Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАТОРЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ, СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОМ СЫРЬЕ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сборник методических указаний

МУК 4.1.2138—4.1.2151—06

Издание официальное

Москва, 2009

ББК 51.21
О37

О37 **Определение** остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—146с.

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации, академиком РАМН Г. Г. Онищенко.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 9,25

Тираж 100 экз.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

Содержание

1. Методические указания по измерению концентраций 2,4-Д в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2138-06.....4
2. Методические указания индоксакарба в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии МУК 4.1.2139-06.....14
3. Методические указания по определению остаточных количеств бромадиолона в воде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2140-06 23
4. Методические указания по измерению концентраций манкоцеба в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2141-06....34
5. Методические указания по измерению концентраций металаксила в воздухе рабочей зоны, смывах с кожных покровов операторов и атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2142-06.....45
6. Методические указания по измерению концентраций МЦПА в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.2143-06.....56
7. Газохроматогрофическое определение 1-метоксипропан-2-ол ацетата в атмосферном воздухе. МУК 4.1. 2144-06.....65
8. Фотометрическое определение натрия перкарбоната в атмосферном воздухе. МУК 4.1. 2145-06.....77
9. Методические указания по газохроматографическому определению концентраций 1,1 диметилгидразина в почве. МУК 4.1. 2146-06.....85
10. Методические указания по измерению концентраций хлорсульфурона в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1. 2147-06.....94
11. Методические указания по измерению концентраций проквиназида в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1. 2148-06.....106
12. Методические указания по определению остаточных количеств пропаргита в воде методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1. 2149-06.....114
13. Методические указания по измерению концентраций цимоксанила в воздухе рабочей зоны, смывах с кожных покровов операторов и в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. МУК 4.1. 2150-06.....126
14. Методические указания по измерению концентраций метомила в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.2151-06.....138

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

_____ Г.Г. Онищенко

"4" февраля 2006 г.

Дата введения: с 1 марта 2006 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение 1-метоксипропан-2-ол ацетата в атмосферном воздухе

Методические указания

МУК 4.1.2144-06

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ атмосферного воздуха для определения в нем 1-метоксипропан-2-ол ацетата (МОПА) в диапазоне концентраций 0,25 – 5,0 мг/м^3.

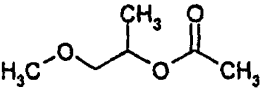
Методические указания предназначены для использования в лабораториях предприятий, организаций и учреждений, аккредитованных в установленном порядке на право проведения санитарно-химических исследований.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563-96 «Методика выполнения измерений», ГОСТ 17.2.4.02-81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

Методические указания одобрены и рекомендованы к практическому применению на бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическом нормированию Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации.

2. Физико-химические и токсикологические свойства

Структурная формула



Брутто-формула $C_6H_{12}O_3$

Молекулярная масса 132,16

Номер CAS 108-65-6

Бесцветная летучая жидкость со слабым эфирным запахом, гигроскопичен, плотность 0,964 г/см^3, давление паров 3,1 гПа (20°С), $T_{плавления}$ -67°С, $T_{кипения}$ 145-148°С, $T_{вспышки}$ 45°С, $T_{самовоспламенения}$ 315°С. Растворимость в воде 220 г/дм^3, растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире и других органических растворителях.

В воздухе находится в виде паров.

МОПА поступает в атмосферный воздух при применении в покрытиях для поверхностей в качестве растворителя, в протравах для дерева, в типографских красках, клеях, моющих средствах, полировальных составах и др. Обладает общетоксическим действием.

Максимально разовая предельно допустимая концентрация 0,5 мг/м^3.

3. Нормы погрешности

Норма погрешности измерений массовых концентраций загрязняющих веществ в пробах атмосферного воздуха по ГОСТ 17.2.4.02-81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.» составляет 25%.

4. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

Настоящая методика количественного химического анализа (КХА) обеспечивает получение результатов измерений стирола с метрологическими характеристиками, значения которых не превышают представленных в табл. 1 (при доверительной вероятности p=0,95).

