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 ванадия в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Методические указания
МУК 4.1.2953—11

1. Общие положения и область применения

Свидетельство об аттестации № 223.1.0276/01.00258/2010.

1.1. Настоящие методические указания предназначены для использования органами, осуществляющими государственный санитарно-эпидемиологический надзор, организаций Роспотребнадзора, научно-исследовательскими институтами, занимающимися вопросами гигиены окружающей среды, организациями, осуществляющими контроль качества атмосферного воздуха.

1.2. Методические указания устанавливают методику определения разовых и среднесуточных массовых концентраций ванадия в атмосферном воздухе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (далее – ICP-MS) в диапазоне 0,000005—0,02 мг/м^3, при отборе 1 м^3 воздуха.

Коэффициент пересчета ванадия на V_2O_5 = 1,78.

ПДК$_{с/с}$ ванадия (V) оксид в атмосферном воздухе составляет 0,002 мг/м^3 (ГН 2.1.6.1338—03), референтная концентрация при хроническом ингаляционном воздействии, составляет 0,00007 мг/м^3 (Р 2.1.10.1920—04).

1.3. Физико-химические и токсикологические свойства ванадия.

Ванадий (V) Атомная масса 50,94

gost.e-ecolog.ru

Ванадий – металл голубовато-серого цвета. $T_{пл}$ – 1 735 °С, плотность – 5,688 г/см^3. Обладает высокой химической активностью. Наиболее распространена пятиокись ванадия, плотность 3,35 г/см^3, $T_{пл}$ – 658 °С. При повышенных температурах пятиокись ванадия испаряется, умеренно растворяется в воде, хорошо растворяется в щелочах. Относится к 1 классу опасности.

2. Сущность метода

2.1. Измерения массовой концентрации ванадия проводят методом ICP-MS. В основе метода лежит использование аргоновой индуктивно связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для разделения и детектирования ионов.

Концентрирование ванадия из воздуха осуществляют аспирацией на фильтры АФА в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01.

Диапазон измерений массовых концентраций ванадия приведен в табл. 1.

Таблица 1

Наименование определяемого компонента, диапазон измерений

Наименование определяемого компонента	Диапазон измерений в воздухе, мг/м^3	Диапазон измерений в анализируемом растворе, мкг/дм^3
ванадий	от 0,000005 до 0,02 включ.	от 0,05 до 50 включ.

2.2. Характеристика масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой, используемого при выполнении измерений:

диапазон сканирования масс, а.е.м.: 2—260;

пределы обнаружения: Be ≤ 1,5 нг/дм^3, In ≤ 0,5 нг/дм^3, Bi ≤ 0,5 нг/дм^3;

чувствительность (имп./с на 1 мг/дм^3): Li(7) ≥ 30 · 10^6, Sr(88) ≥ 80 · 10^6, Tl(205) ≥ 40 · 10^6;

кратковременная стабильность, СКО: ≤ 3 %;

долговременная стабильность, СКО: ≤ 4 %;

двузарядные ионы, (Ce^{2+}/Ce^{+}): ≤ 3 %;

оксидные ионы, (CeO /Ce): ≤ 1,5 %;

уровень фона на массе 9: < 5 имп./с;

скорость работы детектора: ≥ 100 мкс на 1 ион;

микроаэрозольный распылитель MicroMist;

перистальтический насос для подачи образца;

распылительная камера с электронным Пельтье-охлаждением;

диаметр инжектора 2,5 мм.

3. Приписанная характеристика показателя точности измерений

Погрешность измерений соответствует характеристике, приведенной в табл. 2.

