

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций пропаквизафопа
в атмосферном воздухе населенных мест
методом капиллярной газожидкостной
хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.3508—17**

Издание официальное

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций пропаквизафопа
в атмосферном воздухе населенных мест
методом капиллярной газожидкостной
хроматографии**

**Методические указания
МУК 4.1.3508—17**

ББК 51.21
ИЗ7

ИЗ7 **Измерение концентраций пропаквизафопо в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2018.—16 с.**

ISBN 978–5–7508–1660–6

1. Разработаны ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора (В. Н. Ракитский, Н. Е. Федорова, М. В. Ларькина, О. Е. Егорченкова, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 24 ноября 2017 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой 29 декабря 2017 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Л. С. Кучурова
Компьютерная верстка Е. В. Ломановой

Подписано в печать 18.12.18

Формат 60x88/16

Тираж 100 экз.

Печ. л. 1,0
Заказ 67

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
Федеральным центром гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2018

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

А. Ю. Попова

29 декабря 2017 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания МУК 4.1.3508—17

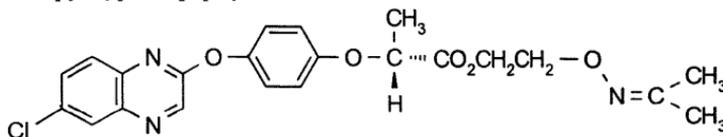
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации пропаквизафоп в диапазоне 0,0002—0,002 мг/м³.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Пропаквизафоп

(*R*)-2-[4-(6-хлорхиноксалин-2-илокси)фенокси] пропионовой кислоты 2-изопропилиден-аминооксиэтиловый эфир (ИЮПАК).

Структурная формула:



Молекулярная масса: 443,9.

Кристаллическое вещество. Температура плавления: 62,5 °С. Давление паров при 25 °С: $4,4 \times 10^{-7}$ МПа. Удельная плотность (г/см³): 1,3. Растворимость (20 °С): в воде 0,63 г/дм³, в ацетоне 760 г/дм³, толуоле 630 г/дм³, н-гексане 37 г/дм³, н-октаноле 16 г/дм³.

Область применения препарата. Пропаквизафоп – гербицид химического класса арилоксифеноксипропионовой кислоты, эффективный против широкого спектра злаковых сорняков в посевах свеклы, льна, хлопчатника.

1. Метрологические характеристики

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 табл. 1 и 2 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры. Значения характеристики погрешности, нормативов оперативного контроля точности, повторяемости, воспроизводимости

Анализируемый объект	Характеристика погрешности, $\pm \delta$, %, $P = 0,95$	Показатель повторяемости (среднеквадратичное отклонение повторяемости), σ_p , 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	20	$0,035 \cdot \bar{X}^*$	$0,049 \cdot \bar{X}$	$0,10 \cdot \bar{X}$	$0,14 \cdot \bar{X}$
* \bar{X} – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (мг/м ³)					

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Полнота извлечения вещества, стандартное отклонение, доверительный интервал среднего результата для всего диапазона измерений ($n = 20$)

Анализируемый объект	Метрологические параметры, $P = 0,95$, $n = 20$				
	предел обнаружения, мг/м ³	диапазон определяемых концентраций, мг/м ³	полнота извлечения вещества, %	стандартное отклонение, %	доверительный интервал среднего результата, \pm , %
Атмосферный воздух	0,0002	0,0002–0,002	92,7	4,3	2,3

2. Метод измерений

Измерения концентраций пропаквизафопа выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электрозахватным детектором (ЭЗД) или масс-селективным детектором (МСД).

Концентрирование пропаквизафопа из воздушной среды осуществляют на фильтры высокой плотности, экстракцию из фильтров проводят ацетоном. Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,0005 нг.

Средняя полнота извлечения – 92,7 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 700—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности

$1 \pm 2,5$ мм рт. ст.