Таблица 1

Значения метрологических характеристик КХА при выполнении измерений по методике

Диапазон измерений значений показателя, мг/м^3	Границы расширенной неопределенности $\pm U$, %	Повторяемость, σ_r, %	Воспроизводимость, σ_{R_1}, %	Систематическая погрешность	Границы систематической погрешности пробоотбора $\pm\delta_o$,%
0,25 – 5,0	21	7	10	незначима	5

5. Метод измерений

Измерение концентраций 1-метокси-пропан-2-ол ацетата (МОПА) основано на улавливании его из воздуха и концентрировании на сорбенте с последующей десорбцией этиловым спиртом, газохроматографическом разделении и количественном определении на пламенно-ионизационном детекторе. Нижний предел измерения содержания МОПАа в анализируемом объеме пробы – 0,025мкг.

Измерению не мешают метоксипропиловый спирт, пропиловый спирт, уксусная кислота.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

6.1. Средства измерений

Хроматограф газовый лабораторный с пламенно-ионизационным детектором

Весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200г, границы допускаемой погрешности измерений ± 0,0002г, ГОСТ 24104.

Набор гирь Г-2-210, ГОСТ 7328.

Микрошприцы марки МШ-10, МШ-100 по ТУ 2-833-106;

Аспиратор модель 822 по ГОСТ 13478 или другой переносной побудитель расхода, обеспечивающий производительность аспирации 0,6дм^3/мин.

Секундомер, класс 3, цена деления 0,2с, ГОСТ 5072.

Термометр лабораторный по ГОСТ 215.

Барометр-анероид по ГОСТ 23696.

Пипетка градуированная 1-2-1-5 по ГОСТ 29227.

Пипетки с одной отметкой 2-2-5 и 2-2-10 по ГОСТ 29169;

Бюксы химические с пришлифованными крышками вместимостью 25см^3 по ГОСТ 25336.

Пробирки лабораторные с притертыми пробками вместимостью 10см^3 по ГОСТ 1770;

Колбы мерные вместимостью 25 и 100см3 по ГОСТ 1770.

Пипетка с одной отметкой 2-2-1 по ГОСТ 29169;

Стеклянный вкладыш объемом 0,15см^3, производство фирмы «Supelco» N 27069.

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2 по ГОСТ 215.

6.2 Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная , длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой SPB-1 (диметилполисилоксан) с толщиной пленки 1,0 мкм

Трубки сорбционные из молибденового стекла, длиной 100мм, внутренним диаметром 4мм .

Шкаф сушильный электрический типа 2В-151.

Эксикатор по ГОСТ 25336, заполненный твёрдым осушителем.

Дистиллятор по ТУ 61-1-721.

6.3 Материалы

МОПА, содержание вещества не менее 98% по ТУ 7628-023-04910724

Азот газообразный в баллоне по ГОСТ 9293.

Водород газообразный в баллоне по ГОСТ 3022.

Воздух в баллоне по ГОСТ 1182.

Заглушка из фторпласта или силиконовыый

шланг со стеклянными пробками

Мешочки для активированного угля марлевые

Стекловата

6.4 Реактивы

Спирт этиловый, х.ч по ГОСТ 18300.

Силохром С-120, фракция 0,35-0,5 мм по ТУ 6-09-17-48.

Уголь активированный, любой марки.
Силикагель марки КСК.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-77

7. Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо выполнять требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкций по эксплуатации прибора.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313-03 и ГН 2.2.5.1314-03.

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, воздуховодов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 кГс/см^2)», а также «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ-10-115-96 утверждены постановлением Госгортехнадзора России 18.04.95, № 20, ГОСТ 12.2.085). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

Необходимо провести обучение работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц с высшим и средним специальным образованием, имеющих навыки работы в химической лаборатории, с сосудами под давлением, с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами и владеющего техникой хроматографического анализа.

9. Условия выполнения измерений

Измерения проводятся в лабораторных условиях, соответствующих ГОСТ 15150:
температура окружающего воздуха от 20 ± 5 °С;
относительная влажность окружающего воздуха (80 ± 5)%;
атмосферное давление от 730 до 795 мм рт. ст.

10. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку сорбента, подготовку хроматографической колонки и сорбционных трубок, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики.

10.1. Подготовка сорбента

Силохром С-120 промывают тремя порциями этилового спирта и прог-ревают в сушильном щкафу при 200°Св течение 4 часов. После охлаждения готовый сорбент помещают в склянку с хорошо притертой стеклянной пробкой и хранят в промытом и

тщательно высушенном эксикаторе, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

10.2. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в хроматографе ступенчато с 65 до 200°С в течение 2 часов. и выдерживая при 200°С в течение 4 ч. По достижении стабильной нулевой линии колонку охлаждают и приступают к работе.

