

Госстандарт Российской Федерации
Восточно-Сибирский НИИ
физико-технических и радиотехнических измерений

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации МВИ
№ 02-2000

Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз[а]пирена в воздухе, разработанная Лимнологическим институтом СО РАН и регламентированная документом «КАЧЕСТВО ОКРУЖАЮЩЕГО ВОЗДУХА. МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ БЕНЗ[А]ПИРЕНА. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ», аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация проведена по результатам метрологической экспертизы названного документа и отчета об исследовании погрешности методики.

В результате экспертизы установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней требованиям и обладает следующими метрологическими характеристиками:

- Объект измерения – атмосферный воздух и воздух рабочей зоны;
- Измеряемая величина – массовая концентрация бенз[а]пирена в воздухе;
- Диапазон измерения – от 0,3 до 450 нг/м³;
- Пределы допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95 во всем диапазоне измерений - $\pm 10\%$; случайная составляющая погрешности – не более $\pm 6\%$.

Аттестованная методика выполнения измерений может использоваться в средах, подлежащих государственному метрологическому контролю и надзору.

Директор

Главный метролог



О.И.Гудков

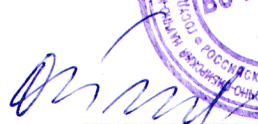
И.А.Соков

10 апреля 2000 г.

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛИМНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

“СОГЛАСОВАНО”

Директор ВС НИИОТРИ


О.И. Гудков

" 12 " апреля 2000 г.

“УТВЕРЖДАЮ”

И.о. директора ЛИН СО РАН

К.Г.-М..Н.


А.Н. Сутурин

" 11 " апреля 2000 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ
ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

КАЧЕСТВО ОКРУЖАЮЩЕГО ВОЗДУХА
МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ БЕНЗ[А]ПИРЕНА
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ ВЭЖХ

ФР.1.31.2000


ИРКУТСК - 2000

1. РАЗРАБОТАНА

Лимнологическим институтом Сибирского Отделения РАН

Заведующий лабораторией жидкостной хроматографии,

д.х.н.



Г.И.Барам

Старший научный сотрудник лабораторией жидкостной хроматографии, к.х.н.



А.Г.Горшков

Научный сотрудник лаборатории гидрохимии и химии атмосферы

И.И.Маринайте

2. АТТЕСТОВАНА

Восточно-Сибирским научно-исследовательским институтом физико-технических и радиотехнических измерений

Зам. директора по науке



В.Н.Егоров

Гл. метролог

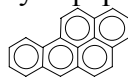


И.А.Соков

3. ЗАРЕГИСТРИРОВАНА

Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации бенз[а]пирена (Б[а]П) в воздухе в диапазоне от 0,3 до 450 нг/м³ на основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Б[а]П относится к группе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), имеет брутто формулу C₂₀H₁₂ и структурную формулу молекулы:



Б[а]П обладает ярко выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами и на этом основании отнесен к группе суперэкоксикантов. Основными источниками поступления Б[а]П в окружающую среду являются процессы горения всех видов горючих материалов. В воздухе Б[а]П связан исключительно с твердыми частицами и в таком виде воздушными потоками распространяется на значительные расстояния от источников эмиссии. Его предельно допустимая среднесуточная концентрация в атмосферном воздухе (*ПДК_{ав}^{сс}*) составляет 1 нг/м³, предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны (*ПДК_{рз}*) – 150 нг/м³. Диапазон измерений по настоящей методике охватывает интервал концентраций от 0,3 *ПДК_{ав}^{сс}* до 3 *ПДК_{рз}*. Время измерения по настоящей методике без учета отбора проб составляет 1,5 ч (с учетом времени на подготовку пробы), время отбора проб изменяется от 1 до 24 час в зависимости от объекта контроля, предполагаемой концентрации Б[а]П в воздухе и поставленной задачи (определение разовой, средне-сменной или среднесуточной концентрации).

1. Погрешности измерений

Согласно ГОСТ 12.1.016-79, относительная погрешность измерения концентраций вредных веществ в воздухе не должна превышать ±25%.