Таблица 2

Наименование определяемого компонента, диапазон измерений, показатель точности измерений при доверительной вероятности $P = 95$ %

Определяемый компонент	Диапазон измерений в воздухе, мг/м^3	Показатель точности измерений (границы относительной погрешности измерений), $\pm \delta^*$, %
ванадий	от 0,000005 до 0,02 включ.	21

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 и реактивы

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

4.1. Средства измерений

Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой с октопольной ячейкой Agilent 7500$_{cx}$ (№ 24863-08 в Государственном реестре средств измерений)

Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100 см^3 ГОСТ 1770

Дозаторы жидкости механические с погрешностью ± 0,1мм^3 объемом дозирования 1—5 см^3, 100—1 000 мм^3, 20—200 мм^3 с одноразовыми наконечниками, модель BIOHIT PROLINE

Пипетки вместимостью 1, 5, 10 см^3 ГОСТ 29227

---

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

Пробирки из полипропилена конические с винтовыми крышками градуированные на 15 см^3, ТС 15А	
Пробирки из полипропилена градуированные с винтовыми крышками на 50 см^3	
Аспиратор ПУ- 3Э исп. 1 («12»)	ТУ 4215-000-11696625
Секундомер механический	
Термометр	ГОСТ 28498
Барометр-анероид	

4.2. Стандартные образцы

Государственный стандартный образец состава раствора ионов ванадия	ГСО - 7267—96

4.3. Вспомогательные устройства

Система очистки воды Milli-Q Integral	
Сушильный шкаф ТС-1/20 СПУ	ТУ 9452-002-00141798
Шкаф вытяжной химический	ТУ 25-11.1630
Печь муфельная ПДП-18М или микроволновая система подготовки проб МС-6	ТУ 3442-001-31946633
Песчаная баня	
Кварцевые стаканы для муфельной печи	ТУ 21-23-238
Ультразвуковая мойка Elmasonic S 100H, объем 9,5 дм^3	
Газификатор или баллон для аргона	
Фильтродержатели для фильтров АФА	

4.4. Материалы

Фильтры аналитические аэрозольные АФА-ХП-20, АФА-ХА-20	ТУ 951892
Пленка лабораторная герметизирующая	

4.5. Реактивы

Кислота азотная (18-4), осч	ГОСТ 11125
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709
Деионизованная вода	ГОСТ Р 52501
Аргон жидкий или газообразный высокой чистоты (99,998 %)	ТУ-2114-005-00204760
Раствор с содержанием Er 1 мг/дм^3 (In, Tb, Rh или др.), производство Agilent Technologies, США	

Настроечный раствор для ICP-MS с содержанием Li, Mg, Y, Ce, Tl, Co 1 мкг/дм^3 (или Li, Y, Ce, Tl, Co 10 мкг/дм^3) производство Agilent Technologies, США

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. При выполнении работ соблюдаются меры противопожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004—91, имеются средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83, и соблюдаются правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79.

5.2. 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».

5.3. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76 и 12.1.005—88. Помещение оборудуется приточно-вытяжной вентиляцией.

5.4. При выполнении измерений на приборе соблюдают правила, указанные в «Инструкции по правилам эксплуатации масс-спектрометра».

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускается химик-аналитик, имеющий соответствующую квалификацию, опыт работы на масс-спектрометре, освоивший метод анализа и получивший удовлетворительные результаты оперативного контроля процедуры измерений. Операции по подготовке проб к анализу может выполнять лаборант или техник, имеющий опыт работы в химической лаборатории. К обслуживанию масс-спектрометра допускаются лица квалификации не ниже инженера КИП и А, прошедшие инструктаж по технике безопасности на рабочем месте и изучившие правила обслуживания спектрометра.

7. Условия измерений

7.1. При проведении процессов приготовления растворов и подготовки проб к анализу соблюдают следующие условия (ГОСТ 15150):

- температура воздуха 18—25 °С;
- атмосферное давление 630—800 мм. рт. ст.;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

7.2. Выполнение измерений на масс-спектрометре проводят в лабораторных помещениях, оборудованных согласно требованиям руководства по эксплуатации прибора. Градиент температуры не должен превышать 2 °С/ч.

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: отбор проб воздуха, подготовка посуды, деионизованной и дистиллированной воды, растворов, подготовка и градуировка прибора, подготовка проб.

