**Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение концентраций ацифлуорфена в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3088—13**

Издание официальное

**Москва • 2013**

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение концентраций ацифлуорфена в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

**Методические указания**
**МУК 4.1.3088—13**

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций ацифлуорфена в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013. —16 с.

ISBN 978—5—7508—1224—0

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (Г. 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 30 мая 2013 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 29 июля 2013 г.

4. Введены впервые.

**ББК 51.21**

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 04.10.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 200 экз. Заказ 57

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 (495)952-50-89

**© Роспотребнадзор, 2013**
**© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013**

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 2013 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Измерение концентраций ацифлуорфена в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

## Методические указания МУК 4.1.3088—13

Свидетельство об аттестации от 16.01.2013 № 01.00282—2008/0148.16.01.13.

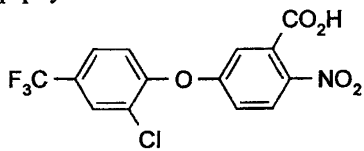
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации ацифлуорфена в диапазоне 0,001—0,01 мг/м$^3$.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Название действующего вещества по ИСО: ацифлуорфен.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 5-(2-хлор-α,α,α-трифтор-*p*-толилокси)-2-нитробензойная кислота.

Структурная формула:




Эмпирическая формула: $C_{14}H_7ClF_3NO_5$.

Молекулярная масса: 361,7 г/моль.

Твердое вещество желто-коричневого цвета. Температура плавления: 142—160 °С. Давление паров при 20 °С менее 0,01 мПа. Растворимость в органических растворителях при 25 °С (г/кг): ацетон – 600; эта-

нол – 500; дихлорметан – 50; ксилол, керосин – менее 10. Растворимость в воде при 23—25 °С (г/дм$^3$): 6,081 (pH 7); 6,071 (pH 9).

Ацифлуорфен стабилен в кислой и щелочной средах, при pH от 3 до 9 (40 °С). Разлагается при температуре выше 235 °С, а также под действием ультрафиолетового света, $DT_{50}$ с. – 110 ч. Константа кислотности pKa 3,86.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль и пары.

*Область применения*

Ацифлуорфен – гербицид из группы бифениловых эфиров, эффективен в борьбе с двудольными однолетними сорными растениями.

## 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

## 2. Метод измерений

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

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

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,01 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 85,2 %.

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 $3,5 \times 10^{-14}$ г/с, масс-селективным детектором и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и

| | |
|---|---|
| пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст. | ТУ 2504-1799—75 |
| Весы аналитические с пределом взвешивания 110 г и пределом допустимой погрешности 0,001 г | 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; 10,0 см$^3$ | ГОСТ 29227—91 |
| Пробоотборное устройство 2-канальное с диапазонами расхода 0,2—1,0 дм$^3$/мин и 5,0—1,0 дм$^3$/мин и пределом допустимой погрешности ± (5—7) % | |
| Термометр лабораторный шкальный, пределы измерения –35—55 °С | ТУ 25-1102.055—83 |
| Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 500 и 1 000 см$^3$ | ГОСТ 1770—74 |
| Гигрометр психометрический с диапазоном измерений относительной влажности от 30 до 90 % и пределом допускаемой абсолютной влажности ± (5—7) % | ТУ 25-11-1645—84 |

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

### *3.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Ацифлуорфен, аналитический стандарт с содержанием основного компонента 99,9 % | |
| Азот газообразный нулевой, в баллонах | ТУ 6-21-39—96 |
| Гелий газообразный вч, в баллонах | ТУ 0271-001-45905715—02 |
| Ацетон, осч | ГОСТ 2603—79 |
| Ацетонитрил для хроматографии, хч | ТУ 6-09-14.2167—84 |
| Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная или деионизованная) | ГОСТ Р 52501—05 |
| н-Гексан, хч | 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 уксусная, ледяная, хч | ГОСТ 61—75 |

| | |
|---|---|
| Метиламин гидрохлорид, ч | ТУ 6-09-3755—74 |
| Мочевина, чистая для анализа | 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 |
| 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 требующей дополнительной очистки растворителей.

### *3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы*

| | |
|---|---|
| Аппарат для встряхивания | ТУ 64-1-2851—78 |
| Баня водяная | |
| Бумага индикаторная универсальная pH 1—10 | ТУ 6-09-1181—89 |
| Воронка Бюхнера | ГОСТ 9147—80 |
| Воронки химические конусные | ГОСТ 25336—82 |
| Груша резиновая | ТУ 9398-005-0576-9082—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 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 | |
| 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 трубки | |
| Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30 | |

Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающим вакуум до 10 мбар
Установка для перегонки растворителей
Холодильник обратный
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 14 % цианпропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)
Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана (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—09, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостный хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83. Содержание вредных веществ в воздухе на 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 оператора

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, растворов 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.