Методика обеспечивает выполнение измерений с относительной погрешностью в пределах ±20% при доверительной вероятности 0.95 во всем диапазоне измеряемых концентраций. Случайная составляющая погрешности не превышает ± 5 %.

2. Метод измерения

Для измерения концентрации Б[а]П в воздухе из контролируемой воздушной среды отбирают пробу воздуха определенного объема. Массовую концентрацию Б[а]П в пробе C_n, нг/м³ измеряют косвенным объемно-массовым методом в соответствии с выражением:

$$C_n = \frac{M_n}{V_{mn}}, \quad (1)$$

где: M_n - масса Б[а]П в отбираемой пробе воздуха, нг;

V_{mn} - объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, м³.

Результат измерения относят ко всей контролируемой воздушной среде.

Отбор пробы воздуха производят с помощью электроасpirатора со счетчиком объема газа, ко входу которого присоединяют аэрозольный фильтр для сбора содержащихся в воздухе аэрозолей, включая и Б[а]П. Одновременно измеряют атмосферное давление и температуру воздуха для приведения объема пробы к нормальным условиям.

Масса Б[а]П, осажденного на фильтре (M_ϕ), связана с его массой в пробе воздуха (M_n) соотношением:

$$M_\phi = K \cdot M_n, \quad (2)$$

где: K - коэффициент эффективности фильтра по Б[а]П, определяемый экспериментально. Если $K \geq 0,99$, его считают равным единице.

Массу Б[а]П после его экстракции с фильтра и концентрирования экстракта - M_{ϕ} , измеряют методом ВЭЖХ на хроматографе типа «Милихром А-02». Градуировку хроматографа по концентрации Б[а]П в растворе проводят с помощью аттестованных смесей – растворов Б[а]П, имеющего чистоту 99%. При хроматографировании в качестве элюентов применяют метанол или ацетонитрил и их смеси с водой. Хроматографическую колонку упаковывают обращенно-фазным сорбентом “Nucleosil 5-C18, РАН”, модифицированным для разделения смесей ПАУ. Детектирование оптического сигнала проводят на двух длинах волн: 284 и 296 нм, обеспечивающих максимальную чувствительность и селективность. Для идентификации хроматографических пиков Б[а]П используют два параметра - время удерживания (T_r) и спектральное отношение (R).

Примеры хроматограмм градуировочных растворов и реальных проб, градуировочной характеристики хроматографа и расчетов массы Б[а]П в пробе приведены в приложении.

Перед проведением хроматографирования сорбированный на фильтре Б[а]П экстрагируют n-гексаном. Аликвоту полученного экстракта выпаривают при температуре 40⁰С на вакуумном испарителе до объема 100-150 мм³, затем количественно переносят в пробирку блока ввода проб в хроматограф где высушивают досуха при комнатной температуре или в токе аргона, остаток растворяют в метаноле или ацетонитриле. Полученный раствор хроматографируют и по градуировочной характеристике определяют массовую концентрацию Б[а]П в нем C_p , нг/мм³, которая связана с массой Б[а]П в экстракте M_s и на фильтре M_{ϕ} соотношением:

$$M_{\phi} = M_s = C_p \cdot V_p \cdot \frac{V_s}{V_a}, \quad (3)$$

где: V_s - объем экстракта, см³;

V_a - объем аликвоты, см³,

V_p - объем раствора в пробирке, мм³.

Объединяя выражения (1), (2) и (3), получают основное уравнение измерения для массовой концентрации Б[а]П в воздухе:

$$C = \frac{C_p \cdot V_p \cdot V_s}{K \cdot V_{ин} \cdot V_a}, \quad (4)$$

С целью повышения точности и оперативного контроля измерения, проводят на двух пробах воздуха, отбираемых одновременно в одинаковых условиях; полученные результаты усредняют. В случае измерения на одной пробе погрешность увеличивается в 1,4 раза.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф “Милихром А-02” с колонкой Ø 2x75 мм, упакованной обращеннофазным сорбентом (Nucleosil 5-C18, РАН) модифицированным для разделения ПАУ, с эффективностью разделения не менее 3000 т.т. по пику Б[а]П).	ТУ 25-7405.0009-89
Электроаспиратор ЭА-2СМ, 2 шт	ТУ 25.11.1591-81
Весы аналитические лабораторные ВЛР-200	ГОСТ 24104 - 80Е
Пипетки 2-го класса точности, вместимостью 1, 2, 5, 10, 25 см ³	ГОСТ 20292-74
Колбы мерные вместимостью 50, 100 см ³	ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные вместимостью 50, 100 см ³	ГОСТ 1770-74Е
Микрошприцы вместимостью 50 мм ³ и 100 мм ³	ТУ 2.833.104

5.2. *Вспомогательные устройства и посуда*

Ультразвуковая ванна «Лаборетте 17», «FRITSCH CmbH» (Германия)	Каталог «FRITSCH CmbH», 1999 Cat. No 17.202.00 ТУ 25-11-917-76 ГОСТ 23932-79E
Испаритель вакуумный ротационный	
Делительная воронка 1000 см ³	
Колбы плоскодонные конические с шлифованной пробкой вместимостью 25 см ³ , 100 см ³ , 150 см ³	ГОСТ 25336-82
Колбы яйцевидные объемом 50 см ³ с пробкой	ГОСТ 25336-82
Стаканы химические	ГОСТ 25336-82
Установка для перегонки n-гексана:	
Колба круглодонная, 1000 см ³	
Дефлегматор, l=40 см	ГОСТ 9425-60
Насадка Вюрца	ГОСТ 9425-60
Холодильник Либиха	ГОСТ 9499-60
Алонж	
Насос водоструйный	ГОСТ 110696-63
Шкаф сушильный СНОЛ	ГОСТ 13474-79
Эксикатор	ГОСТ 6371-52

5.3. *Реактивы и материалы*

Б[а]П, степень чистоты 99 %	Каталог «Supelco» (Швейцария) 1999, Cat. No 48564 ТУ 6-09-3375-78 ТУ 6-09-4326-76 ГОСТ 6995-77 ГОСТ 6709-72 ГОСТ 4204-77 ГОСТ 4161-77 ГОСТ 10157-79 ТУ 95.7181-76 ТУ 52-01367-80 ТУ 6-09-1678-77 ГОСТ 5496-57 ГОСТ 5496-77
n-Гексан, х.ч.	
Ацетонитрил для хроматографии, х.ч.	
Метанол, х.ч.	
Вода дистиллированная	
Кислота серная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$), х.ч.	
Кальций хлористый	
Аргон газообразный, 1 сорт	
Фильтры АФА-ХП-20	
или из ткани ФПП-15	
Фильтры "Синяя лента"	
Универсальная индикаторная бумага, pH 0-12	
Трубка резиновая полувакуумная, тип 1	
<u>Примечание:</u> Допускается использование средств измерений, оборудования и материалов, отличных от указанных в перечне, но не уступающих им по метрологическим и техническим характеристикам.	

4. **Требования безопасности**

При выполнении измерений по настоящей методике должны быть соблюдены следующие требования безопасности:

- в соответствии с РД 52.04.186--89 "Руководство по контролю загрязнения атмосферы", ч.1, п.5.1.3.
- в соответствии с "Руководством по эксплуатации" хроматографа;
- в соответствии с правилами работы в химических лабораториях (ГОСТ 12.1.018-86, ГОСТ 12.1.007-76, ГОСТ 12.1.019-79);
- в соответствии с правилами работы в лаборатории с веществами огнеопасными и 1-го класса опасности. В частности, особую осторожность необходимо соблюдать при ра-

боте с кристаллическим Б[а]П. При его взвешивании следует пользоваться респиратором и резиновыми перчатками. Все работы с растворами и экстрактами Б[а]П следует проводить в вытяжном шкафу, используя при отборе порций раствора пипетки с грушей.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже чем инженер - химик, прошедших обучение хроматографическим методам анализа и стажировку на хроматографе “Милихром А-02”, имеющих навыки работы с персональным компьютером и изучивших настоящую методику.

