Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3119—13

Издание официальное

Москва • 2014

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3119—13

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций аминопиралида в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1263—9

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, О. Е. Егорченкова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 29 октября 2013 г. № 3).

3. Утверждены врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации А. Ю. Поповой 30 октября 2013 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 28.02.14

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 18

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 8(495)952-50-89

© Роспотребнадзор, 2014
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2014

УТВЕРЖДАЮ
Врио руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главного государственного санитарного врача Российской Федерации
А. Ю. Попова
30 октября 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3119—13

Свидетельство об аттестации МВИ № 01.00282-2008/0162.29.04.13 от 29.04.13.

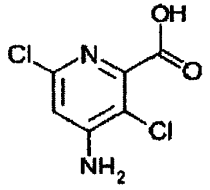
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации аминопиралида в диапазоне 0,001—0,01 мг/м^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: аминопиралид.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 4-Амино-3,6-дихлорпиридин-2-карбоновая кислота.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_6H_4Cl_2N_2O_2$.

Молекулярная масса: 207,0.

Желтоватый порошок. Температура плавления 163,5 °С, разлагается в точке плавления. Давление паров $9{,}52 \times 10^{-6}$ мПа (20 °С). Растворимость в воде 2,48 г/дм^3 при 18 °С (pH = 2,35); 205 г/дм^3 (pH = 7). Растворимость в органических растворителях при 20 °С (г/дм^3): гептане – < 0,010; ксилоле – 0,043; 1,2-дихлорэтане – 0,189; этилацетате – 4,0; ацетоне – 29,2; метаноле – 52,2. Коэффициент распределения н-октанол/вода Kow log P = 1,75 при pH = 5; 2,87 при pH = 7; 2,96 при pH = 9 (при температуре 19 °С).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 5 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 5 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность LC_{50} для крыс – более 5 500 мг/дм^3.

Область применения. Аминопиралид – гербицид системного ауксиноподобного действия из группы пиридинкарбоновых кислот. Рекомендуется для послевсходовой обработки зерновых культур и пастбищ против широкого спектра широколистных сорняков.

1. Погрешность измерений

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

Таблица

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

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Характеристика погрешности, $\pm\delta$, %, $P = 0{,}95$	Показатель повторяемости (среднеквадатичное отклонение повторяемости), σ_r, мг/м^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_R, мг/м^3	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, мг/м^3	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученных в разных лабораториях), R, мг/м^3 ($P = 0{,}95$)
Атмосферный воздух	0,001—0,01 мг/м^3	18	$0{,}018 \cdot \bar{X}$	$0{,}025 \cdot \bar{X}$	$0{,}05 \cdot \bar{X}$	$0{,}07 \cdot \bar{X}$

$\bar{X}$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м^3).

2. Метод измерений

Измерения концентраций аминопиралида выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным (ЭЗД) и масс-селективным детектором (МСД). Газохроматографическому измерению предшествует стадия дериватизации вещества в метиловый эфир.

Концентрирование веществ из воздуха осуществляют на пробоотборные трубки, заполненные пористым полимерным сорбентом, или фильтры высокой плотности, экстракцию с сорбента выполняют ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 89,2 %.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \cdot 10^{-14}$ г/с, масс-селективным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярными колонками	
Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст.	ТУ 2504-1799—75
Весы лабораторные, аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг	ГОСТ Р 53228—08
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-5 и 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Микрошприц вместимостью 10 мм^3	
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0; 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное, с диапазонами расхода 0,2—1,0 дм^3/мин и	

1,0—5,0 дм^3/мин и пределом допустимой погрешности ± (5—7) %	
Термометр лабораторный шкальный, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88