10.3. Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки готовят непосредственно перед отбором проб или установлением градуировочной характеристики. В трубку помещают 0,1г сило-хрома С-120, закрепляют стекловолокном и закрывают тефлоновыми заглушка-ми или силиконовым шлангом со стеклянными пробками.

10.4. Приготовление стандартных растворов МОПА

10.4.1. Исходный стандартный раствор (раствор №1) C_1=0,1 г/см^3. Навеску МОПА около, но не более 10,0г, ($m_{МОПА}$, г), взятую на аналитических весах, вносят в мерную колбу вместимостью 100см^3, содержащую 40-50см^3 этилового спирта. Объем раствора в колбе доводят до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

Рассчитывают массовую концентрацию МОПА в исходном растворе (C_1, г/см^3) по формуле:

$$C_1 = \frac{M_{МОПА}\ \mu\ 0{,}01}{100},$$

где μ – массовая доля основного вещества в соответствии с паспортом, % масс.

Раствор хранят герметично закрытым в холодильнике в течение месяца.

10.4.2. Рабочий стандартный раствор (раствор №2) C_2=10,0 мг/см^3. Раствор №2 готовят разбавлением исходного раствора МОПА этиловым спиртом Объем исходного раствора МОПА (V_1, см^3), необходимый для приготовления раствора №2 рассчитывают по формуле:

$$V_1 = \frac{10 \cdot V_к}{C_1 \cdot 1000} = \frac{V_к}{C_1 \cdot 100},$$

где C_1 – массовая концентрация МОПА в исходном стандартном растворе, г/см^3;
$V_к$ – объем мерной колбы, в которой проводят разбавление, см^3.

Раствор хранят герметично закрытым в холодильнике в течение двух недель.

10.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика МОПА от его массы, содержащейся в объеме вводимой в хроматограф пробы, устанавливают по пяти сериям растворов из шести измерений, выполненным в условиях повторяемости в каждой серии.

10.5.1 Приготовление градуировочных растворов. Градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 25см^3. Для этого в каждую колбу вносят пипеткой рабочие растворы МОПАа в соответствии с табл. 2, приливают этиловый спирт до метки и тщательно перемешивают.

Аттестованной характеристикой является принятое опорное значение содержания 1-метоксипро-пан-2-ол ацетата в 2,5см^3 градуировочного раствора (C_{RM}, мкг). Стандартная расширенная неопределенность процедуры приготовления градуировочных растворов не превышает 1,5%.

Градуировочные растворы используют свежеприготовленными.

Таблица 2. Растворы для установления градуировочной характеристики при определении МОПА

Наименование компонента	Номер градуировочного раствора					
	0	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора №1, $см^3$	-	-	-	-	2,5	5,0
Объем рабочего раствора № 2, $см^3$	-	2,5	5,0	10,0	0	0
Спирт этиловый	до метки мерной колбы вместимостью $25см^3$					
Концентрация МОПА, $мг/см^3$	-	1,0	2,0	4,0	10,0	20,0
Объем градуировочного раствора, помещенный на сорбционную трубку, $мм^3$	$2,5 мм^3$ на каждую сорбционную трубку					
Содержание МОПА в $2,5 мм^3$ (или в $100мм^3$ элюата), мкг	-	2,5	5,0	10,0	25,0	50,0
Принятое опорное значение содержания МОПА в хроматографируемом объеме, мкг	-	0,025	0,05	0,1	0,25	0,50

10.5.2. Получение данных для градуировочной характеристики. Для получения исходных данных, на основании которых устанавливают градуировочную характеристику в сорбционные трубки, предварительно вынув стекловату, на Силохром С-120 наносят микрошприцем $2,5мм^3$ соответствующего градуировочного раствора, закрывают стекловатой и с другого конца сорбционной трубки приливают по каплям около 1 $см^3$ этилового спирта. Первую порцию элюата собирают до метки в мерный вкладыш объемом $0,1см^3$ (рис. 1). Степень десорбции не менее 98 %.

Анализируют $1мм^3$ элюата на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

Условия проведения хроматографического анализа:

температура испарителя, °С	220
температура хроматографической колонки в течение 4 мин., °С	65
затем нагрев со скоростью 5°/мин до температуры, °С	180
время задержки деления потока при вводе пробы, мин.	0,5
скорость газа- носителя (азота), $см^3$/мин	0,41
скорость водорода, $см^3$/мин	25
скорость воздуха, $см^3$/мин	250
шкала по току усилителя, А	$20 \div 200 \cdot 10^{-12}$
время выхода МОПАа, мин.	10,8
Объем хроматографируемой пробы, $мм^3$	1

На полученной хроматограмме рассчитывают площадь пика МОПАа и по результатам анализа 5 серий устанавливают градуировочную характеристику.

