Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3377—16

Издание официальное

Москва • 2017

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3377—16

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций тербутилазина в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017.—16 с.

ISBN 978—5—7508—1558—6

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

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 20 мая 2016 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 8 июля 2016 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Ответственный за выпуск Н. В. Митрохина

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

Подписано в печать 03.03.17

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0
Тираж 125 экз. Заказ 19

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
отделением издательского обеспечения отдела научно-методического обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Реализация печатных изданий, тел./факс: 8 (495) 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2017
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2017

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
8 июля 2016 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

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

Методические указания
МУК 4.1.3377—16

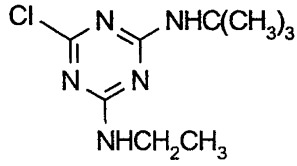
Свидетельство об аттестации №РОСС RU.0001.310430/0250.01.03.16.

Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода капиллярной газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе населенных мест массовой концентрации тербутилазина в диапазоне 0,0016—0,016 мг/м^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

Тербутилазин

N^2-*трет*-бутил-6-хлор-N^4-этил-1,3,5-триазин-2,4-диамин (ИЮПАК)



$C_9H_{16}ClN_5$

Молекулярная масса: 229,7.

Кристаллическое вещество без запаха белого цвета. Температура плавления: 177—179 °С. Давление паров при 25 °С: 0,15 МПа (25 °С). Растворимость: в органических растворителях (г/дм^3, 25 °С) – ацетон – 41, этанол – 14, гексан – 0,36, н-октанол – 14; в воде – 8,5 мг/дм^3(pH 7,

20 °С). Является термически и химически стойким соединением, стабилен в кислых и слабощелочных растворах, слабо гидролизуется при pH > 9.

Краткая токсикологическая характеристика. Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 1 590—> 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс > 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 5,3 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения препарата. Тербутилазин – гербицид системного действия из группы триазинов, ингибиторов фотосинтеза. В России используется в качестве компонента в смесевых гербицидах, применяемых на подсолнечнике и кукурузе.

1. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий проведения анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

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), σ_r, мг/м^3	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, мг/м^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратичное отклонение воспроизводимости), σ_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	0,0016—0,016	19	$0,021 \cdot \bar{X}$	$0,06 \cdot \bar{X}$	$0,029 \cdot \bar{X}$	$0,08 \cdot \bar{X}$

* $\bar{X}$ – 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, ±, %
Атмосферный воздух	0,0016	0,0016—0,016	94,12	2,3	1,2

2. Метод измерений

Измерения концентраций тербутилазина выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование тербутилазина из воздушной среды осуществляют на пробоотборную систему, состоящую из фильтра высокой плотности обеззоленного и картриджа с пенополиуретаном, экстракцию из пробоотборной системы проводят ацетоном. Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,4 нг. Средняя полнота извлечения– 94,12 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Барометр-анероид с диапазоном измерения атмосферного давления 5—790 мм рт. ст. и с пределом допустимой погрешности (1 ± 2,5) мм рт. ст. — ТУ 2504-1797—75

Весы лабораторные аналитические, наибольший предел взвешивания 110 г, предел допустимой погрешности ± 0,2 мг — ГОСТ Р 53228—08

Газовый хроматограф, снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле 5×10^{-13} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой

Газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором (источник ионизации – электронный удар) и автоматическим пробоотборником, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
Колбы мерные 2-100-2, 2-500-2	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ OIML R 111-1—09
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0 и 2,0 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробоотборное устройство 2-канальное с диапазонами расхода 0,2—1,0 и 2,0—20,0 $дм^3$/мин и пределом допустимой погрешности ± 5 %	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ II, цена деления 1 °С, пределы измерения от –35 до 55 °С	ТУ 25-2021.003—88
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 100 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Тербутилазин, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 98,7 %	
Азот осч 99,999%, из баллона	ГОСТ 9293—74
Ацетон, осч	ГОСТ 2603—79
Гексан, осч	ГОСТ 2603—79
Гелий газообразный вч, в баллонах	ТУ 0271-001-45905715—02
Вода для лабораторного анализа (деионизованная или бидистиллированная)	ГОСТ Р 52501—05
Диэтиловый эфир, чда	ТУ 2600-001-45682126—06
Калий марганцовокислый (перманганат калия), хч	ГОСТ 20490—75
Калий углекислый (карбонат калия), хч, прокаленный	ГОСТ 4221—76
Кислота серная (концентрированная), хч	ГОСТ 4204—77
Спирт этиловый (этанол) ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000 или ГОСТ 18300—87

Примечание. Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, не требующей 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	ТУ 4622603—75
Бумажные фильтры высокой плотности, обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Пробоотборный картридж, заполненный пенополиуретаном	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80
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 $см^3$	ГОСТ 9737—93
Колба Бунзена	ГОСТ 25336—82
Насос водоструйный	ГОСТ 25336—82
Пинцет медицинский нержавеющий	ГОСТ 21241—89
Стаканы химические с носиком вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стекловата	
Стеклянные 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	
Хроматографическая капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, содержащая сорбент: 5 % – фенилполисилоксан, 95 % – диметилполисилоксан (толщина пленки сорбента 0,25 мкм)	
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 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 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 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 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

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, освоивших данную методику и подтвердивших экспериментально соответствие получаемых результатов нормативам контроля погрешности измерений по п. 12.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

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 для градуировки, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров высокой плотности и картриджей с пенополиуретаном для отбора проб, 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 градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор тербутилазина для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают (0,0100 ± 0,0002) г тербутилазина, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 1 месяца.

