4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации этилена оксида (оксиран) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3039—12

gost.e-ecolog.ru

1. Разработаны Федеральным бюджетным учреждением науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Роспотребнадзора (Т. С. Уланова, Н. В. Зайцева, Т. В. Нурисламова, Н. А. Попова, У. С. Бакулина).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 7 сентября 2012 г.

3. Введены в действие с момента утверждения.

4. Введены впервые.

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации этилена оксида (оксиран) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3039—12

1. Область применения и общие положения

Свидетельство об аттестации от 30.11.2010 № 223.1.0242/01.00258/2010.

1.1. Настоящие методические указания устанавливают газохроматографический метод для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации этилена оксида в диапазонах 0,00058—0,058 мг/м^3.

1.2. Методические указания по определению массовых концентраций этилена оксида в атмосферном воздухе предназначены для использования органами и организациями Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, научно-исследовательскими институтами, занимающимися вопросами гигиены окружающей среды, и иными организациями, осуществляющими контроль качества атмосферного воздуха.

1.3. Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля содержания этилена оксида в атмосферном воздухе.

1.4. Этилена оксид.

(оксиран, 1,2-эпоксиэтан)

CH_2-O-CH_2

Молекулярная масса: 44,0.

Этилена оксид – газ; при низких температурах – бесцветная подвижная жидкость с эфирным запахом. Температура кипения $T_{кип}$ = 10,7 °С.

Плотность 0,887 (7 °С/4 °С), давление паров 0,162 мм рт. ст. (19 °С). Хорошо растворяется в воде, спирте, эфире. Склонен к полимеризации, взаимодействию со многими органическими и неорганическими веществами. Нижний предел воспламеняемости в смеси с воздухом 3 %. При нагревании до 400 °С превращается в изомерный альдегид; при нагревании с водой образует этиленгликоль.

Краткая токсикологическая характеристика

Наркотик с сильной специфической ядовитостью. Обладает раздражающим и сенсибилизирующим действием. Алкилирующий агент и мутаген [1].

2. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95, соответствует характеристикам, приведенным в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, показатель точности измерений (границы относительной погрешности измерений) при доверительной вероятности $P = 95$ %

Диапазон измерений, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности измерений*), ± δ, %
От 0,000058 до 0,058 вкл.	25

* Соответствуют расширенной относительной неопределенности при коэффициенте охвата $k = 2$

Примечания.

1. Значение показателя точности установлено расчетно-экспериментальным методом.

2. При расчете показателя точности учтены погрешности используемых средств отбора проб и метода измерений, погрешности, обусловленные процедурой приготовления растворов, необходимых для проведения анализа отобранных проб и построения градуировочного графика.

3. Метод измерения

Измерения концентраций этилена оксида выполняют газохроматографическим методом на капиллярной колонке с детектором ионизации в пламени.

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют концентрированием на сорбционную трубку (Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000 или Tenax TA) и последующей термодесорбцией.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,000012 мкг. Средняя полнота термодесорбции с сорбента – 90 %.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

4.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой	Номер в Государственном реестре средств измерений 18482—08
Термометр жидкостный стеклянный	ГОСТ 28498—90
Газоплотный шприц Hamilton 1710 N 100 μl	
Шприц цельностеклянный вместимостью 2 $см^3$	ТУ 64-1-3776—83
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—2001
Гири	ГОСТ 7328—2001
Колбы мерные вместимостью 2-100-2, 2-1 000-2 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 5, 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Ротаметры с диапазоном расхода по каналу 0,2—2,0 $дм^3$/мин	ТУ 64-1-0801-256—80
Аспиратор ПУ-4Э исп.1 ЕВКН 4.471.023-01	ГОСТ Р 51945
	Номер в Государственном реестре средств измерений 14531—08
Поверочная газовая смесь этилена оксида (5,9 $млн^{-1}$) в азоте (газовая смесь нового типа паспорт 13037) (Аттестация проводилась во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» на комплексе измерительной аппаратуры, входящей в Государственный первичный эталон единиц молярной и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154-01 (ГОСТ 8.578—2008 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах»)	ТУ 26-05-236—73

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

4.2. Реактивы

Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная)	ГОСТ Р 52501—2005
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000
Калий двухромовокислый, чда	ГОСТ 4220—75
Серная кислота концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78

Сорбент Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000 или Tenax TA	
Силикагель-индикатор	ГОСТ 8984—75
Растворы	
3 %-й раствор калия дихромата	

Примечание. Допускается использование реактивов и растворов иных производителей с аналогичными или лучшими характеристиками.