Примечание:

При отсутствии электронных средств измерения площадей пиков на хроматограмме, последние вычисляют как произведение высоты пика на его ширину и на соответствующий масштаб. Ширину пика измеряют на половине высоты при помощи

измерительной лупы с ценой деления 0,1мм от внешнего контура линии одной стороны до внутреннего контура линии другой стороны с погрешностью 0,05мм. Высоту пика измеряют измерительной линейкой с ценой деления 1мм от вершины до основания с погрешностью измерения 0,05мм. Полученное значение площади каждого пика умножают на масштаб переключения чувствительности прибора.

На основании результатов измерений рассчитывают уравнение линейной зависимости методом наименьших квадратов, переменная величина в котором – содержание МОПА в объеме содержащейся в объеме вводимой в хроматограф пробы, (m, мкг) или строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения площадей хроматографических пиков градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующие им содержания МОПА в объеме содержащейся в объеме вводимой в хроматограф пробы, в мкг.

10.5.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики. Контроль стабильности градуировочной характеристики, установленной по п. 10.5.2, проводится не реже одного раза в полугодие, а также после ремонта и поверки прибора.

Для контроля стабильности готовят любые три градуировочных раствора по п. 10.5.1 и выполняют измерения по п. 10.5.2.

Критерием стабильности градуировочной характеристики является доверительный интервал значений площадей хроматографических пиков, рассчитанный для каждого градуировочного раствора по Приложению 1.

При контроле стабильности градуировочной зависимости значение площади хроматографического пика контрольного раствора ($S_к$) должно быть внутри границ доверительного интервала:

$S_{Imin} \leq S_к \leq S_{Imax}$

В случае невыполнения выше указанного условия для двух из трех измерений градуировочную характеристику устанавливают заново.

11. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01-86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов.».

Воздух аспирируют с помощью электроаспиратора через сорбционную трубку со скоростью 0,6дм^3/мин в течение 25 минут. Объем отобранного воздуха составляет 15дм^3.

Трубки с отобранными пробами закрывают заглушками и помещают в пробирки с притертыми пробками.

Срок хранения проб – 3 дня в холодильнике.

12. Выполнение измерений

МОПА, сконцентрированный на сорбенте, элюируют пропусканием через сорбционную трубку этилового спирта в направлении, противоположном протягиванию атмосферного воздуха. Для этого приливают по каплям около 1 см^3 этилового спирта. Первую порцию элюата собирают до метки в мерный вкладыш объемом 0,1см^3. 1 мм^3 элюата анализируют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, в условиях, описанных в п.10.5.

Выполняют два единичных измерения в условиях повторяемости (один и тот же элюат анализирует один оператор на одном экземпляре прибора практически в одно и то же время).

13. Обработка результатов измерений

13.1. Расчет концентрации

Содержание 1-метоксипро-пан-2-ол ацетата в общем объеме элюата, (C, мкг) рассчитывают по формуле:

$$C_{1(2)} = \frac{m_{1(2)} \cdot V_2}{V_1}, \text{ где}$$

$m_{1(2)}$ – содержание 1-метокси-пропан-ол-2 ацетата в объеме вводимой в хроматограф пробы, рассчитанное по уравнению градуировочной зависимости или найденное по градуировочному графику, для двух измерений, выполненных в условиях повторяемости, мкг;

V_1- объем элюата, взятый для анализа, V_1=1мм^3;

V_2 – общий объем элюата, мм^3.

13.2. Результат контроля

Результат контроля повторяемости признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|C_1 - C_2| \leq CL_r, \text{ где}$$

$C_{(1,2)}$ – значения результатов измерений содержания 1-метоксипро-пан-2-ол ацетата, полученные в условиях повторяемости, мкг;

CL_r – предел повторяемости, приведённый в таблице 3, мкг.

13.3. Проверка приемлемости результатов измерений

При положительном заключении о контроле повторяемости результаты измерений, выполненные в условиях повторяемости, признают приемлемыми.

За результат испытания принимают значение среднего арифметического результатов измерений содержания 1-метоксипро-пан-2-ол ацетата, полученных в условиях повторяемости.