8.1. Подготовка посуды

Новую одноразовую посуду вымыть в дистиллированной воде в ультразвуковой мойке при температуре 45—50 °С, хранить до использования в тефлоновых или полиэтиленовых емкостях в деионизованной воде. Фторопластовые стаканы для микроволновой системы пробоподготовки, кварцевую и стеклянную посуду многократно (10—12 раз) промыть в теплой проточной воде. Далее промывать в УЗ–мойке при температуре 45—50 °С: 2 раза в дистиллированной воде по 10 мин со сменой воды, затем 30 мин в HNO_3, разбавленной дистиллированной водой 1 : 5 (в пластиковом контейнере), промыть в дистиллированной воде 3—4 раза по 10 мин со сменой воды, ополоснуть деионизованной водой. Хранить в герметично закрытом пластиковом контейнере.

Пипетки многократно промывают горячей проточной водой, замачивают на 24 ч в HNO_3, разбавленной дистиллированной водой 1 : 5, промывают 4—5 раз в дистиллированной воде, меняя воду, ополаскивают деионизованной водой. Хранить в герметично закрытом пластиковом контейнере.

8.2. Приготовление растворов

8.2.1. *Основной раствор стандартного образца с содержанием ванадия 100 мг/дм^3.*

Раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией ионов ванадия 1 г/дм^3. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 ГСО состава раствора ионов металла и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раство-

ром азотной кислоты. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

8.2.2. *Раствор стандартного образца с массовой концентрацией ванадия 10 мг/дм^3.*

Готовят из основного раствора стандартного образца с массовой концентрацией ванадия 100 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 основного раствора стандартного образца и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором азотной кислоты. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в течение 3 месяцев.

8.2.3. *Раствор № 1 с массовой концентрацией ванадия 100 мкг/дм^3.*

Готовят из раствора стандартного образца с массовой концентрацией ванадия 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 0,5 см^3 раствора стандартного образца с массовой концентрацией ванадия 10 мг/дм^3 и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

8.2.4. *Раствор № 2 с массовой концентрацией ванадия 50 мкг/дм^3.*

Готовят из раствора стандартного образца с массовой концентрацией ванадия 10 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 0,5 см^3 раствора стандартного образца с массовой концентрацией ванадия 10 мг/дм^3 и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

8.2.5. *Раствор № 3 с массовой концентрацией ванадия 10 мкг/дм^3.*

Готовят из раствора № 1 с массовой концентрацией ванадия 100 мкг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 раствора № 1 и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором азотной кислоты. Хранят 3—5 дней в полипропиленовых пробирках.

8.2.6. *Раствор внутреннего стандарта с массовой концентрацией эрбия 100 мкг/дм^3.*

Готовят из основного раствора с содержанием эрбия 1 мг/дм^3.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 основного раствора с массовой концентрацией эрбия 1 мг/дм^3 и доводят объем в колбе до метки 1 %-м раствором азотной кислоты. Раствор хранят в полипропиленовой пробирке 2—3 дня.

8.2.7. *Раствор внутреннего стандарта с массовой концентрацией эрбия 1 мкг/дм^3 в деионизованной воде.*

Вносят 0,5 $см^3$ раствора внутреннего стандарта с содержанием эрбия 100 мкг/$дм^3$ в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят объем деионизованной водой до метки. Переливают в полипропиленовую пробирку. Используют свежеприготовленным.

8.2.8. *Раствор азотной кислоты 1 %-й.*

Смешивают 8 $см^3$ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,415 г/$см^3$ с 512 $см^3$ деионизованной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

8.2.9. *Для приготовления градуировочных растворов* растворы ванадия № 1, 2, 3, раствор внутреннего стандарта с массовой концентрацией эрбия 100 мкг/$дм^3$ и раствор 1 % HNO_3 в объемах, приведенных в табл. 3, автоматическим дозатором вносят в пробирки для автоматического пробоотборника вместимостью 6 мл (или другие пробирки, используемые при измерении концентрации растворов).