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Капиллярная хроматографическая колонка DB-624 30 м × 0,32 мм × 1,8 мкм	
Термодесорбер ТДС- 1	214.2.393.004—02
Редуктор газовый импортный нержавеющая сталь	
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-236—73
Баллон: ЭО 10753 (материал-алюминий, 4 дм^3)	
Вентиль: ВС-16	
Трубка (сменная) сорбционная из стекла 115 × 6 мм	
Заглушки из стекловолокна для сорбционных трубок	
Эксикатор	
Сушильный шкаф ШСС-80 П УХЛ 4.2	ТУ 16.531.743—83
Холодильник бытовой любого типа	
Установка динамическая «Микрогаз-Ф» (для градуировки и метрологической экспертизы МВИ при работе в комплекте со стандартными образцами состава газовой смеси)	ГОСТ 8.578—2002
Водород технический	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый для питания систем КИП и А	У 51-940—80
Гелий газообразный	ТУ 0271-135-3132949—2005
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Бумага фильтровальная лабораторная	ГОСТ 12026—76
Шланги из поливинилхлорида	ГОСТ 19034—82
Трубка нержавеющая сталь $^1/_8$ (5 м)	
Трубка фторопласт $^1/_8$ (5 м)	

Примечание. Допускается применение оборудования и материалов иных производителей с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

5. Требования безопасности

5.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности по ГОСТ 12.1.007—76 и 12.1.005—88.

5.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают меры безопасности, указанные в Руководстве по правилам эксплуатации прибора, правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—2009, противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и имеют средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83; обучение и инструктаж по безопасности труда проводится в соответствии с ГОСТ 12.0.004—90.

5.3. При работе необходимо соблюдать правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях [2] и правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением [3].

5.4. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, опыт работы на газовом хроматографе и в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод измерений и получивших удовлетворительные результаты оперативного контроля процедуры измерений.

7. Условия измерений

7.1. Подготовку и проведение измерений проводят при следующих условиях:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление 630—800 мм рт. ст.;
- влажность воздуха не более 80 %.

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

8. Подготовка к выполнению измерений

Подготовку и проведение измерений проводят при следующих условиях: подготовка посуды, хроматографической колонки, подготовка сорбционных трубок для градуировки и отбора проб воздуха, подготовка градуировочных газовых смесей, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

8.1. Подготовка посуды

Используемую посуду замочить на 1 ч в свежеприготовленном 3 %-м растворе дихромата калия в серной кислоте (3 г дихромата калия на

100 см^3 концентрированной серной кислоты), отмыть в проточной водопроводной воде, ополоснуть дистиллированной водой и просушить при температуре 120 °С.

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическая капиллярная колонка протестирована на заводе-изготовителе: образец MN-Test № 722 316, температурный режим:

80 °С – >8 °С/min – >320 °С, детектор ионизации в пламени – 280 °С.

Колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии шумовых сигналов колонка готова к работе.

8.3. Подготовка сорбционных трубок для градуировки и отбора проб воздуха

8.3.1. Для серийно выпускаемых сорбционных трубок требуется только предварительная подготовка.

Три сорбента в трубке располагают по порядку увеличения степени сорбции и отделяют друг от друга слоем силанизированного стекловолокна, при этом наименее эффективный сорбент расположен вблизи маркированного конца трубки, служащего входным отверстием для пробы.

