Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в атмосферном воздухе населённых мест

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2998—12; 4.1.2999—12; 4.1.3004—12

Издание официальное

Москва • 2012

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций действующих веществ пестицидов в атмосферном воздухе населённых мест

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.2998—12; 4.1.2999—12; 4.1.3004—12

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций действующих веществ пестицидов в атмосферном воздухе населённых мест: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—40 с.

ISBN 978—5—7508—1105—2

1. Разработаны ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2012 № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 19 марта 2012 г.

4. Введены в действие с момента утверждения.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

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

Подписано в печать 06.09.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 2,5

Тираж 200 экз. Заказ 52

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 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Измерение концентраций карбендазима в атмосферном воздухе населённых мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2998—12 4
Измерение концентраций пиклорама в атмосферном воздухе населённых мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2999—12 15
Измерение концентраций флорасулама в атмосферном воздухе населённых мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.3004—12 29

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
19 марта 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

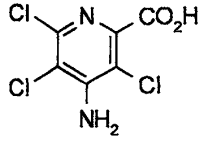
Измерение концентраций пиклорама в атмосферном воздухе населённых мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2999—12

Свидетельство о метрологической аттестации от 16.08.2011 № 0103.15.08.11.

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации пиклорама в атмосферном воздухе населенных мест в диапазоне 0,002—0,02 мг/м^3.

4-Амино-3,5,6-трихлорпиридин-2-карбоновая кислота (ИЮПАК)



$C_6H_4Cl_3N_2O_2$
М.м. 241,5

Светло-коричневый порошок. Температура плавления –190 °С, разлагается в точке плавления. Давление паров $8 \cdot 10^{-11}$ мПа (при 25 °С). Коэффициент распределения н-октанол/вода $K_{ow}\log P = 1{,}9$ (при 20 °С, 0,1N HCl). Плотность – 0,895 (при 25 °С). Растворимость в воде 0,056 г/100 см^3 при 20 °С. Растворимость в органических растворителях (при 20 °С, г/100 см^3): гексане – 0,004; толуоле – 0,013; ацетоне – 1,82; метаноле – 2,32.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс > 5 000 мг/кг, мышей 2 000—4 000 мг/кг, кроликов 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов > 2 000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) крыс > 0,035 мг/дм^3.

Область применения

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

ОБУВ в атмосферном воздухе – 0,02 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерения концентраций пиклорама выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД) после дериватизации кислоты в метильное производное.

Концентрирование пиклорама из атмосферного воздуха осуществляют на фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров проводят смесью этанол–вода (8 : 2, по объему).

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 85,4 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $3,5 \cdot 10^{-14}$ г/Р, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516—08
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—2001
Меры массы	ГОСТ 7328—2001
Микрошприц типа SGE-Cromatek, вместимостью 10 мм^3	Номер Госреестра 39206—08

Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ ЗАО «ОПТЕК» г. Санкт-Петербург	Номер Госреестра 18860—05
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Колбы мерные вместимостью 50; 100; 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91

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

3.2. Реактивы

Пиклорам, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4 %, аттестованное значение погрешности ± 1,0 %, CAS № 1918-02-1	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293—74
Алюминия окись для колоночной хроматографии, фирмы «Acros», 0,2—0,5 мм	
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ 6-09-4326—76
Вода бидистиллированная или деионизованная	ГОСТ 6790—72
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-06-657—84
Калия гидроокись (гидроксид калия), хч	ГОСТ 24363—80
Калий марганцово-кислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78
Метиламин гидрохлорид, ч	ТУ 6-09-3755—74
Метилен хлористый (дихлорметан), хч	ГОСТ 12794—80
Мочевина, чда	ГОСТ 6691—77
Натрий азотисто-кислый (нитрит натрия), хч	ГОСТ 4197—74
Натрий серно-кислый (сульфат натрия) безводный, хч	ГОСТ 4166—76
Натрий углекислый (карбонат натрия), хч	ГОСТ 83—79
Натрий хлористый (хлорид натрия), хч	ГОСТ 4233—77
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87
Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид, пентоксид фосфора)	ТУ 6-09-4173—85

Эфир диэтиловый (этиловый эфир), чда	ТУ 2600-001-43852015—02

Примечание. Возможно использование реактивов иных поизводителей более высокой квалификации, которые не требуют выполнения п. 7.1 (очистка).