Градуировочные растворы применяют свежеприготовленными.

Таблица 3

Приготовление растворов для установления градуировочной характеристики при определении концентрации ванадия, объем полученного раствора 5 $см^3$

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Массовая концентрация ванадия в градуировочных растворах, мкг/$дм^3$	0	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	50,0
Объем раствора № 3 10 мкг/$дм^3$, $см^3$	–	0,05	–	0,5	–	–	–
Объем раствора № 2 50 мкг/$дм^3$, $см^3$	–	–	0,05	–	0,5	–	–
Объем раствора № 1 100 мкг/$дм^3$, $см^3$	–	–	–	–	–	0,5	2,5
Объем раствора эрбия 100 мкг/$дм^3$, $см^3$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Объем раствора 1% HNO_3, $см^3$	4,95	4,90	4,90	4,45	4,45	4,45	2,45

8.2.10. *Раствор с содержанием Li, Mg, Y, Ce, Tl, Co 1 мкг/$дм^3$.*

Настроечный раствор с содержанием Li, Mg, Y, Ce, Tl, Co 1 мкг/$дм^3$ производство фирмы Agilent (или другого производителя) применяют без дополнительных процедур подготовки.

При использовании настроечного раствора для ICP-MS с более высоким содержанием элементов (например, 10 мкг/$дм^3$) проводят соответствующее разбавление его 1 %-м раствором азотной кислоты.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 10 $см^3$ настроечного раствора с массовой концентрацией 10 мкг/$дм^3$ и доводят раствор до метки 1 %-м раствором HNO_3. Хранят в полиэтиленовой посуде.

8.3. Подготовка прибора

Масс-спектрометр подготавливают к работе в соответствии с Инструкцией по эксплуатации прибора.

После запуска прибора производят проверку рабочих характеристик прибора: чувствительности, уровня фона, уровня вторичных оксидных и двузарядных ионов.

Используют настроечный раствор, содержащий 1 мкг/$дм^3$ Li, Mg, Y, Ce, Tl, Co.

Пример режима проведения измерений приведен в таблице 4.

Таблица 4

Условия выполнения анализа на масс-спектрометре Agilent 7500_{cx}.

Параметр	Значение
Мощность высокочастотного сигнала, Вт	1500
Расстояние от горелки до отбирающего конуса, мм	7,2
Смещение горелки по горизонтали, мм	0,4
Смещение горелки по вертикали, мм	1
Скорость потока газа носителя, $дм^3$/мин	0,9
Скорость потока поддувочного газа, $дм^3$/мин	0,25
Насос для распылителя, об./мин	0,1
Температура распылительной камеры, °С	2
Вытягивающая линза 1, В	4,5
Вытягивающая линза 2, В	–100
Смещающая омега-линза для 7500_{cx}, В	–16
Омега-линза (отделяет ионы) для 7500_{cx}, В	3,8
Линза на входе реакционной ячейки, В	–20
Линза, фокусирующая на квадруполь, В	5
Линза на выходе реакционной ячейки	–20
Высокочастотное напряжение на октополе, В	160
Смещающее напряжение на октополе, В	–6
Смещающее напряжение на квадруполе, В	–3
Период интегрирования при концентрации до 50 мкг/$дм^3$, с	0,10
Период интегрирования при концентрации от 50 до 100 мкг/$дм^3$, с	0,010
Скорость подачи образца, $см^3$/мин	0,4

8.4. Установление градуировочной характеристики

Подготовка к выполнению измерений и градуировка прибора соответствуют требованиям ГОСТ Р ИСО 9169.

Градуировочную характеристику устанавливают на приготовленных градуировочных растворах.

Рабочую серию, состоящую из 5—6 растворов, готовят непосредственно перед использованием путем разведения рабочего раствора ионов ванадия и раствора эрбия для внутреннего стандарта 1 %-м раствором HNO_3 (табл. 3).

