 1 мл/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 149 мл/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,0032 мг/м^3 (разбавление в 150 раз).

Рабочая аттестованная газовая смесь 5. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая аттестованная газовая смесь 1 1,3-бутадиена концентрацией 0,482 мг/м^3 с линейной скоростью 1 мл/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 119 мл/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,004 мг/м^3 (разбавление в 120 раз).

Рабочая аттестованная газовая смесь 6. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая аттестованная газовая смесь 1 1,3-бутадиена концентрацией 0,482 мг/м^3 с линейной скоростью 1 мл/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 23 мл/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,02 мг/м^3 (разбавление в 24 раза).

Рабочая аттестованная газовая смесь 7. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая аттестованная газовая смесь 1 1,3-бутадиена концентрацией 0,482 мг/м^3 с линейной скоростью 1 мл/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 11 мл/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,04 мг/м^3 (разбавление в 12 раз).

Рабочая аттестованная газовая смесь 8. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая аттестованная газовая смесь 1 1,3-бутадиена концентрацией 0,482 мг/м^3 с линейной скоростью 1 мл/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 4 мл/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,096 мг/м^3 (разбавление в 5 раз).

Таблица 1

Газовые смеси для установления градуировочной характеристики, полученные с помощью динамической установки «Микрогаз-Ф»

Исходная газовая смесь 1,3-бутадиена, мг/м^3	Первый канал формирования газовых потоков			Второй канал формирования газовых потоков		
	Линейная скорость исходной газовой смеси, мл/мин	Линейная скорость газа-разбавителя, мл/мин	Концентрация, мг/м^3	Линейная скорость исходной газовой смеси, мл/мин	Линейная скорость газа-разбавителя, мл/мин	Концентрация 1,3-бутадиена, мг/м^3
241,1	1	499	0,482	1	240	0,002
				1	200	0,0024
				1	149	0,0032
				1	119	0,004
				1	23	0,02
				1	11	0,04
				1	4	0,096
				Без разведения		0,482

Готовую аттестованную газовую смесь требуемой концентрации в объеме 1 дм^3 вносят на сорбционные трубки путем прокачивания с по-

мощью аспиратора в течение 5 мин со скоростью 0,2 дм^3/мин. Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной калибровки по 6 аттестованным газовым смесям (табл. 2).

Таблица 2

Аттестованные газовые смеси для установления градуировочной характеристики

Стандартная газовая смесь	2	3	4	5	6	7	8	9
Массовая концентрация 1,3-бутадиена в ПГС, мкг	0,002	0,0024	0,0032	0,004	0,02	0,04	0,096	0,482

8.5.3. Хроматографирование аттестованных газовых смесей

Сорбционную трубку с отобранной пробой заданной концентрации аттестованной газовой смеси (п. 8.5.2) устанавливают в термостат термодесорбера. На этапе «Десорбция» сорбционная трубка нагревается в термостате до заданной температуры и через нее продувается газ, унося анализируемый компонент в ловушку. После выхода хроматографа на готовность термодесорбер перейдет на этап «Анализ». На этапе «Анализ» кран поворачивается в положение «Анализ», и ловушка быстро нагревается до установленной температуры, затем происходит термическая десорбция сконцентрированного соединения и его перенос газом-носителем в рабочую капиллярную колонку хроматографа.

Рабочий режим хроматографа:

Температура колонки	70 °С
Температура детектора	220 °С
Температура испарителя	200 °С
Расход газа-носителя 1 (азот)	1,4 см^3/мин
Расход газа-носителя 2 (азот)	20 см^3/мин
Расход газа (водород)	20 см^3/мин
Расход газа (воздух)	600 см^3/мин
Скорость газа 1	27,2 см/с
Скорость газа 3	26,3 см/с
Поток газа 1	1,4 см^3/мин
Поток газа 3	1,4 см^3/мин
время удерживания:	
1,3-бутадиен	8,5 мин

8.5.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят раз в квартал в анализируемой серии измерений, определяют содержание исследуемого соединения в градуировочных газовых смесях, которые соответствуют началу, середине и концу градуировочного интервала. Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$|C_m - C| \le 0{,}10 \cdot C \text{, где} \qquad (2)$$

C – заданная концентрация 1,3-бутадиена в градуировочной смеси;

C_m – результат измерения массовой концентрации 1,3-бутадиена в газовом образце для градуировки.

При невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики эксперимент повторяют с другой градуировочной смесью. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики.

8.6. Отбор и хранение проб

8.6.1. Отбор проб атмосферного воздуха для определения массовых концентраций 1,3-бутадиена на сорбционные трубки проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 16017-1 и ГОСТ 17.2.3.01—86. Каждая проба воздуха одновременно отбирается на 2 трубки.

Перед каждым отбором проб один конец трубки маркируют на уровне 10 мм от входного отверстия. Трубки должны быть заполнены предварительно обработанным сорбентом таким образом, чтобы сорбент был расположен в зоне нагревания и отстоял от обоих концов трубки не менее чем на 14 мм, чтобы свести к минимуму погрешности, обусловленные диффузией при малой скорости прокачки (трубки содержат сорбент Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000). Для удержания сорбента в трубке используют силанизированное стекловолокно.

8.6.2. В сопроводительном документе указывают дату и место отбора, время начала и конца отбора пробы, расход воздуха. Метеоусловия на момент отбора пробы.

8.6.3. Отвинчивают металлические гайки на концах сорбционной трубки, присоединяют трубку к аспиратору в соответствии с обозначенным направлением потока воздуха и пропускают через сорбент 10 дм^3 анализируемого воздуха с расходом 0,2—0,5 дм^3/мин. После отбора пробы вновь герметизируют концы трубки и отправляют ее в лабораторию для анализа.

Если анализ проб не будет проведен в течение 8 ч после отбора, то сорбционные трубки помещают в чистый, охлаждаемый герметичный контейнер из металла. Срок хранения отобранных проб при комнатной температуре – не более 3 суток.

9. Выполнение измерений

Десорбция и анализ. Сорбционную трубку помещают в устройство для термической десорбции, трубку нагревают с целью десорбции паров 1,3-бутадиена в потоке газа-носителя. Направление потока газа должно быть обратным направлению потока воздуха во время отбора проб, т.е. маркированный конец трубки должен быть расположен у входа в колонку газового хроматографа. Для достижения оптимальной эффективности десорбции расход газа, проходящего через трубку, должен составлять от 30 до 50 $см^3$/мин.

Условия десорбции для десорбции 1,3-бутадиена из сорбционной трубки с пробой:

Подготовка (начальная)	
Температура трубки, °С	0
Температура ловушки, °С	–20
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	10
Время стабилизации, с	0 : 00 : 30
Десорбция	
Температура трубки, °С	200
Расход продувочного газа, $см^3$/мин	40
Время десорбции, мин	0 : 07 : 00
Анализ	
Температура ловушки (верхняя), °С	200
Скорость нагрева, °С/мин	2000
Время нагрева, мин	0 : 02 : 00
Очистка трубки	
Температура трубки, °С	250
Расход продувочного газа, $см^3$/мин	50
Сорбент, используемый в охлаждаемой ловушке (Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000), мг	40—100
Газ-носитель	азот

Условия хроматографирования отобранных проб воздуха п. 8.5.2.

После анализа трубки кондиционируют в термодесорбере в потоке газа-носителя в течении 30 мин.

Перед обработкой результатов необходимо проанализировать «холостую» пробу (сорбционная трубка, заполненная чистым сорбентом) по п. 9, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

10. Обработка (вычисление) результатов измерений

10.1. Массовую концентрацию 1,3-бутадиена в отобранной пробе воздуха $C_м$, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$C_м = \frac{m_р - m_в}{V_0}, \text{ где}$$

$m_р$ – масса 1,3-бутадиена в реальной пробе, мкг;

$m_в$ – масса 1,3-бутадиена в холостой пробе, мкг;

V_0 – объем воздуха, отобранного для анализа, приведенного к нормальным условиям, дм^3.