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

3.2. Реактивы

Аминопиралид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,9 %	
Азот газообразный нулевой, марка А (99,999 %), в баллонах	ТУ 6-21-39—96
Гелий газообразный вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-14-2167—84
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Вода для лабораторного анализа (деионизованная, бидистиллированная)	ГОСТ Р 52501—05
н-Гексан (гексан), для ВЭЖХ	ТУ 6-09-06-657—84
Калия гидроокись (гидроксид калия), гранулированный, хч	ГОСТ 24363—80
Калий углекислый (карбонат калия, поташ), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Кислота соляная, концентрированная, хч	ГОСТ 3118—77
Кислота уксусная, ледяная, хч	ГОСТ 61—75
Метиламин гидрохлорид, ч	ТУ 6-09-3755—74
Мочевина, чда	ГОСТ 6691—77
Натрий азотисто-кислый (нитрит натрия), хч	ГОСТ 4197—74
Натрия гидроокись (гидроксид натрия), хч	ГОСТ 4328—77
Натрий хлористый, хч	ГОСТ 4233—77
Пропанол-1 (н-пропанол), хч	ТУ6-09-4344—77
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85
Силикагель для колоночной хроматографии (0,200—0,500 мм, 40 А)	
Эфир диэтиловый (этиловый эфир), чда	ТУ 2600-001-43852015—02

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

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Аппарат для встряхивания или орбитальный шейкер, диапазон регулировки оборотов 50—200 об./мин, орбита до 10 мм	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая	ТУ 46-22-603—75
Бумага индикаторная универсальная pH 1—10	ТУ 6-09-1181—89
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки стеклянные конусные диаметром 36—56 мм	ГОСТ 25336—82
Гигрометр с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 %	ТУ 25-11-1645—84
Груша резиновая	ТУ9398-05-0576-9082—03
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Колбы конические (плоскодонные) с пришлифованной пробкой вместимостью 100, 250—300 и 400—500 $см^3$	ГОСТ 23932—90
Колбы круглодонные на шлифе (для упаривания) вместимостью 50, 100, 150 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Лед	
Мешалка магнитная	
Пробирка со шлифом вместимостью 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стаканы химические вместимостью 100, 150 и 2 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Склянка из темного стекла	
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Трубки для отбора проб воздуха 2-секционные (длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм), заполненные пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида (100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней) – (пробоотборные)	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 14 % – циан-	

пропилфенил, 86 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенил, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)

Примечание: Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

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

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением», ПБ-03-576—03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

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

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Измерениям предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, градуировочных растворов, раствора внесения, получение N-нитрозо-N-метилмочевины (при необходимости) и раствора диазометана, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

Ацетон перегоняют над небольшим количеством перманганата калия и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.2. н-Гексан

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.1.3. Очистка ацетонитрила

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Приготовление 0,1N раствора соляной кислоты

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$, содержащую 300—400 $см^3$ деионизованной воды, помещают 8,3 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление раствора гидроксида калия с массовой долей 40 % (40 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают (20 ± 0,1) г гидроксида калия, растворяют в 25—30 $см^3$ дистиллированной воды, доводят водой до метки. Раствор хранят в ёмкости из полипропилена не более 1 месяца.

7.4. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины

Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу на шлифе вместимостью 1 $дм^3$, снабженную обратным холодильником, помещают 80 г метиламина гидрохлорида и 300 г мочевины, растворяют содержимое в 400 $см^3$ воды и кипятят 3 ч с

обратным холодильником на водяной бане. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры и добавляют в него 110 г нитрита натрия, охлаждают в бане со льдом, содержащим хлорид натрия, до 0 °С и медленно при перемешивании добавляют в смесь 600 г льда и 60 см^3 концентрированной серной кислоты, помещенную в стакан вместимостью 2 дм^3, охлаждаемый снаружи смесью льда с хлоридом натрия. Выпавшие кристаллы нитрозометилмочевины немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера, хорошо отсасывают под вакуумом и промывают на фильтре ледяной водой.

Внимание! Нитрозометилмочевину хранят в темной склянке в холодильнике, так как под действием света и тепла она может взорваться.

7.5. Получение раствора диазометана

Диазометан взрывоопасен и ядовит. Все работы необходимо проводить в вытяжном шкафу!