Определение градуировочной зависимости, обработка и хранение результатов градуировки выполняются программным обеспечением спектрометра.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед началом анализа проб. Проверка заключается в измерении содержания металла в 3 градуировочных растворах, концентрация которых соответствует градуировочному интервалу (начало, середина и конец шкалы).

Градуировка признается стабильной, если расхождение между известным значением массовых концентраций иона металла в растворе для градуировки и измеренным значением концентрации ванадия в этом растворе не превышает 10 %:

$$|C - C_t| \le 0{,}10 \cdot C_t, \text{ где}$$

C_t – известное значение массовой концентрации ванадия в растворе для градуировки;

C - измеренное значение массовой концентрации ванадия в растворе для градуировки.

Для обработки аналитического сигнала анализируемого раствора из 5—6 замеренных градуировочных растворов выбирают 3—4 наиболее близких к концентрациям исследуемых проб и используют их для построения градуировочного графика, проведения расчетов применяя программное обеспечение прибора, в качестве нулевой отметки в графике используют 1 % HNO_3 с добавлением внутреннего стандарта.

8.5. Отбор и хранение проб

Отбор проб атмосферного воздуха проводится согласно ГОСТ 17.2.3.01—86.

8.5.1. Для определения разовой концентрации ванадия исследуемый воздух аспирируют через фильтры АФА в течение 20—30 мин и отбирают не менее 1 $м^3$ воздуха для каждой пробы (фильтра).

Для определения среднесуточных концентраций отбирают 3—4 разовых пробы через равные промежутки времени в течение суток.

8.5.2. После отбора фильтр сворачивают вчетверо экспонированной поверхностью внутрь, маркируют, помещают в конверт из кальки и в полиэтиленовый пакет.

8.5.3. В сопроводительном документе указывают дату, место отбора, время начала и конца отбора пробы, расход воздуха, температуру воздуха и атмосферное давление на момент отбора пробы.

8.6. Подготовка проб к анализу

Микроволновая пробоподготовка.

Экспонированные фильтры помещают во фторопластовые стаканы, вносят 0,1 $см^3$ внутреннего стандарта с массовой концентрацией Er 1 $мг/дм^3$, добавляют 5 $см^3$ концентрированной HNO_3 (плотностью 1,415 $г/см^3$) и минерализуют пробы в соответствии с методикой к микроволновой системе пробоподготовки.

Минерализованную пробу переносят в мерную полипропиленовую пробирку вместимостью 15 $см^3$, 2—3 раза ополаскивают стакан с крышкой, встряхивая его с 1 $см^3$ деионизованной воды, и переносят каждый смыв в пробирку, доводят объем пробы до 10 $см^3$ деионизованной водой, закрывают пробирку, перемешивают пробу.

Подготовка проб в муфельной печи.

Экспонированные фильтры помещают в кварцевые стаканчики, вносят 0,1 $см^3$ внутреннего стандарта с массовой концентрацией Er 1 $мг/дм^3$.

Стаканчики устанавливают в муфельную печь. Выдерживают при температуре 100 °С 40—60 мин, далее при температуре 250 °С 40—60 мин, озоляют при температуре 450—500 °С 3,5 ч.

Образовавшуюся золу смачивают 0,3 $см^3$ концентрированной HNO_3 (плотностью 1,415 $г/см^3$), нагревают на песчаной бане и упаривают до состояния влажных солей.

После остывания растворяют в 5 $см^3$ 1 % HNO_3, переносят в мерную полипропиленовую пробирку вместимостью 15 $см^3$, 2—3 раза ополаскивают стаканчик 1 $см^3$ 1 % HNO_3, перенося каждый смыв в пробирку, объем доводят до 10 $см^3$ 1 % HNO_3, закрывают пробирку, перемешивают пробу.

Растворы проб, полученные после минерализации, подготавливают к измерению, проводя разбавление в 10 раз.