6. Условия выполнения измерений

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

- при отборе проб окружающего воздуха в соответствии с РД 52.04.186-89 "Руководство по контролю загрязнения атмосферы", ч.1, п.4.4.1;
- при выполнении измерений в лаборатории, согласно ГОСТ 15150-69;
- при проведении хроматографического анализа в соответствии с “Руководством по эксплуатации” хроматографа.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений по настоящей методике проводят следующие работы: подготовку (очистку) посуды, растворителей и реактивов, приготовление рабочих растворов, приготовление аттестованных смесей для градуировки, градуировку хроматографа.

7.1. Подготовка посуды

Посуду, используемую для измерений, тщательно моют моющими средствами, хромовой смесью, последовательно ополаскивают проточной и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 200 °С. Стеклооборудование, которое находилось в контакте с высокими концентрациями Б[а]П, можно использовать при работе по данной методике после предварительного прогрева при 450 °С в течение 1 час.

7.2. Подготовка растворителей и элюентов

7.2.1. Разрешается использовать *n*-гексан, содержащий Б[а]П не более 3 нг на используемый объем (50 см³), что контролируется проведением “холостого” опыта. *n*-Гексан в количестве 250 см³ выпаривают и анализируют по данной методике как аликвоту экстракта Б[а]П при объеме растворителя в пробирке блока ввода образца хроматографа 30 мм³. Если при этом концентрация Б[а]П в растворе C_p составит более 0, 3 нг/мм³, то проводят очистку *n*-гексана. После очистки повторяют проверку содержания Б[а]П по описанной процедуре.

7.2.2. Очистка *n*-гексана

К 750 см³ *n*-гексана в делительной воронке вместимостью 1000 см³ приливают 75 см³ концентрированной серной кислоты, смесь встряхивают в течение 10 мин и оставляют на 5-10 мин для расслоения фаз. Затем нижний слой серной кислоты сливают в стакан вместимостью до 250 см³. Описанную операцию повторяют 2-3 раза до прекращения окрашивания кислоты. После этого *n*-гексан промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции, контролируя показатель рН индикаторной бумагой, сушат над обезвоженным хлоридом кальция и перегоняют, отбирая фракцию при температуре кипения 68°С.

7.2.3. Приготовление элюентов

Раствор А1- смесь метанола и воды в соотношении 60:40 по объему.

Мерным цилиндром переносят 60 см^3 метанола в коническую плоскодонную колбу вместимостью до 150 см^3 , затем мерным цилиндром добавляют 40 см^3 дистиллированной воды, смесь перемешивают.

Раствор А2 – смесь ацетонитрила и воды в соотношении 40:60 по объему.

Мерным цилиндром переносят 40 см^3 ацетонитрила в коническую плоскодонную колбу вместимостью до 150 см^3 , затем мерным цилиндром добавляют 60 см^3 дистиллированной воды, смесь перемешивают.

Растворы А1 и А2 хранят в закрытых колбах при температуре $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ до одного месяца.

7.3. Приготовление аттестованных смесей для градуировки хроматографа

7.3.1. Головной раствор Б[а]П с массовой концентрацией 20 мкг/см^3 .

Навеску Б[а]П с массой $2,00 \text{ мг}$ при погрешности взвешивания не более $\pm 0,05 \text{ мг}$ (весы ВЛР-200) переносят в мерную колбу на 100 см^3 и постепенно ее растворяют, добавляя порции метанола (ацетонитрила) по $20\text{-}30 \text{ см}^3$; объем раствора доводят до метки на колбе.

7.3.2. Градуировочные растворы №№ 2-6 различной концентрации готовят, разбавляя головной раствор тем же растворителем в соответствии с таблицей 7.1., с применением мерных пипеток с одной меткой различной емкости и мерных колб емкостью 50 см^3 . Остаток головного раствора используют как градуировочный раствор №1, в качестве "нулевого" раствора (№7) используют чистый растворитель.

7.3.3. Пределы допускаемой погрешности концентрации Б[а]П в головном растворе составляет $\pm 2,5 \%$, в градуировочных растворах №№2-6 не превышает $\pm 3,0 \%$.