В коническую колбу на 100 см^3 вносят 20 см^3 40 %-го раствора гидроксида калия и 50 см^3 диэтилового эфира, колбу помещают в баню со льдом и охлаждают до температуры 2—5 °С. В охлажденную смесь порциями при перемешивании на магнитной мешалке или путем встряхивания вносят 5 г нитрозометилмочевины. Реакционную смесь выдерживают на холоду 10 мин. Затем эфирный слой сливают в чистую коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 10—15 гранул гидроксида калия и колбу оставляют в бане со льдом на 2,5—3 ч для осушения раствора.

Раствор диазометана в эфире годен к употреблению при хранении в холодильнике в течение 1—2 суток. При хранении сосуды с диазометаном нельзя плотно закрывать!

7.6. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения

7.6.1. *Исходный раствор аминопиралида для градуировки (концентрация 200 мкг/см^3).* В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 0,0200 г вещества, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение 6 месяцев.

7.6.2. *Исходный раствор метилового эфира аминопиралида для градуировки (соответствует концентрации аминопиралида 1 мкг/см^3).*

В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 0,5 см^3 исходного раствора вещества с концентрацией 200 мкг/см^3 (п. 7.6.1), растворитель отдувают потоком теплого воздуха, вносят 3 см^3 раствора

диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Для освобождения от избытка диазометана вносят в колбу 0,1 г силикагеля, выдерживают еще 15 мин. Затем добавляют в колбу 0,1 $см^3$ н-пропанола, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (не помещая колбу на подогретую водяную баню) до влажного остатка. Вносят в колбу 1 $см^3$ гексана и вновь отдувают растворитель до влажного остатка (отсутствие запаха эфира).

Остаток растворяют в гексане, перенося порциями растворителя по 10—15 $см^3$ в мерную колбу на 100 $см^3$, доводят объем до метки, перемешивают.

Раствор метилового эфира аминопиралида с концентрацией 1 мкг/$см^3$ хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

Растворы № 2—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходных растворов.

7.6.3. *Рабочие растворы № 2—5 метилового эфира аминопиралида для градуировки (соответствует концентрации аминопиралида 0,01—0,1 мкг/$см^3$).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 $см^3$ исходного раствора метилового эфира аминопиралида (приготовленного по п. 7.6.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией аминопиралида 0,01; 0,02; 0,05 и 0,1 мкг/$см^3$ соответственно.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

7.6.4. *Раствор аминопиралида для внесения (концентрация 1 мкг/$см^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 0,5 $см^3$ исходного раствора, приготовленного по п. 7.6.1, разбавляют ацетоном до метки.

Раствор хранят в морозильной камере при температуре –18 °С в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения веществ методом «внесено–найдено», а также контроле точности измерений методом добавок.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мкВ · с) от концентрации аминопиралида в растворе (мкг/$см^3$), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки № 2—5.

В испаритель хроматографа вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по пп. 7.8.1 или 7.8.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений.

Устанавливают площади пика (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость. Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 9 % от параметров градуировочной характеристики, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.8. Условия хроматографирования

7.8.1. *Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором.*

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент (14 % – цианпропилфенил, 86 % – диметилполисилоксан) (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: 320 °С.

Температура испарителя: 240 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 8 градусов в минуту до температуры 200 °С, выдержка 5 °мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 8 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 280 °С, выдержка 2 мин.

Газ-носитель – азот, поток 1,0 $см^3$/мин, средняя линейная скорость: 27 см/с, давление 99,6 кПа.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

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

7.8.2. *Хроматограф газовый с масс-селективным детектором (метод подтверждения).*

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

Температура детектора: 320 °С,

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

Температура испарителя: 250 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 120 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 220 °С.

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

Давление – 105,8 кПа.

Средняя линейная скорость – 43 см/с.
Хроматографируемый объем: 1 мм^3.
Режим сканирования – SCAN.
Линейный диапазон детектирования: 0,01—0,1 нг.

8. Отбор и хранение проб

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест».