Для этого в пробирку автоматического пробоотборника (или другую пробирку, из которой распыляют пробу при измерении) внести

0,5 мл пробы и 4,5 мл деионизованной воды (для проб с пробоподготовкой в микроволновой системе) или 1 % HNO_3 (для проб из муфельной печи). Для проб из муфельной печи этот этап разбавления можно пропустить. В зависимости от этого необходимо скорректировать объем внутреннего стандарта, вносимого перед минерализацией пробы.

Пробирки закрывают герметизирующей лабораторной пленкой.

Для каждой партии проб (или как минимум на каждые 20 проб) одновременно с анализируемыми пробами готовят 2—3 холостые пробы, состоящие из неэкспонированных фильтров из той же партии, что и экспонированные фильтры.

Подготовленные растворы направляют на измерение.

В растворах холостых и исследуемых проб в градуировочных растворах должна быть одинаковая концентрация внутреннего стандарта.

8. Выполнение измерений

Перед началом измерения подготовленных проб измеряют 1—2 свежеприготовленных раствора стандартного образца. Для выявления и учета возможных изменений чувствительности прибора повторные измерения растворов стандартного образца проводят через 15—20 образцов. Замер проводят с учетом внесенного внутреннего стандарта, используя программное обеспечение масс-спектрометра.

При измерении растворов со значением более 50 мкг/дм^3 рекомендуется дополнительное разбавление пробы.

Измеряют раствор внутреннего стандарта с массовой концентрацией эрбия 1 мкг/дм^3 в деионизованной воде для определения предела обнаружения.

10. Обработка (вычисление) результатов измерений

10.1. Результат определения элемента представляют как среднее параллельных (не менее двух) измерений анализируемого раствора.

Массовую концентрацию ванадия в атмосферном воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(\bar{a} - xn) \cdot V_1 \cdot K}{V_0}, \text{ где}$$

C – массовая концентрация ванадия в атмосферном воздухе, мг/м^3;

$\bar{a}$ – среднее значение массовой концентрации ванадия в растворе пробы, мкг/дм^3;

xn – массовая концентрация ванадия в растворе холостой пробы, мкг/дм^3;

V_1 – первоначальный объем минерализованной пробы, дм^3;

K – коэффициент разбавления;

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 измерения единичной отобранной пробы воздуха.

11. Оформление результатов измерений

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

Δ – характеристика погрешности, мг/м^3, при $P = 0{,}95$, значение Δ рассчитывают по формуле:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot C}{100}, \text{ где}$$

δ – показатель точности измерений, значение показателя точности измерений приведено в табл. 2.

12. Процедуры обеспечения достоверности измерений

Обеспечение достоверности измерений в пределах лаборатории организуют и проводят путем проведения проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, промежуточной прецизионности, воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 и РМГ 76.

12.1. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, являются аттестованные растворы ионов ванадия, подготовленные в соответствии с п. 8.2, внесенные на фильтры АФА.

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

концентрации ванадия на фильтрах АФА с одинаковым содержанием ванадия.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \cdot 100\ \% \le r\text{, где} \qquad (1)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации ванадия, полученные в условиях повторяемости;

r – предел повторяемости, значение предела повторяемости приведено в табл. 5.

Если условие (1) не выполняется, процедуру повторяют.

При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Таблица 5

Значение предела повторяемости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений в анализируемом растворе, мкг/дм³	Диапазон измерений в воздухе, мг/м³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в условиях повторяемости). r, %
от 0,05 до 50 включ.	от 0,000005 до 0,02 включ.	9

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

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, являются аттестованные растворы ионов ванадия, подготовленные в соответствии с п. 8.2, внесенные на фильтры АФА.

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

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия:

$$\frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \cdot 100\,\% \le R_1, \text{ где} \qquad (2)$$

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

R_1 – предел внутрилабораторной прецизионности, значение предела внутрилабораторной прецизионности приведено в табл. 6.

Если условие (2) не выполняется, процедуру повторяют.