8.3.2. Сорбционные трубки выдерживают при температуре, равной температуре десорбции Т = 250 °С в течение 10 мин при расходе газа-носителя 100 см^3/мин. Направление потока газа-носителя должно быть обратным направлению воздушного потока при отборе проб воздуха. С целью подтверждения отсутствия определяемого соединения подготовленные трубки анализируют в рабочем режиме хроматографа п. 8.5.2. Трубки герметично закрывают при помощи металлических навинчивающихся крышек с покрытием из политетрафторэтилена (ПТФЭ).

Трубки с заглушенными концами хранят в течение 2 недель в промытом и просушенном эксикаторе, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля.

8.3.3. Сорбционные трубки для градуировки подготавливают путем прокачивания через них точно известного объема градуировочной газовой смеси с помощью аспиратора. При этом объем смеси не должен превышать объема «проскока» для системы аналит–сорбент. Через сорбционные трубки прокачивают 1 000 см^3 каждой градуировочной газовой смеси (подготовленных по п. 8.5.2). После прокачивания градуировочной газовой смеси сорбционную трубку отсоединяют от насоса (аспиратора) и герметично закрывают. Для каждой серии проб готовят новые трубки для градуировки.

8.3.4. Для подготовки холостых проб используют трубки, идентичные трубкам, используемым для отбора проб этилена оксида.

8.4. Подготовка градуировочных газовых смесей

Градуировочные газовые смеси с известными значениями массовой концентрации определяемого соединения (этилена оксид) приготавливают стандартизованными методами. Для этого применяют методы, приведенные в ГОСТ Р ИСО 16017-1—2007 [4].

8.5. Установление градуировочной характеристики

8.5.1. Приготовление газовых смесей для градуировки

Для построения градуировочного графика готовят серию газовых смесей. Для этого применяют государственные стандартные образцы (ПГС) этилена оксида в азоте (концентрация исходного стандартного газового образца $C_{исх.}$ – 11,6 мг/м^3) и готовят серию газовых смесей различной концентрации. Расчет диапазона концентраций дозируемого соединения в приготавливаемых газовых смесях (мг/м^3) с учетом расхода газа-разбавителя (поверочный нулевой газ) осуществляют на ПЭВМ с помощью программного обеспечения «Микрогаз-Ф». Концентрация дозируемого соединения C_i (i = 1—7) ПГС на выходе из установки рассчитывается по формуле:

$$C_i = \frac{C_{исх} \cdot q_1}{Q} = \frac{C_{исх} \cdot q_1}{q_1 + \sum_{1}^{n-1} q_2}, \text{ где} \qquad (1)$$

$C_{исх}$ – значение концентрации компонента (этилена оксида) в исходной газовой смеси, мг/м^3;

q_1 – значение расхода исходной смеси с компонентом, приведенное к стандартным условиям, см^3/мин;

Q – суммарный объемный расход ПГС, приведенный к стандартным условиям, мл/мин;

q_2 – значения объемных расходов газа-разбавителя, см^3/мин;

n –количество потоков газов-разбавителей.

8.5.2. Приготовление газовых смесей требуемой концентрации (табл. 2)

Рабочая газовая смесь 1. На первый канал формирования газовых потоков подается исходная газовая смесь этилена оксида концентрацией 11,6 мг/м^3 с линейной скоростью 1 см^3/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 199 см^3/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,058 мг/м^3 (разбавление в 200 раз).

Рабочая газовая смесь 2. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая аттестованная газовая смесь 1 этилена оксида концентрацией 0,058 мг/м^3 с линейной скоростью 1 см^3/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 99 см^3/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,00058 мг.м^3 (разбавление в 100 раз).

Рабочая газовая смесь 3. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая газовая смесь 1 этилена оксида концентрацией 0,058 мг/м^3 с линейной скоростью 1 см^3/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 49 см^3/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,00116 мг/м^3 (разбавление в 50 раз).

Рабочая газовая смесь 4. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая газовая смесь 1 этилена оксида концентрацией 0,058 мг/м^3 с линейной скоростью 1 см^3/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 9 см^3/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,0058 мг/м^3 (разбавление в 10 раз).