Таблица 7.1 Приготовление градуировочных растворов

Номер раствора	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Объем головного раствора, см^3	~57	25	10	5	2	1	0
Общий объем, см^3	~57	50	50	50	50	50	50
Массовая концентрация Б[а]П, нг/мм^3	20	10	4,0	2,0	0,8	0,4	0,0
Пределы погрешности приготовления, %	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$	$\pm 2,6$	$\pm 2,7$	$\pm 3,0$	

7.3.4. Приготовленные растворы переливают в темные склянки с притертой пробкой, маркируют и хранят в темном месте при температуре порядка $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ до шести месяцев.

7.4. Градуировка хроматографа

7.4.1. Подготовку хроматографа и работу на нем проводят в соответствии с его Руководством по эксплуатации. Условия хроматографирования представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Условия записи хроматограмм

Элюенты:	Вариант 1: Элюент А – раствор А1, Элюент В - метанол Вариант 2: Элюент А – раствор А2, Элюент В - ацетонитрил
Изократическое элюирование, состав элюента*	50% А+50% В
Расход элюента	$200 \text{ мм}^3/\text{мин}$
Объем дозы раствора, вводимой в хроматограф	10 мм^3
Объем дозы предпробы (вода)	10 мм^3
Длины волн детектирования	284 нм, 296 нм
Постоянная времени детектора	0.64 с
Температура термостата колонки	$45 \text{ }^\circ\text{C}$

7.4.2. Градуировку проводят по семи градуировочным растворам, хроматографируя каждый раствор дважды.

На каждой хроматограмме определяют время удерживания (T_R), площади пиков Б[а]П для обеих длин волн (S_{284} нм и S_{296} нм) и спектральное отношение ($R = S_{296}/S_{284}$).

По всем хроматограммам рассчитывают:

- среднее время удерживания $\overline{T_R}$ и его относительное стандартное отклонение, $\sigma \overline{T_R}$ которое не должно быть более 1,5 %;
- среднее спектральное отношение \overline{R} и его относительное стандартное отклонение $\sigma \overline{R}$, которое не должно быть более 6 %.

7.4.3. Если $\sigma \overline{T_R}$ превышает указанное значение, необходимо выяснить причину (например, течь в насосах или колонке) и устранить ее. Если величина $\sigma \overline{R}$ превышает указанное значение, то причиной может быть сбой в настройке спектрофотометра или неверное измерение площадей пиков. После устранения причин большого расхождения результатов заново производят хроматографирование калибровочных растворов.

7.4.5. По известным концентрациям растворов и вычисленным значениям S_{284} и S_{296} получают градуировочные характеристики:

$$C_p = a_1 S_{284} \quad (5)$$

$$C_p = a_2 S_{296} \quad (6)$$

8. Выполнение измерений

8.1. Отбор проб воздуха

Отбор проб проводят в соответствии с условиями РД 52.04.186-89 "Руководство по контролю загрязнения атмосферы", ч.1, п.4.4.1. В случае отбора проб на два фильтра, оба электроасpirатора работают одновременно для отбора двух параллельных проб. Фильтродержатели размещаются в зоне отбора проб как можно ближе друг к другу.

В зависимости от измерительной задачи (определение разовой, среднесменной или среднесуточной концентрации) назначают продолжительность отбора проб $T_{зад}$ от 1 до 24 часов. По ожидаемой концентрации Б[а]П в воздухе C_0 и заданному времени $T_{зад}$ определяют необходимый объем пробы $V_{зад}$ и расход воздуха $V_{зад}$ по соотношению:

$$M_0 = C_0 \cdot V_{зад} = C_0 \cdot V_{зад} \cdot T_{зад},$$

с таким расчетом, чтобы ожидаемая масса Б[а]П в пробе M_0 составила от 30 до 1200 нг.

С помощью вентиля-регуляторов, используя счетчики объема воздуха и обычные часы, устанавливают в обоих электроасpirаторах заданный расход воздуха.