V_0 вычисляют по формуле:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273{,}2 \cdot P}{(273{,}2 + T) \cdot 760}, \text{ где}$$

V – объем протянутого воздуха, дм^3;

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

t – температура воздуха в момент отбора, °С.

10.2. За окончательный результат принимают результат среднеарифметического измерения в отобранной пробе воздуха.

11. Оформление результатов измерений

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

Δ – характеристика погрешности, мг/м^3, при $P = 0{,}95$, значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \frac{\delta \cdot C_м}{100}$, где значение δ приведено в п. 3.

12. Процедуры обеспечения достоверности измерений

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

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

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, являются поверочные газовые смеси 1,3-бутадиена, подготовленные в соответствии с п. 8.5.2, и внесенные на сорбционные трубки путем прокачивания определенного объема газовой смеси.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, проводят по результатам измерений массовой концентрации 1,3-бутадиена из сорбционных трубок с одинаковым содержанием 1,3-бутадиена.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

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

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации 1,3-бутадиена, 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 составило 7 %.

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).

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

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, являются поверочные газовые смеси 1,3-бутадиена, подготовленные в соответствии с п. 8.5.2 и внесенные на сорбционные трубки путем прокачивания определенного объема газовой смеси.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), проводят по результатам измерений массовой концентрации 1,3-бутадиена из сорбционных трубок с одинаковым содержанием 1,3-бутадиена.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \cdot 100\ \% \le R_{в}, \text{ где} \qquad (3)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации 1,3-бутадиена, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в одной лаборатории в разное время, разными операторами;

$R_в$ – предел внутрилабораторной прецизионности.

Значение предела внутрилабораторной прецизионности $R_в$ (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в разное время, разными операторами) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ составило 8 %.

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.

Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, являются поверочные газовые смеси 1,3-бутадиена, подготовленные в соответствии с п. 8.5.2. и внесенные на сорбционные трубки путем прокачивания определенного объема газовой смеси.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовой концентрации 1,3-бутадиена из сорбционных трубок с одинаковым содержанием 1,3-бутадиена.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

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

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации 1,3-бутадиена, 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) составило 10 %.

Если условие (4) не выполнено, процедуру повторяют. При повторном превышении предела воспроизводимости выясняют причины, при-

водящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.5. Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля процедуры измерений являются поверочные газовые смеси 1,3-бутадиена, подготовленные в соответствии с п. 8.5.2 и внесенные на сорбционные трубки путем прокачивания определенного объема газовой смеси. Образцы готовят таким образом, чтобы массовая концентрация 1,3-бутадиена соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона измерений.

Измерения массовых концентраций 1,3-бутадиена 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

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

C_i – результат контрольного измерения массовых концентраций 1,3-бутадиена в образце для контроля;

C_{am} – аттестованное значение массовых концентраций 1,3-бутадиена в образце для контроля.

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 1,3-бутадиена в образце для контроля.

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C_{am}, \text{ где} \quad (7)$$

$\pm \delta_л$ – границы относительной погрешности результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание. Допустимо границы абсолютной погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе вы-

ражения: $\delta_{л} = \sqrt{\delta_{1}^{2} + \Theta_{отб}^{2}}$, где $\delta_{1} = 0{,}84\sqrt{\delta^{2} - \Theta_{отб}^{2}}$, 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 пробоотборного устройства). Значение δ приведены в п. 3.

12.6. Оперативный контроль процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

13. Разработчики

Федеральным государственным учреждением науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Роспотребнадзора (Уланова Т. С., Зайцева Н. В., Нурисламова Т. В., Попова И. А., Терентьев Г. И., Гарбузова О. С., Мальцева О. А.).

gost.e-ecolog.ru