Рабочая газовая смесь 5. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая газовая смесь 1 этилена оксида концентрацией 0,058 мг/м^3 с линейной скоростью 1 см^3/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 4 см^3/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,0116 мг/м^3 (разбавление в 5 раз).

Рабочая газовая смесь 6. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая газовая смесь 1 этилена оксида концентрацией 0,058 мг/м^3 с линейной скоростью 1 см^3/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 1 см^3/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,029 мг/м^3 (разбавление в 2 раза).

Рабочая газовая смесь 7. На второй канал формирования газовых потоков подается рабочая газовая смесь 1 этилена оксида концентрацией 0,058 мг/м^3 с линейной скоростью 1 см^3/мин и газ-разбавитель (поверочный нулевой газ) с линейной скоростью 0,5 см^3/мин. Концентрация компонента в выходном канале составит 0,039 мг/м^3 (разбавление в 1,5 раза).

Таблица 2

Газовые смеси для установления градуировочной характеристики, полученные с помощью динамической установки «Микрогаз-Ф»

Концентрация исходной стандартной газовой смеси этилена оксида, мг/м^3	Первый канал формирования газовых потоков			Второй канал формирования газовых потоков		
	линейная скорость исходной стандартной газовой смеси, см^3/мин	линейная скорость газа-разбавителя, см^3/мин	концентрация дозируемого соединения этилена оксида на выходе из установки, мг/м^3	линейная скорость исходной газовой смеси, см^3/мин	линейная скорость газа-разбавителя, см^3/мин	концентрация дозируемого соединения этилена оксида на выходе из установки, мг/м^3
11,6	1	199	0,058	1	99	0,00058
				1	49	0,00116
				1	9	0,0058
				1	4	0,0116
				1	1	0,029
				1	0,5	0,039
				Без разведения		0,058

Готовую газовую смесь требуемой концентрации в объеме 1 $дм^3$ вносят на сорбционные трубки путем прокачивания с помощью аспиратора в течение 5 мин со скоростью 0,2 $дм^3$/мин. Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной калибровки по 6 сериям измерений газовых смесей по 5 концентрациям (табл. 3).

Таблица 3

Газовые смеси для установления градуировочной характеристики

Стандартная газовая смесь	1	2	3	4	5
Массовая концентрация этилена оксида в ПГС, $мг/м^3$	0,00058	0,00116	0,0058	0,0116	0,058

8.5.3. Хроматографирование газовых смесей

Сорбционную трубку с отобранной пробой заданной концентрации газовой смеси (п. 8.5.2) устанавливают в термостат термодесорбера. На этапе «Десорбция» сорбционная трубка нагревается в термостате до заданной температуры и через нее продувается газ, унося анализируемый компонент в ловушку. После выхода хроматографа на готовность термодесорбер перейдет на этап «Анализ». На этапе «Анализ» кран поворачивается в положение «Анализ» и ловушка быстро нагревается до установленной температуры, затем происходит термическая десорбция сконцентрированного соединения и его перенос газом-носителем в рабочую капиллярную колонку хроматографа.

Рабочий режим хроматографа.

Температура колонки	70 °С
Температура детектора	220 °С
Температура испарителя	200 °С
Расход газа-носителя 1 (азот)	1,4 $см^3$/мин
Расход газа -носителя 2 (азот)	20 $см^3$/мин
Расход газа (водород)	20 $см^3$/мин
Расход газа (воздух)	600 $см^3$/мин
Скорость газа 1	27,2 см/с
Скорость газа 3	26,3 см/с
Поток газа 1	1,4 $см^3$/мин
Поток газа 3	1,4 $см^3$/мин
Время удерживания этилена оксида	(9,94 ± 0,02) мин

8.5.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят раз в квартал в анализируемой серии измерений, определяют содержание исследуемого соединения в градуировочных газовых смесях, которые соответствуют началу, середине и концу градуировочного интерва-

ла. Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении следующего условия:

$$|C_{am} - C_i| \leq 0{,}10 \cdot C_i, \text{ где} \qquad (2)$$

C_i – заданная массовая концентрация этилена оксида в градуировочной смеси, мг/м^3;

$C_{am.}$ – результат измерения массовой концентрации этилена оксида в образце для градуировки, мг/м^3.

При невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики эксперимент повторяют с другой градуировочной смесью. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики.

8.6. Отбор и хранение проб

8.6.1. Отбор проб атмосферного воздуха для определения массовых концентраций этилена оксида на сорбционные трубки проводят в соответствии со стандартом ГОСТ Р ИСО 16017-1 и ГОСТ 17.2.3.01—86. Каждая проба воздуха одновременно отбирается на 2 трубки.

Перед каждым отбором проб один конец трубки маркируют на уровне 10 мм от входного отверстия для пробы. Трубки должны быть заполнены предварительно обработанным сорбентом таким образом, чтобы сорбент был расположен в зоне нагревания и отстоял от обоих концов трубки не менее чем на 14 мм, чтобы свести к минимуму погрешности, обусловленные диффузией при малой скорости прокачки (трубки содержат сорбент Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000 или Tenax TA). Для удержания сорбента в трубке используют силанизированное стекловолокно.

8.6.2. В сопроводительном документе указывают дату и место отбора, время начала и конца отбора пробы, расход воздуха. Метеоусловия на момент отбора пробы.

8.6.3. Отвинчивают металлические гайки на концах сорбционной трубки, присоединяют трубку к аспиратору в соответствии с обозначенным направлением потока воздуха и пропускают через сорбент 10 дм^3 анализируемого воздуха с расходом 0,2—0,5 дм^3/мин. После отбора пробы вновь герметизируют концы трубки и отправляют ее в лабораторию для анализа.

8.6.4. На месте отбора с холостой трубкой обращаются так же, как с трубками для отбора проб, за исключением самого процесса отбора проб. Эту трубку маркируют как холостую и отправляют ее в лабораторию для анализа.

Если анализ проб не будет проведен в течение 8 ч после отбора, то сорбционные трубки помещают в холодильник. Срок хранения отобранных проб в холодильнике (от 0 до 5 °С) не более 3 суток.

9. Выполнение измерений

Десорбция и анализ. Сорбционную трубку помещают в устройство для термической десорбции. Из трубки удаляют воздух во избежание получения неверных показаний хроматографа, возникающих вследствие термического окисления сорбента или неподвижной фазы, используемой при газовой хроматографии. Затем трубку нагревают для десорбции паров органических соединений, попадающих в газовый хроматограф в потоке газа-носителя. Направление потока газа на данном этапе должно быть обратным направлению потока газа во время отбора проб, т. е. маркированный конец трубки должен быть расположен у входа в колонку газового хроматографа. Для достижения оптимальной эффективности десорбции расход газа, проходящего через трубку, должен составлять от 30 до 50 $см^3$/мин.

Условия десорбции для полной десорбции этилена оксида из сорбционной трубки с пробой.

Подготовка (начальная)	
Температура трубки, °С	0
Температура ловушки, °С	–20
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	10
Время стабилизации, с	0 : 00 : 30
Десорбция	
Температура трубки, °С	200
Расход продувочного газа, $см^3$/мин	40
Время десорбции, мин	0 : 07 : 00
Анализ	
Температура ловушки (верхняя), °С	200
Скорость нагрева, °С/мин	2 000
Время нагрева, мин	0 : 02 : 00
Очистка трубки	
Температура трубки, °С	250
Расход продувочного газа, $см^3$/мин	50
Время ожидания, мин	0 : 00 : 00
Сорбент, используемый в охлаждаемой ловушке (Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000 или Tenax TA), мг	40—100
Газ-носитель	азот

После анализа трубки кондиционируют в термодесорбере в потоке газа-носителя в течение 30 мин.