Закрепляют в фильтродержателях чистые фильтры, записывают начальные показания счетчиков, время и включают аспираторы. По прошествии заданного времени или отбора заданного объема воздуха выключают аспираторы и записывают конечные показания счетчиков.

После отбора проб фильтры высушивают при комнатной температуре в эксикаторе над обезвоженным хлоридом кальция в течение 48 часов.

8.2. Экстракция Б[а]П с фильтра

Высушенные фильтры помещают в конические колбы с пришлифованной пробкой вместимостью 100 см³, приливают к ним 15 см³ *n*-гексана и проводят экстракцию Б[а]П в ультразвуковой ванне при комнатной температуре в течение 15 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в мерные колбы объемом 50 см³. Процедуру экстракции повторяют трижды. Объем экстрактов в колбах доводят до метки *n*-гексаном.

Приготовленные экстракты могут храниться до хроматографирования при температуре +5 °С в течение месяца.

8.3. Подготовка экстракта Б[а]П для хроматографирования

Аликвоту каждого экстракта объемом 25 см^3 с помощью пипеток переносят в яйцевидные колбы вместимостью 50 см^3 и выпаривают на ротационном испарителе при температуре $+40^\circ \text{C}$ до объема $50\text{-}100 \text{ мм}^3$, затем количественно переносят пипеткой в пробирки для блока автоматического ввода образцов хроматографа и досушивают при комнатной температуре естественным испарением или в токе аргона до полного испарения *n*-гексана.

Сухие остатки аликвот растворяют, вводя в пробирки по $30\text{-}200 \text{ мм}^3$ метанола или ацетонитрила с помощью микрошприца.

8.4. Хроматографирование растворов Б[а]П

8.4.1. Хроматографирование растворов Б[а]П проводят при тех же условиях, что и градуировку хроматографа (табл.7.2), каждый раствор хроматографируют дважды. Для достижения оптимального времени удерживания пика Б[а]П (10-12 мин) и его отделения от пиков сопутствующих примесей возможно изменение соотношения элюентов А и В в пределах от 40 до 60 % В или замена органического растворителя (метанола на ацетонитрил и наоборот) в составе элюентов.

8.4.2. Для проверки стабильности градуировки предварительно хроматографируют один из градуировочных растворов №№ 1-3, определяют для пика Б[а]П время удерживания, площади пиков, спектральное отношение и убеждаются в их соответствии градуировочной характеристике.

8.4.3. Полученные в пробирках растворы экстрактов хроматографируют и производят идентификацию пика Б[а]П по параметрам T_R и R . Для каждого раствора время удерживания не должно отличаться от среднего значения, полученного при градуировке, более чем на $\pm 2,5 \%$, спектральное отношение – $\pm 8\%$. В случае совпадения в пределах допустимых отклонений результат идентификации пика Б[а]П считают положительным.

Если на хроматограмме не обнаружен пик с временем удерживания, совпадающим в указанных интервалах с T_R пика Б[а]П, то в пробе отсутствует Б[а]П с концентрацией выше, чем 15 нг/объем пробы.

Если R для пика Б[а]П выходит за пределы указанного интервала, то возможно изменение варианта состава элюента по п.7.4.1, повторная запись хроматограммы и идентификация пика Б[а]П. Если и во второй раз спектральное отношение не соответствует градуировочным значениям, значит настоящая методика неприменима к анализу данной пробы.

8.4.4. При положительном результате идентификации пиков Б[а]П по одной из градуировочных характеристик (5 или 6) определяют концентрацию Б[а]П в двух параллельных растворах C'_p и C''_p . Возможно определение концентрации Б[а]П по двум градуировочным характеристикам (5 и 6) одновременно и для концентраций C'_p и C''_p использовать средний результат, полученный по уравнениям (5 и 6).

8.4.5. Если концентрация C'_p или C''_p окажется за пределами диапазона градуировки хроматографа (от $0,5$ до 20 нг/мм^3), то проводят повторное измерение, используя оставшуюся часть экстракта. При высокой концентрации уменьшают объем аликвоты, при низкой – уменьшают объем растворителя в пробирке хроматографа до 30 мм^3 .