ТУ 2504-1797—75

Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности $\pm 0,0001$ мг

ГОСТ Р 53228—08

Газовый хроматограф, снабженный электрозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором (источник ионизации – электронный удар), предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Колбы мерные 2-100-2, 2-1000-2

ГОСТ 1770—74

Меры массы

ГОСТ OIML R 111-1—09

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см³

ГОСТ 29227—91

Пробоотборное устройство 2-канальное с диапазонами расхода 0,2—1,0 и 2,0—

20,0 дм³/мин и пределом допустимой погрешности ± 5 %

Термометр лабораторный шкальный ТЛ II, цена деления 1 °С, пределы измерения

–35... 55 °С

ТУ 25-2021.003—88

Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 500 см³

ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Пропаквизафоп, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,1 %

Азот осч 99,999 %, из баллона

ГОСТ 9293—74

Ацетон, осч

ГОСТ 2603—79

н-Гексан, хч

ТУ 2631-003-0580799—98

Гелий газообразный вч, в баллонах

ТУ 0271-001-45905715—02

Вода для лабораторного анализа (деионизованная или бидистиллированная)

ГОСТ Р 52501—05

Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный

ГОСТ 4221—76

Кислота серная (концентрированная), хч

ГОСТ 4204—77

Кислота соляная (хлороводородная), хч

ГОСТ 3118—77

Натрий углекислый (карбонат), хч

ГОСТ 83—79

Пентафторбензилбромид с содержанием основного вещества 99 %

Этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), хч

ГОСТ 22300—76

Спирт этиловый (этанол) ректифицированный

ГОСТ Р 51652—2000 или
ГОСТ 18300—87

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

3.3. Вспомогательные 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

ТУ 4622603—75

Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные

ТУ 6-09-2678—77

Воронка Бюхнера

ГОСТ 9147—80

Воронка делительная

ГОСТ 9737—93

Воронки конусные диаметром 40—45 мм

ГОСТ 25336—82

Груша резиновая

ТУ 9398-005-0576-9082—03

Колбы конические круглодонные (для упаривания) на шлифе вместимостью 150 см³

ГОСТ 9737—93

Колбы конические плоскодонные вместимостью 100 и 250 см ³ КПШ-100, КПШ-250	ГОСТ 10394—72
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющей	ГОСТ 21241—89
Плитка электрическая (или колбонагреватель)	
Стаканы химические с носиком вместимостью 100 и 150 см ³	ГОСТ 25336—82
Стекланные палочки	
Ротационный вакуумный испаритель с мембранным насосом, обеспечивающий вакуум до 10 мбар	
Установка для перегонки растворителей	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 30	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 9737
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	

Примечание. Допускается использование вспомогательных устройств и материалов 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 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 не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 и ГН 2.2.5.2308—07. Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004—15.

4.3. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см²), необходимо соблюдать Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением»

(утв. Приказом Ростехнадзора от 25.03.2014 № 116). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

5. Требования к квалификации операторов

Измерения в соответствии с настоящей методикой может выполнять специалист, имеющий опыт работы на газовом хроматографе, освоивший данную методику и подтвердивший экспериментальное соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений.

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 органических растворителей (при необходимости), кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов, приготовление растворов для градуировки, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров высокой плотности для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

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

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 соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1 М раствор)

Для приготовления раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1 М раствор) в мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 8,6 см³ соляной кислоты, доводят до метки водой, тщательно перемешивают.

7.3. Приготовление смеси гексан—этилацетат (объемное соотношение 4 : 1)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 80 см³ гексана и 20 см³ этилацетата, перемешивают.

7.4. Приготовление 1%-го раствора пентафторбензилбромида в ацетоне

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 1,0 г пентафторбензилбромида, растворяют в 10—15 см³ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

7.5. Приготовление 30%-го водного раствора углекислого калия

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 33,3 г пентафторбензилбромида, растворяют в 10—15 см³ воды, доводят водой до метки, тщательно перемешивают.

7.6. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.6.1. Исходный раствор пропаквизафоп для градуировки (концентрация 100 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают (0,01 ± 0,0001) г пропаквизафоп, растворяют в 50—60 см³ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 2—6 °С в течение 2 месяцев.