Перед обработкой результатов необходимо проанализировать «холостую» пробу (сорбционная трубка, заполненная чистым сорбентом), чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

10. Обработка (вычисление) результатов измерений

10.1. Массовую концентрацию этилена оксида в отобранной пробе воздуха C, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m_F - m_B}{V_0}, \text{ где}$$

m_F – масса этилена оксида в реальной пробе, мг;

m_B – масса этилена оксида в холостой пробе, мг;

V_0 – объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям, м^3.

V_0 вычисляют по формуле:

$$V_0 = \frac{V \cdot 273,2 \cdot P}{(273,2 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

V – объем протянутого воздуха, м^3;

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

t – температура атмосферного воздуха в момент отбора, °С.

10.2. За окончательный результат принимают результат среднеарифметического измерения в отобранной пробе воздуха.

11. Оформление результатов измерений

Результат измерения представляют в виде $(C \pm \Delta)$ мг/м^3, где

Δ – характеристика погрешности, мг/м^3, при $P = 0,95$, значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \frac{\delta \cdot C}{100}$, где значение δ приведено в табл. 1.

12. Процедуры обеспечения достоверности измерений

12.1. Обеспечение достоверности измерений в пределах лаборатории организуют и проводят путем проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, воспроизводимости, оперативного контроля процедуры измерений и контроля стабильности результатов измерений в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

12.2. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, являются газовые смеси этилена

оксида, подготовленные в соответствии с п. 8.5.2 и внесенные на сорбционные трубки путем прокачивания определенного объема газовой смеси.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях повторяемости, проводят по результатам измерений массовых концентраций этилена оксида из сорбционных трубок с одинаковым содержанием этилена оксида.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|C_i - C_i'|}{(C_i + C_i')/2} \cdot 100\,\% \le r\text{, где} \qquad (3)$$

C_i и C_i' – результаты измерений массовых концентраций этилена оксида, полученные в условиях повторяемости;

r – предел повторяемости.

Значение предела повторяемости r (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в условиях повторяемости) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ для установленного диапазона измерений составило 5 %.

Если условие (3) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению (проверка градуировочной характеристики).

12.3. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности, являются аттестованные газовые смеси этилена оксида, подготовленные в соответствии с п. 8.5.2 и внесенные на сорбционные трубки путем прокачивания определенного объема газовой смеси.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях внутрилабораторной прецизионности (в пределах одной лаборатории, разными операторами, в разное время), проводят по результатам измерений массовой концентрации этилена оксида из сорбционных трубок с одинаковым содержанием этилена оксида.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|C_1 - C_1'|}{(C_1 + C_1')/2} \cdot 100\,\% \le R_1\text{, где} \qquad (4)$$

C_1 и C_1' – результаты измерений массовых концентраций этилена оксида, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в одной лаборатории в разное время, разными операторами;

R_r – предел внутрилабораторной прецизионности.

Значение предела внутрилабораторной прецизионности R_r (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в разное время, разными операторами) при доверительной вероятности $P = 0,95$ составило 6 %.

Если условие (4) не выполнено, процедуру повторяют. При повторном превышении предела внутрилабораторной прецизионности выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.4. Проверка приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

Образцами для проверки приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, являются аттестованные газовые смеси этилена оксида, подготовленные в соответствии с п. 8.5.2 и внесенные на сорбционные трубки путем прокачивания определенного объема газовой смеси.

Проверку приемлемости результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости, проводят по результатам измерений массовой концентрации этилена оксида из сорбционных трубок с одинаковым содержанием этилена оксида.

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|C_1 - C_1'|}{(C_1 + C_1')/2} \cdot 100\,\% \le R, \text{ где} \qquad (5)$$

C_1 и C_1' – результаты измерений массовой концентрации этилена оксида, полученные в условиях воспроизводимости, т. е. в разных лабораториях;

R – предел воспроизводимости.

Значение предела воспроизводимости R (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) составило 8 %.

12.5. Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля процедуры измерений являются сорбционные трубки с внесенными в них добавками газовых смесей этилена оксида, подготовленные в соответствии с п. 8.5.2.

Образцы готовят таким образом, чтобы массовая концентрация этилена оксида соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона измерений.