7.2.2. Растворы № 1—5 для градуировки и внесения (концентрация 0,2—2,0 мкг/см^3). В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 и 2,0 см^3 исходного градуировочного раствора с концентрацией 100,0 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 1—5 с концентрацией тербутилазина 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 и 2,0 мкг/см^3 соответственно. Рабочие растворы для градуировки хранят в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С в течение 14 дней.

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика тербутилазина (мВ · с) от его концентраций в растворе

(мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 5 растворам для градуировки № 1—5, приготовленным по п. 7.2.2.

В испаритель хроматографа вводят по 2 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1 или 7.3.2. Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Устанавливают площади пиков тербутилазина (мВ · с), на основании которых строят градуировочную зависимость.

7.3.1. Условия хроматографирования.

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах.

Газовый хроматограф, снабженный термоионным 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: 320 °С.

Температура испарителя: 260 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 200 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270 °С, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (азот): 29,898 см/с.

Давление: 130 кПа, поток 1,089 см^3/мин.

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

Скорость потока водорода: 12 см^3/мин.

Скорость потока воздуха: 200 см^3/мин.

Хроматографируемый объем: 2 мм^3.

Линейный диапазон детектирования: 0,4—4,0 нг.

7.3.2. Газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором (метод подтверждения).

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: квадруполь – 150 °С, источник – 230 °С, переходная камера – 280 °С.

Температура испарителя: 275 °С.

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 100 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 20

градусов в минуту до температуры 200 °С, выдержка 10 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 270 °С.

Газ 1 (гелий): поток в колонке 1,317 $см^3$/мин.

Давление: 14,245 *psi*.

Средняя линейная скорость: 42,798 см/с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Режим сканирования – селективный ионный мониторинг, отношение масса/заряд: 214,132 (количественный расчет), 173.

Время удерживания: 8,779 мин.

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра высокой плотности должен соответствовать внутреннему диаметру насадки к картриджу с пенополиуретаном.

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.

7.5. Подготовка картриджей с пенополиуретаном для отбора проб воздуха

7.5.1. Приготовление 5%-го раствора диэтилового эфира в н-гексане. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ диэтилового эфира, доводят н-гексаном до метки, перемешивают.

7.5.2. Подготовка картриджей с пенополиуретаном для отбора проб воздуха. Пенополиуретановые картриджи последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера 5%-м раствором диэтилового эфира в н-гексане.

До использования картриджи 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 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему: фильтр высокой плотности и картридж с пенополиуретаном.

Для измерения концентрации тербутилазина на уровне предела обнаружения (0,0016 мг/$м^3$) необходимо отобрать 125 $дм^3$ воздуха.

Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре (4 ± 2) °С – 14 дней.

9. Выполнение измерений

Экспонированную пробоотборную систему, состоящую из фильтра высокой плотности и картриджа с пенополиуретаном, переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 20 см^3 ацетона, помещают на встряхиватель на 15 мин. Растворитель сливают, еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 20 см^3, выдерживая на встряхивателе по 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. Остаток растворяют в 1 см^3 ацетона, тщательно перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1 или 7.3.2.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию тербутилазина в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор 2,0 мкг/см^3, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

10. Обработка результатов анализа

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

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

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

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

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °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.

Примечание. Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

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 ($\bar{X} \pm \Delta$) 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:

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

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 тербутилазина в пробе атмосферного воздуха менее 0,0016 мг/м^3**».

* 0,0016 мг/м^3 – нижний предел количественного определения тербутилазина при отборе 125 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)—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 тербутилазина в которых должно охватывать весь диапазон концентраций от 0,2 до 2,0 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 стабильности градуировочной характеристики, % (равен 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 вновь приготовленных градуировочных растворов, предусмотренных МИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики устанавливают ее заново согласно п. 7.3.

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 воздушной среды. Объем отобранных для контроля процедуры выполнения анализа проб должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора проб экстракт с пробоотборных картриджей с пенополиуретаном 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_o 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), %.

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

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

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

$\bar{X}'$, $\bar{X}$, $C_д$ – среднее значение массовой концентрации анализируемого компонента в образце с добавкой, испытуемом образце, концентрация добавки соответственно (мг/м^3).

Норматив оперативного контроля точности K рассчитывают по формуле:

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

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

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|K_к| \leq K, \qquad (1)$$

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):

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

R – предел воспроизводимости (табл. 1), мг/м^3.

$R = 0{,}08 \cdot \bar{X}$.

$\bar{X} = ½ (X_1 + X_2)$, где X_1, X_2 – результаты измерений в условиях воспроизводимости (разное время, разные операторы, разные лаборатории), 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.