### *7.2. 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.

### *7.3. Получение N-нитрозо-N-метилмочевины*

В отсутствии коммерческого препарата нитрозометилмочевины осуществляют его синтез.

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 вливают 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.

### *7.4. Получение раствора диазометана*

Диазометан взрывоопасен и очень 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 холоде 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—3,0 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!

### *7.5. Приготовление градуировочных растворов и раствора внесения*

*7.5.1. Исходный раствор ацифлуорфена 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.

*7.5.2. Исходный раствор метилового эфира ацифлуорфена для градуировки (соответствует концентрации ацифлуорфена 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. 7.5.1), 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 ацифлуорфена 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.

*7.5.3. Рабочие растворы № 2—5 метилового эфира ацифлуорфена для градуировки (соответствует концентрации ацифлуорфена 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 ацифлуорфена (приготовленного по п. 7.5.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—5 с концентрацией ацифлуорфена 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.

*7.5.4. Раствор ацифлуорфена для внесения (концентрация 1 мкг/см$^3$).* В мерную колбу вместимостью 100 см$^3$ помещают 0,5 см$^3$ исходного, приготовленного по п. 7.5.1, 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».

### *7.6. Установление градуировочной характеристики*

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

В испаритель газового хроматографа вводят по 1 мм$^3$ каждого градуировочного раствора, приготовленного по п. 7.5.3 и анализируют в условиях хроматографирования по пп. 7.7.1 или 7.7.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков метилового эфира ацифлуорфена, на основании которых строят градуировочную зависимость.

### *7.7. Условия хроматографирования*

7.7.1. Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,4 \cdot 10^{-14}$ г/с.

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 14 % цианпропилфенилполисилоксана и 86 % диметилполисилоксана (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура: детектора – 320 °С;
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.

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

Хроматографическая, капиллярная, кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % фенилполисилоксана и 95 % диметилполисилоксана (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 – 100 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 200 °С, выдержка 5 мин, нагрев колонки со скоростью 8 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 6 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 300 °С.

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

Давление: 96,8 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 с объемным расходом 1—2 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную трубку, заполненную пористым полимерным сорбентом. Для определения вещества на уровне предела обнаружения (0,001 $мг/м^3$) необходимо отобрать 20 $дм^3$ воздуха. Экспонированные трубки, герметизированные заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения отобранных проб в холодильнике при температуре 4 °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.

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 $см^3$ гексана, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в пп. 7.7.1 или 7.7.2.

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

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,1 $мкг/см^3$, разбавляют 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

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$^3$;

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/м$^3$:

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

$\delta$ – 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)—02 «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 % погрешности градуировочной характеристики, 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. 7.9.

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

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

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 компо-

нента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/кг, при этом:

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

$\Delta$ – граница абсолютной погрешности, мг/м$^3$:

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

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

Таблица

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

| Анализируемый объект | Диапазон определяемых концентраций, мг/м$^3$ | Показатель точности (границы относительной погрешности, $P = 0{,}95$), $\pm\ \delta$, % | Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r$, мг/м$^3$ | Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$, 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$^3$ | 21 | $0{,}023 \cdot \bar{X}$ | $0{,}032 \cdot \bar{X}$ | $0{,}06 \cdot \bar{X}$ | $0{,}09 \cdot \bar{X}$ |

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

Результат контроля процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \bar{X}' - \bar{X} - C_д, \text{ где}$$

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений (признанных приемлемыми по п. 11) содержания компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно, мг/м$^3$.

Норматив контроля $K$ рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контроля процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \le K, \quad (1)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

*При невыполнении условия (1) процедуру контроля повторяют.* При повторном невыполнении условия (1) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.

Расхождение между результатами измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы), не должно превышать предел воспроизводимости ($R$):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \quad (2)$$

$R$ – предел воспроизводимости (табл.), мг/м$^3$.

$R = 0{,}09 \cdot \overline{X}$, где

$\overline{X} = {}^1/_2(X_1 + X_2)$, где $X_1$, $X_2$ – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы), мг/м$^3$.

Если выполняется условие (2), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности их устраняют.

gost.e-ecolog.ru