Измерения массовых концентраций этилена оксида в образцах для контроля проводят в соответствии с прописью методики измерений.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля точности K. Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | C_i - C_{ат} | \text{, где} \quad (6)$$

C_i – результат контрольного измерения массовых концентраций этилена оксида в образце для контроля;

$C_{ат}$ – значение массовых концентраций этилена оксида в образце для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \pm \Delta_л \text{, где} \quad (7)$$

$\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, и соответствующие аттестованному значению этилена оксида в образце для контроля. $\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta_л \cdot C_{ат}$,

$\pm \delta_л$ – границы относительной погрешности результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \le K \quad (8)$$

При невыполнении условия (8) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (8) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание. Допустимо границы абсолютной погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\delta_л = \sqrt{\delta_л'^2 + \Theta_{отб}^2}$, где $\delta_л' = 0{,}84\sqrt{\delta^2 - \Theta_{отб}^2}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений. $\pm\delta$ – границы относительной погрешности измерений: $\pm\Theta_{отб}$ – погрешность отбора (паспорт пробоотборного устройства). Значение δ при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ составляет 25 %.

12.6. Оперативный контроль процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений приводят в документах лаборатории, устанавливающих порядок и содержание работ по организации методов контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории.

Приложение 1
(справочное)

Библиография

1. Стрекалова Э. З. Сравнительная характеристика общетоксического и специфического мутагенного действия окиси этилена на млекопитающих. Автореф. канд. дисс. Ин-т гиг. труда и проф. заболев. АМН СССР. М., 1971.

2. Правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях. Утверждены МЗ СССР 20.12.82. М., 1981.

3. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. Утверждены Госгортехнадзором СССР 27.11.87. М.: Недра, 1989.

4. ГОСТ Р ИСО 16017-1—2007 «Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках». Ч. 1. Отбор проб методом прокачки.

Приложение 2
(справочное)

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие документы:

ГОСТ 24104 «Весы аналитические ВЛР-200».

ГОСТ Р 52501—2005 «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».

ГОСТ 7328—01 «Гири. Общие технические условия».

ГОСТ 29227—91 «Посуда лабораторная стеклянная».

ТУ 64-1-3776—83 «Шприцы цельностеклянные (типа Люэра) емкостью 1, 2, 5, 10, 20 мл».

ГОСТ 28498—90 «Термометры жидкостные стеклянные».

ГОСТ 8.578—2002 «Установка динамическая «Микрогаз-Ф».

ГОСТ 3022—80 «Водород технический».

ТУ 0271-135-3132949—2005 «Гелий газообразный».

ГОСТ 9293—74 «Азот газообразный».

ГОСТ 12026—76 «Бумага фильтровальная лабораторная».

ГОСТ 19034—82 «Шланги из поливинилхлорида».

ГОСТ Р 51652—2000 «Спирт этиловый ректифицированный».

ГОСТ 4220—75 «Калия дихромат».

ГОСТ 14262—78 «Серная кислота концентрированная осч».

ГСО 9302—2009 «Поверочная газовая смесь (ПГС) этилена оксида (5,9 млн$^{-1}$) в азоте».

ГОСТ 8984—75 «Силикагель-индикатор».

ГОСТ 12.1.004—91 «ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования».

ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

ГОСТ 12.1.007—76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

ГОСТ 12.1.019—79 «ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

ГОСТ 12.4.009—83 «ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание».

ГОСТ Р ИСО 16017-1—2007 «Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках». Ч. 1. Отбор проб методом прокачки.

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений». Ч. 6. Использование значений точности на практике.

ТУ 25-11.1592—81 «Бидистиллятор стеклянный БС».

Содержание

Измерение массовых концентраций 1,2-дихлоргексафторциклобутана (хладона 316) в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом: МУК 4.1.3036—12 3

Измерение массовой концентрации акрилонитрила в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3038—12 17

Измерение массовой концентрации этилена оксида (оксиран) в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии: МУК 4.1.3039—12 37

gost.e-ecolog.ru