9. Обработка результатов измерений

9.1. Полученные хроматограммы обрабатывают с помощью компьютера, входящего в комплект хроматографа. Для каждой пробы по двум хроматограммам определяют:

- по градуировочной характеристике (5 или 6) – концентрацию растворов в пробирках хроматографа C'_p и C''_p ;

- по уравнению (4) – концентрацию Б[а]П в воздухе C' и C'' .

9.2. По результатам измерения двух проб C' и C'' проверяют их сходимость по п.11.2.2. и вычисляют среднее значение концентрации:

$$\bar{C} = \frac{C' + C''}{2}$$

10. Оформление результатов анализа

10.1. При выполнении измерений ведется протокол, в котором указывают:

- - время и место отбора проб,
- - результаты подготовки экстракта и раствора концентрата,
- - результаты хроматографирования и обработки измерений,
- - типы и номера использованных средств измерений,
- - фамилии исполнителей,
- - результаты измерения и вычисления всех промежуточных величин,
- - окончательный результат определения искомой концентрации Б[а]П в воздухе.

Протокол может быть разбит на разделы, соответствующие этапам выполнения измерений. Допускается оформление отдельных протоколов по этапам измерения с сохранением единой нумерации проб, экстрактов, концентратов, результатов.

10.2. Окончательный результат измерения представляется и передается заказчику в виде:

$$C = \bar{C} \pm 0,2 \cdot \bar{C}, (P=0,95)$$

Протокол измерений, выдаваемый заказчику, оформляют по правилам, принятым в лаборатории.

11. Контроль точности результатов измерений

11.1. Все средства измерений, используемые в методике, должны быть поверены или калиброваны в установленном порядке, в зависимости от цели измерений и сферы использования результатов.

11.2. *Оперативный контроль сходимости результатов*

11.2.1. Расхождение результатов определения площадей пиков S по двум хроматограммам каждой пробы не должно быть более допускаемого значения d_s :

$$d_s = |S' - S''| \leq 3\%.$$

11.2.2. Расхождение результатов определения концентрации Б(а)П в воздухе C по двум параллельным пробам (п.9.2.) не должен быть более допускаемого значения d_c :

$$d_c = |C_1 - C_2| \leq 10\%.$$

11.3. *Периодический контроль градуировки хроматографа*

Градуировочную характеристику хроматографа проверяют не реже одного раза в три месяца, а также при каждом сбое работы хроматографа. Контроль проводят путем измерения концентрации Б(а)П в одном из градуировочных растворов №№1-3 и в «нулевом» растворе №7 в соответствии с разделом 8. Градуировку считают стабильной, если результат измерения соответствует условию:

$$\frac{|C_p - C_{pd}|}{C_{pd}} \leq 0,05$$

Если это условие не выполняется, проверку повторяют, используя свежеприготовленные растворы. При повторном неудовлетворительном результате градуировку хроматографа обновляют.

11.4. Периодический контроль точности измерения массы Б(а)П на фильтре

Этот вид контроля проводят не реже одного раза в три месяца, а также при каждом изменении используемых реактивов. На чистый фильтр с помощью микрошприца наносят один из калибровочных растворов с таким расчетом, чтобы масса Б(а)П на фильтре $M_{\text{фд}}$ составила от 50 до 2000 нг. При необходимости готовят 2-3 таких фильтра с разной массой Б(а)П. Наносимый раствор распределяют по всей площади фильтра, каждую последующую каплю раствора наносят после испарения предыдущей. Подготовленные таким образом фильтры, а также один чистый фильтр обрабатывают и хроматографируют экстракт в соответствии с разделами 8 и 9, используя в качестве аликвоты весь полученный экстракт, то есть считая $V_a=V_s$. Массу Б(а)П на фильтре $M_{\text{фп}}$ определяют по формуле:

$$M_{\text{ф}} = C_p \cdot V_p$$

Результат считают положительным, если выполняется условие:

$$K = |M_{\text{фп}} - M_{\text{фд}}| \leq 0,15,$$

где: K – норматив контроля погрешности.