При отрицательном заключении о контроле повторяемости дополнительно получают ещё один результат измерений.

Если при этом расхождение ($C_{max} - C_{min}$), % масс. из результатов трёх измерений равно или меньше предела повторяемости для трёх измерений (P = 95%), рассчитанного по формуле:

$CL_r(3) = 3{,}33 \cdot \sigma_r$, где

σ_r – значение характеристики повторяемости, приведённое в таблице 1, то в качестве результата испытания фиксируется среднее арифметическое значение результатов трёх измерений.

При превышении предела повторяемости для трёх измерений в качестве результата испытания фиксируется медиана трёх измерений, т.е. выбирается второе по значению измерение в ряду расположенных по возрастанию значений.

13.4. Округление результатов измерений

Результаты измерения округляют и записывают с точностью до третьего десятичного знака.

13.5. Расчет результата анализа

Результат количественного химического анализа (X, мг/м^3) рассчитывают с учетом приведения объема отобранной пробы к нормальным (температура +0°С, атмосферное давление 760 мм рт.ст., относительная влажность 50%):

$$X = \frac{C}{VK}, \text{ где}$$

V – объем пропущенного воздуха, дм^3;

K – коэффициент приведения к стандартным условиям

Коэффициент «K» рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{273 \cdot P}{(273 + T) \cdot 760}$$

где P – атмосферное давления в точке отбора пробы, мм рт.ст.;

T – температура воздуха в точке отбора пробы, °С;

14. Оформление результатов измерений

14.1. Записи в рабочем журнале

Записи содержат:

результаты измерений, выполненных в условиях повторяемости;

заключение о приемлемости результатов измерений;

результат КХА, рассчитанный в соответствии с п.п. 13.4, 13.5;

значение расширенной неопределенности для каждого результата КХА, приведенное в таблице 1, при p=0,95

14.2. Результаты измерений

Результаты измерений концентраций МОПАа оформляют протоколом, содержащим:

результат КХА в виде: X, мг/м^3; U±21%

дату проведения анализа,

место отбора пробы,

название лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

15. Контроль точности результатов измерений

15.1 Контроль прецизионности

Контроль повторяемости проводят при выполнении каждого анализа реальных проб по п.п. 13.2, 13.3.

Контроль воспроизводимости проводят на реальных пробах с участием двух лабораторий.

Общий объем элюата, полученный при выполнении анализа делят пополам, выполняют измерения по п.12 и обработку результатов измерений по п.13.1 – 13.4.

Результат контроля воспроизводимости признают удовлетворительным при выполнении условия:

$|C_1 - C_2| \leq CL_r$, где

$C_{(1,2)}$ – значения результатов измерений содержания 1-метоксипро-пан-2-ол ацетата в анализируемом объеме элюата, полученные в условиях воспроизводимости, мкг;

CL_R – предел контроля воспроизводимости, приведённый в таблице 3, мкг.

15.2 Контроль правильности

Образцом для контроля правильности являются 2,5мм^3 раствора МОПАа в этиловом спирте, помещенные в сорбционную трубку. Принятое опорное значение содержания МОПА в образце для контроля (C_{RM}, мкг) составляет 2,5 – 50мкг.

Проводят анализ образца в соответствии с разделом 12 и обработку результата измерений по п.п.13.1-13.3 данной методики. Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$LCL \leq C_к \leq UCL$, где

$C_к$ – значение результата контрольного измерения, мкг;

$LCL(UCL)$ - нижний (верхний) предел контроля правильности по табл. 3

При отрицательном результате контроля правильности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Таблица 3. Значения нормативов контроля точности измерений

Диапазон измерений содержания МОПА в общем объеме элюата, мкг	Предел контроля повторяемости, CL_r мкг (n=2, p = 0,95)	Предел контроля воспроизводимости, CL_R мкг (m=2, p = 0,95)	Пределы контроля правильности (p=0,90)	
			нижний LCL, мкг	верхний UCL, мкг
от 2,5 до 50 вкл.	$0{,}2\bar{C}$ *	$0{,}3\bar{C}$ **	$C_{RM} - 0{,}18C_{RM}$	$C_{RM} + 0{,}18C_{RM}$

* $\bar{C}$ – значение среднего арифметического результатов двух единичных измерений содержания 1-метоксипро-пан-2-ол ацетата в общем объеме элюата, полученного в процедуре анализа реальной пробы, выполненного в условиях повторяемости, мкг;

** $\bar{C}$ – значение среднего арифметического результатов двух измерений содержания 1-метоксипро-пан-2-ол ацетата в общем объеме элюата, полученного в процедуре анализа реальной пробы, выполненного в условиях воспроизводимости с участием двух лабораторий, мкг;

C_{RM} – принятое опорное значение содержания 1-метоксипро-пан-2-ол ацетата в образце для контроля, мкг.