7.6.2. Раствор № 1 пропаквизафоп для градуировки и внесения (концентрация 1,0 мкг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10,0 см³ исходного раствора вещества с концентрацией 100 мкг/см³ (п. 7.6.1), растворяют в 50—60 см³ ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре (2—6) °С в течение 1 месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найденно», а также контроле качества результатов методом «добавок».

7.6.3. Исходный раствор метильного производного пропаквизафоп для градуировки (соответствует концентрации пропаквизафоп 0,1 мкг/см³). В круглодонную колбу вместимостью 50 см³ помещают 1,0 см³ раствора пропаквизафоп с концентрацией 1,0 мкг/см³ (п. 7.6.2), растворитель отдувают потоком теплого воздуха. К сухому экстракту прибавляют 50 см³ соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1 М раствор). Колбу закрывают пробкой и проводят

гидролиз при температуре водяной бани 100 °С в течение 40 мин, после чего смесь охлаждают и экстрагируют 3 раза по 10 см³ смесью гексан-этилацетат (объемное соотношение 4 : 1).

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Далее проводят бензилирование.

Для этого к сухому остатку после упаривания прибавляют 10 см³ ацетона, 3 г безводного сульфата натрия, 0,2 см³ 1%-го ацетонового раствора пентафторбензилбромида и 30 мм³ 30%-го водного раствора углекислого калия. Бензилирование проводят при 70 °С в течение 40 мин, после чего смесь охлаждают.

Получают раствор метильного производного пропаквизафоп с концентрацией, соответствующей концентрации пропаквизафоп 0,1 мкг/см³, раствор хранят в холодильнике при температуре 2—6 °С в течение месяца.

Растворы № 2—6 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.6.4. Растворы № 2—6 метильного производного пропаквизафоп для градуировки (соответствует концентрации пропаквизафоп 0,0005—0,005 мкг/см³). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 и 5,0 см³ исходного раствора метильного производного пропаквизафоп для градуировки, соответствующего концентрации пропаквизафоп 0,1 мкг/см³, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 2—6 с концентрацией пропаквизафоп 0,0005; 0,001; 0,002; 0,004 и 0,005 мкг/см³ соответственно. Рабочие растворы для градуировки хранят в холодильнике при температуре 2—6 °С в течение 14 дней.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пиков пропаквизафоп (мВ · с) от его концентраций в растворе (мкг/см³), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки № 2—6, приготовленным по п. 7.6.4.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.7.1.1 или 7.7.1.2. Осуществляют не менее 3 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков производного пропаквизафоп (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.7.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

7.7.1.1. Газовый хроматограф, снабженный электрозахватным детектором.

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

Температура детектора: 300 °С.

Температура испарителя: 160 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 120 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 5 градусов в минуту до температуры 160 °С, выдержка 5 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Скорость газа 1 (азот): 31,813 см/с.

Давление 120 кПа, поток 1,134 см³/мин.

Газ 2: деление потока 1:5,3; сброс 6,0 см³/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм³.

Линейный диапазон детектирования: 0,0005—0,005 нг.

7.7.1.2. Хромато-масс-спектрометр с газовым хроматографом (метод подтверждения).

Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм).

Температура детектора: квадруполь – 150 °С, источник – 230 °С; переходной камеры – 280 °С.

Температура испарителя: 270 °С.

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

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,0 см³/мин.

Давление: 11,654 psi.

Средняя линейная скорость: 37,606 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 мм³.

Режим сканирования – селективный ионный мониторинг, отношение масса/заряд: 104, 149 (количественный расчет), 223.

7.8. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра высокой плотности должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном порциями 25—30 см³, 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 5 дм³/мин аспирируют через фильтр высокой плотности.

Для измерения концентрации пропаквизафопа на уровне предела обнаружения (0,0002 мг/м³) необходимо отобрать 25 дм³ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 2—6 °С – 14 дней. Для длительного хранения пробы помещают в морозильную камеру и хранят при температуре не выше –18 °С.

9. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр переносят в колбу вместимостью 100 см³, заливают 20 см³ ацетона, помещают на встряхиватель на 30 мин. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см³, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт сушат безводным сульфатом натрия и переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до суха.

К сухому экстракту прибавляют 50 см³ соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ (0,1 М раствор). Колбу закрывают пробкой и проводят гидролиз при температуре водяной бани 100 °С в течение 40 мин, после чего смесь охлаждают и экстрагируют 3 раза по 10 см³ смесью гексан–этилацетат (объемное соотношение 4 : 1).

Объединенный экстракт упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С до суха. Далее проводят бензилирование.

Для этого к сухому остатку после упаривания прибавляют 10 см³ ацетона, 3 г безводного сульфата натрия, 0,2 см³ 1%-го ацетонового раствора пентафторбензилбромида и 30 мм³ 30%-го водного раствора углекислого калия. Бензилирование проводят при 70 °С в течение

40 мин, после чего смесь охлаждают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.7.1.1 или 7.7.1.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков производного пропаквизафоп, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию производного пропаквизафоп в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор производного пропаквизафоп $0,005 \text{ мкг/см}^3$, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

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

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

C – концентрация пропаквизафоп в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с площадью хроматографического пика, мкг/см^3 ;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3 (10 см^3);

V_i – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст. , температура $0 \text{ }^\circ\text{C}$), дм^3 :

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

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), $^\circ\text{C}$;

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

u – расход воздуха при отборе пробы, $\text{дм}^3/\text{мин}$;

t – длительность отбора пробы, мин ;

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

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа \bar{X} в мг/м^3 , характеристика погрешности δ , % (табл. 1), $P = 0,95$ или

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

\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. 1), %.

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 пропаквизафоп в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0002 мг/м³».*

* 0,0002 мг/м³ – предел обнаружения пропаквизафоп при отборе 25 дм³ атмосферного 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 двух образцов градуировочных растворов, содержание пропаквизафоп в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,0005 до 0,005 мкг/см³.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого 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/см³;

C – известная концентрация градуировочного раствора вещества, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см³;

B – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, % (равен 10 %).

Если величина расхождения (A) превышает 10 %, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для даль-

нейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины неустойчивости градуировочной характеристики и повторяют контроль ее устойчивости с использованием вновь приготовленных градуировочных растворов, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении неустойчивости 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 должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После экстракции экспонированной пробы экстракт 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 C_0 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_0 должна удовлетворять условию:

$$C_0 \geq \Delta_{a,\bar{x}} + \Delta_{a,\bar{x}'}, \text{ где}$$

$\pm \Delta_{a,\bar{x}}$ ($\pm \Delta_{a,\bar{x}'}$) – характеристика погрешности (абсолютная погрешность) результатов анализа, соответствующая содержанию компонента в испытуемом образце (расчетному значению содержания компонента в образце с добавкой соответственно), мг/м³.

Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_n = \pm 0,84 \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации, где

Δ – граница абсолютной погрешности, мг/м³:

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

δ – граница относительной погрешности методики (показатель точности в соответствии с диапазоном концентраций), % (табл. 1).

Контроль проводят путем сравнения результата контрольной процедуры K_k с нормативом контроля K .

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \bar{X}' - \bar{X} - C_\delta, \text{ где}$$

\bar{X}' , \bar{X} , C_δ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрации добавки соответственно, мг/м³.

Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{n,\bar{X}'}^2 + \Delta_{n,\bar{X}}^2}$$

Проводят сопоставление результата контрольной процедуры (K_k) с нормативом контроля (K).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_k| \leq K, \quad (1)$$

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 (разное время, разные операторы, разные лаборатории), не должно превышать предела воспроизводимости (R):

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

R – предел воспроизводимости (табл. 1), мг/м³.

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

$\bar{X} = 1/2 (X_1 + X_2)$, где X_1 , X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), мг/м³.

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.