При повторном превышении предела промежуточной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Таблица 6

Значение предела внутрилабораторной прецизионности при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений в анализируемом растворе, мкг/дм³	Диапазон измерений в воздухе, мг/м³	Предел внутрилабораторной прецизионности (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в разное время, разными операторами), R_1, %
от 0,05 до 50 включ.	от 0,000005 до 0,02 включ.	12

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, являются аттестованные растворы ионов ванадия, подготовленные в соответствии с п. 8.2, внесенные на фильтры АФА.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовой концентрации ванадия на фильтрах АФА с одинаковым содержанием ванадия.

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 ванадия, полученные в условиях воспроизводимости, т. е. в разных лабораториях;

R – предел воспроизводимости, значение предела воспроизводимости приведено в табл. 7.

Если условие (3) не выполняется, процедуру повторяют.

При повторном превышении предела воспроизводимости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Таблица 7

Значение предела воспроизводимости при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений в анализируемом растворе, мкг/дм^3	Диапазон измерений в воздухе, мг/м^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
от 0,05 до 50 включ.	от 0,000005 до 0,02 включ.	35

12.4. Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Образцами для контроля процедуры измерений являются аттестованные растворы ионов ванадия, подготовленные в соответствии с пунктом 8.2 настоящих МУ, внесенные на фильтры АФА.

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

Измерения массовой концентрации ванадия 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:

$$K_к = |C_i - C_{ат}|, \text{ где}$$

C_i – результат контрольного измерения массовой концентрации ванадия в образце для контроля;

$C_{ат}$ – аттестованное значение массовой концентрации ванадия в образце для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta'_{л}, \text{ где}$$

Δ', – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, и соответствующие аттестованному значению ванадия в образце для контроля, рассчитывают по формуле:

$$\Delta'_{л} = 0{,}01 \cdot \delta'_{л} \cdot C_{ат}, \text{ где}$$

$\delta'_{л}$ – границы относительной погрешности результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \qquad (4)$$

При невыполнении условия (4) эксперимент повторяют.

При повторном невыполнении условия (4) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание. Допустимо границы абсолютной погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\delta'_{л} = 0{,}84 \cdot \sqrt{\delta^2 - \Theta^2}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений. $\pm\delta$ – границы относительной погрешности измерений. Значение δ приведены в табл. 2, $\pm\Theta$ – погрешность отбора (5 % – паспорт к пробоотборному устройству).

12.5. Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

На фильтр № 1 наносят раствор стандартного образца с концентрацией в пределах диапазонов измерений с учетом разбавлений по методике.

На фильтр № 2 из этой же партии наносят раствор стандартного образца с концентрацией выше предыдущей на 50—150 % с учетом диапазона измерений в анализируемом растворе, мкг/дм^3.

Выполняют процедуру подготовки проб к анализу.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| \overline{C}_2 - \overline{C}_1 - C_д \right|, \text{ где}$$

$\overline{C}_2$ – среднее значение результата измерений (не менее двух) массовой концентрации металла в пробе с известной добавкой № 2;

$\overline{C}_1$ – среднее значение результата измерений (не менее двух) массовой концентрации металла в пробе с известной добавкой № 1;

$C_д$ – величина разницы между добавками № 1 и 2.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{л,\overline{C}_2} + \Delta^2_{л,\overline{C}_1}}, \text{ где}$$

$\Delta^2_{л,\overline{C}_2}$, $\Delta^2_{л,\overline{C}_1}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, соответствующие массовой концентрации металла в пробе с известной добавкой № 2 и в пробе с известной добавкой № 1 соответственно.

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

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (5)$$

При невыполнении условия (5) контрольную процедуру повторяют.

При повторном невыполнении условия (5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

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

13. Разработчики

«Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Роспотребнадзора (Уланова Т. С., Зайцева Н. В., Стенно Е. В., Вейхман Г. А., Баканина М. А., Шардакова Ю. В., Гилева О. В.).

gost.e-ecolog.ru