Приложение 1

РАСЧЕТ ДОВЕРИТЕЛЬНОГО ИНТЕРВАЛА СРЕДНИХ ЗНАЧЕНИЙ ПЛОЩАДЕЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПИКОВ.

Расчет доверительного интервала проводится для каждого градуировочного раствора.

Алгоритм расчета

1. Рассчитывают значение среднее арифметическое значений площадей хроматографических пиков для *i*-того градуировочного раствора ($\bar{S}_i$), измеренных при установлении градуировочной характеристики.

$$\bar{S}_i = \frac{\sum_{n=1}^{n} S_{ni}}{n},$$

где S_{ni} – площадь хроматографического пика, измеренная при *n*-ном измерении для *i*-го градуировочного раствора;

n – число измерений в градуировочной смеси

2. Рассчитывают среднее квадратичное отклонение измерений площадей хроматографических пиков для *i*-того градуировочного раствора ($\bar{S}_{0i}$):

$$S_{0i} = \frac{(\sum (S_{ni} - \bar{S}_{ni})^2)^{0,5}}{(n-1)^{0,5}}.$$

3. Рассчитывают отклонение (ε) от среднего значения *n* измерений площадей хроматографических пиков для *i*-го градуировочного раствора:

$$\varepsilon = \frac{t_{f,p} \cdot S_{0i}}{\sqrt{n}},$$

где $t_{f,p}$ - коэффициент Стьюдента при *f* степеней свободы и двусторонней доверительной вероятности *p*.

Для $n = 6$ $f = n - 1 = 5$, $p = 0,95$, $t_{f,p} = 2,57$.

4. Рассчитывают доверительный интервал средних значений площадей хроматографических пиков для *i*-того градуировочного раствора:

$$\Delta S_i = \bar{S}_i \pm \varepsilon \quad \text{при } p=0,95.$$

5. Рассчитывают границы доверительного интервала:

$$S_{i\,min} = \bar{S}_i - \varepsilon,$$

$$S_{i\,max} = \bar{S}_i + \varepsilon$$

При проверке градуировочной зависимости значение площади хроматографического пика контрольного раствора $S_к$ должно быть внутри границ доверительного интервала :

$$S_{i,\,min} \le S_к \le S_{i,\,max}$$

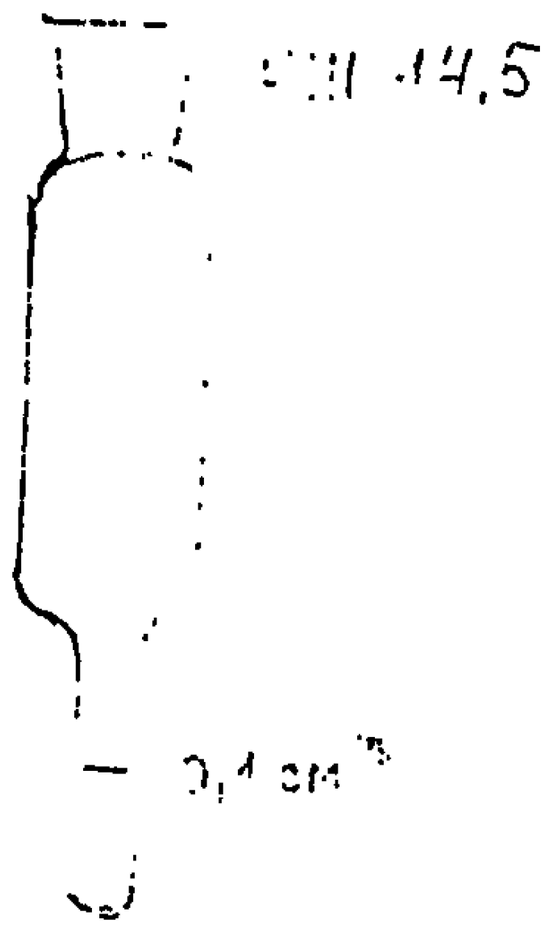


Рис. Пробирка мерная