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Баня ультразвуковая	
Бумага индикаторная универсальная pH 1-10	ТУ 6-09-1181—89
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 2642-001-05015242—07
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336—82
Груша резиновая	ТУ 9398-005-0576-9082—2003
Дефлегматор	ГОСТ 25336—82
Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 50, 100, 150 $см^3$	ГОСТ 9737-93
Лед	
Мешалка магнитная	
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком вместимостью 150; 200 и 2 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Ротационный вакуумный испаритель	
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737—93
Фильтродержатель	
Шкаф сушильный	ТУ 64-1-1411—76
Хроматографическая колонка капиллярная НР-35, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм	

Примечание. Допускается применение другого 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 12.1.019—2009, а также требования, изложенные в технической документации на газовый 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 норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». 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, имеющего квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоившего данную методику и подтвердившего экспериментально 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

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка растворителей (при необходимости), получение N-нитрозо-N-метилмочевины (при необходимости), 40 %-го раствора гидроокиси калия, раствора диазометана, 10 %-го раствора серной кислоты, приготовление градуировочных растворов и раствора внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка растворителей

7.1.1. Ацетон

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

7.1.2. 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. Дихлорметан

7.1.3.1. Приготовление раствора натрия углекислого с массовой долей 5 %. Навеску (25 ± 0,1) г натрия углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в бидистиллированной воде, доводят водой до метки, перемешивают.

7.1.3.2. Очистка дихлорметана. Растворитель промывают последовательно 5 %-м водным раствором натрия углекислого, насыщенным раствором хлористого кальция, сушат над прокаленным карбонатом калия и перегоняют или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.4. Диэтиловый эфир

Растворитель проверяют на присутствие перекисей. Перекись удаляют путем пропускания растворителя через короткую колонку (диаметр колонки 3—4 см, высота сорбента 5—6 см), наполненную окисью алюминия. Применение активированной окиси алюминия позволяет одновременно высушивать растворитель.

7.2. Приготовление смеси этанол-вода для экстракции с фильтров

Смесь этанол–вода (объемное соотношение 8 : 2). В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 100 см^3 воды и 400 см^3 этанола, перемешивают.

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

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 20 г гидроксида калия, растворяют в 25—30 см^3 дистиллированной воды, доводят водой до метки, перемешивают.

7.4. Приготовление N-нитрозо-N-метилмочевины

При 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 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, помещенной в стакан вместимостью 2 дм^3, охлаждаемый снаружи смесью льда с хлористым натрием.

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 взрывоопасна.

7.5. 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 водного 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 оставляют 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 раствора серной кислоты с массовой долей 10 % (10 %-й раствор)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 50—60 см^3 бидистиллированной воды, вносят 10,4 см^3 концентрированной серной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

7.7. Приготовление градуировочных растворов пиклорама и растворов внесения

7.7.1. Исходный раствор пиклорама для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г пиклорама, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 3 месяцев.

7.7.2. Исходный раствор № 1 пиклорама для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора пиклорама для градуировки с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.7.1), доводят гексаном до метки, получают исходный раствор № 1 пиклорама для градуировки. Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.7.3. Раствор № 2 пиклорама для внесения (концентрация 2 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного раствора пиклорама для градуировки с концентрацией 100 см^3 (п. 7.7.1), доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают.

Этот раствор пиклорама используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено–найдено».

7.7.4. Исходный раствор метильного производного пиклорама для градуировки (соответствует концентрации пиклорама 10 мкг/см^3). В круглодонную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 10,0 см^3 исходного раствора пиклорама для градуировки с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.7.1), вносят 2 см^3 диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель потоком теплого воздуха (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток растворяют порциями в 10—15 см^3 ацетоном, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят ацетоном до метки, перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в 14 дней.

7.7.5. Рабочие растворы № 3—6 метильного производного пиклорама для градуировки (соответствуют концентрациям пиклорама 0,1—1,0 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 метильного производного с концентрацией пиклорама 10,0 мкг/см^3 (п. 7.7.4), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 3—6 с концентрацией пиклорама 0,1; 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 соответственно.

Растворы № 3—6 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 7 дней.

7.8. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации пиклорама в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.8.1. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков соответствующего производного (мВ · с).

Градуировочную характеристику проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 12 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.8.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф, снабженный электронозахватным детектором

Колонка капиллярная НР-35, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм.

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 250 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 250 °С, выдержка 9 мин.

Скорость газа 1 (азот): давление 70,0 кПа, поток 1,5 см^3/мин, 32,1 см/с.

Газ 2: деление потока 1 : 5; сброс 7,5 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм^3.

Ориентировочное время выхода метильного производного пиклорама: 5,59 мин.