Воздух аспирируют через стеклянную сорбционную трубку для отбора проб воздуха 2-секционную (длиной 100 мм, внутренним диаметром 8 мм), заполненную пористым полимерным сорбентом на основе 2,6-дифенил-п-фениленоксида (100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней) с объемным расходом 1—2 дм^3/мин или фильтр сильной плотности, помещенный в фильтродержатель с объемным расходом 2—4 дм^3/мин. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,001 мг/м^3) необходимо отобрать 20 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °С – 14 дней.

9. Выполнение определения

Содержимое экспонированной сорбционной трубки (сорбент и стекловату) переносят в химический стакан вместимостью 100 см^3, заливают 10 см^3 ацетона, помещают на ультразвуковую баню на 10 мин. Растворитель декантируют в круглодонную колбу вместимостью 100 см^3 и повторяют экстракцию новой порцией ацетона объемом 10 см^3, выдерживая на ультразвуковой бане 10 мин.

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 10 см^3 смеси: ацетонитрил 0,1М – раствор соляной кислоты (1 : 1, по объему), в течение 5 мин держат на ультразвуковой бане и помещают на встряхиватель на 60 мин. Экстракционную смесь сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями смеси объемом 10 см^3, выдерживая на встряхивателе по 60 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Для освобождения от следов воды в колбу вносят 4—5 см^3 ацетонитрила и вновь упаривают.

Вносят 2 см^3 раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Для освобождения от избытка диазометана вносят в колбу 0,1 г силикагеля, выдерживают еще 15 мин. Затем добавляют в

колбу 0,1 см^3 н-пропанола, отдувают растворитель потоком теплого воздуха (не помещая колбу на подогретую водяную баню) до влажного остатка. Вносят в колбу 1 см^3 н-гексана и вновь отдувают растворитель до влажного остатка (отсутствие запаха эфира).

Остаток растворяют в 2 см^3 н-гексана, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.8.1 или 7.8.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков метилового эфира вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию аминопиралида в хроматографируемом растворе.

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

10. Обработка результатов анализа

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

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

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

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

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

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

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °С;

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

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин;

t – длительность отбора пробы, мин;

R – коэффициент, равный 0,357 для атмосферного воздуха.

11. Оформление результатов измерений

Результат анализа представляют в виде:

$(\bar{X} \pm \Delta)$ мг/м^3, при вероятности $P = 0,95$, где

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов определений, мг/м^3;

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3;

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности по диапазону концентраций, табл.), %.

Если содержание компонента менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«*содержание вещества в пробе атмосферного воздуха – менее 0,001 мг/м^3*»*

* *– 0,001 мг/м^3 – предел обнаружения вещества в пробе атмосферного воздуха (при отборе 20 дм^3 воздуха).*

12. Контроль качества результатов измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят в начале и по окончании каждой серии анализов.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех концентраций образцов для градуировки, содержание вещества в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,01 до 0,1 мкг/см^3.

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

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

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

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

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

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее

стабильности с использованием других градуировочных растворов вещества, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.7.

Стабильность результатов измерений контролируют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов.

12.2. Плановый внутрилабораторный оперативный контроль процедуры выполнения анализа проводится методом добавок.

Образцами для контроля являются реальные пробы атмосферного воздуха. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб воздуха должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора проб экстракт с экспонированной трубки или фильтра делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – X. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (величина добавки $X_д$ должна соответствовать 50—150 % от содержания компонента в пробе, общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – X'. Результаты анализа исходной рабочей пробы (X) и рабочей пробы с добавкой (X') получают в условиях повторяемости (один аналитик, использование одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.).

Величина добавки $C_д$ должна удовлетворять условию:

$$C_д \geq \Delta_{л,\bar{X}} + \Delta_{л,\bar{X}'}, \text{ где}$$

$\pm\Delta_{л,\bar{X}}$ ($\pm\Delta_{л,\bar{X}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/м^3.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = \pm 0{,}84\ \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации, где Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м^3.

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), %.

gost.e-ecolog.ru