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

7.9. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном порциями 25—30 см^3, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и хранение проб воздуха

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 2—5 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации пиклорама на уровне предела обнаружения (0,002 $мг/м^3$) необходимо отобрать 50 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре –18 °С – 30 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр «синяя лента» переносят в химический стакан вместимостью 150—200 $см^3$, заливают 15 $см^3$ смеси этанол–вода (8 : 2, по объему), стакан закрывают пластинкой из фторопласта и помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают в грушевидную колбу вместимостью 150 $см^3$, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями по 10 $см^3$ смеси этанол–вода (8 : 2, по объему), выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45 °С до влажного остатка (4—5 $см^3$) досуха. Остаток растворяют в 30 $см^3$ дистиллированной воды, внося ее порциями по 20 и 10 $см^3$, тщательно перемешивают, затем переносят в делительную воронку вместимостью 100 $см^3$. Подкисляют 10 %-й серной кислотой (~ 0,5 $см^3$) до pH 1—2, контролируя его значение с помощью универсальной индикаторной бумаги. Вносят в воронку 15 $см^3$ дихлорметана, интенсивно встряхивают 2 мин, после полного разделения фаз нижний слой переносят в колбу для упаривания вместимостью 100 $см^3$, фильтруя через слой безводного сульфата натрия, помещенный на бумажном фильтре в конусную химическую воронку. Операцию экстракции повторяют еще дважды, порциями дихлорметана по 15 $см^3$. Объединенный экстракт, пропущенный через сульфат натрия, упаривают на ротационном вакуумном испарителе упаривают при температуре бани не выше 35 °С досуха. Для полного удаления влаги в колбу вносят 3—4 $см^3$ ацетонитрила, вновь упаривают. К сухому остатку прибавляют 1 $см^3$ раствора диазометана, выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Отдувают растворитель (помещая колбу на слабо подогретую водяную баню) досуха. Остаток растворяют в 1 $см^3$ гексана и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.8.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика (mV · с) производного действующего вещества, с помощью градуировочной характеристики определяют концентрацию пиклорама в хроматографируемом растворе.

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

10. Обработка результатов анализа

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

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

C – концентрация пиклорама в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика метильного производного, мкг/см^3;

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

V_t – объем пробы воздуха, отобранного для анализа, приведенного к нормальным условиям (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.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости:

$$\frac{2 \cdot |X_1 - X_2| \cdot 100}{(X_1 + X_2)} \le r, \text{ где} \qquad (1)$$

X_1, X_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости (табл.), при этом $r = 2{,}8\sigma_r$.

При невыполнении условия (1) выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и вновь выполняют анализ.

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\bar{X}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % (табл.), $P = 0,95$ или

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

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

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

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

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

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

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

«*содержание пиклорама в пробе атмосферного воздуха – менее 0,002 мг/м^3*»*

** – 0,002 мг/м^3 – предел обнаружения при отборе 50 дм^3 атмосферного 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».

Таблица

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

Анализируемый объект	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Характеристика погрешности, ± δ, %, $P = 0,95$	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3, ($P = 0,95$, $m = 2$)	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, мг/м^3	Предел повторяемости, r, мг/м^3	Предел воспроизводимости, R, мг/м^3, ($P = 0,95$, $m = 2$)
Атмосферный воздух	0.002—0.02	21	$0.18 \cdot \bar{X}$	$0.036 \cdot \bar{X}$	$0,10 \cdot \bar{X}$	$0,14 \cdot \bar{X}$

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

12.1. 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 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.).

Решение об удовлетворительности процедуры анализа принимают при выполнении условия:

$$|X' - X - X_д| \le K, \text{ где} \qquad (2)$$

$K = 0{,}18 \cdot \bar{X}$,

$$\bar{X} = \frac{1}{2}(X + X' - X_д)$$

X, X' – результаты измерений исходной рабочей пробы и пробы с добавкой соответственно, мг/м^3;

$X_д$ – величина добавки, мг/м^3;

K – норматив оперативного контроля точности (в соответствии с диапазоном концентраций, таблица), мг/м^3.

При невыполнении условия (2) процедуру контроля повторяют. При повторном невыполнении условия (2) 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 предела воспроизводимости (R):

$$|X_1 - X_2| \le R, \text{ где} \qquad (3)$$

$R = 0{,}14 \cdot \bar{X}$;

$\bar{X} = \frac{1}{2}(X_1 + X_2)$, где

X_1, X_2 – результаты измерений, выполненных в условиях воспроизводимости (разные лаборатории, разное время, разные операторы), мг/м^3;

R – предел воспроизводимости (в соответствии с диапазоном концентраций, табл.), мг/м^3.

Если выполняется условие (3), то воспроизводимость измерений считается удовлетворительной.

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

13. Разработчики

Юдина Т. В., Горячева Л. В. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru