УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
А. Ю. Попова
23 июля 2014 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций бутановой (масляной), пропановой (пропионовой) и этановой (уксусной) кислот в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом

Методические указания
МУК 4.1.3180—14

Свидетельство о государственной метрологической аттестации № 747/01.00269/2012.

1. Назначение и область применения

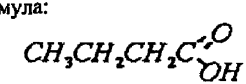
Настоящие методические указания устанавливают порядок применения метода газовой хроматографии для измерения массовых концентраций масляной кислоты в диапазоне 0,50—50,00 мг/м^3, пропионовой кислоты – 1,0—100,0 мг/м^3, уксусной кислоты – 0,50—25,0 мг/м^3.

Методические указания носят рекомендательный характер.

2.Характеристика веществ

2.1. Бутановая (масляная) кислота.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_4H_8O_2$.

gost.e-ecolog.ru

Молекулярная масса: 88,11.

Регистрационный номер CAS 107-92-6.

Физико-химические свойства. Бесцветная маслянистая жидкость с неприятным запахом прогорклого жира. $T_{пл.} = -5{,}26$ °С, $T_{кип.} = 163{,}25$ °С, плотность $d^{20} = 0{,}9577$ г/см^3. С водой образует азеотропную смесь 18,5 %. Растворяется в органических растворителях.

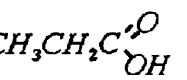
Токсикологическая характеристика. Оказывает общетоксическое действие на нервную систему, дыхательные и паренхиматозные органы. Обладает раздражающим действием: вызывает некроз глаз, ожог слизистых кожи. Проникает через кожу. Агрегатное состояние в воздухе – пары.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 10 мг/м^3.

Класс опасности 3.

2.2. Пропановая (пропионовая) кислота

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_3H_6O_2$.

Молекулярная масса: 74,08.

Регистрационный номер CAS 79-09-4.

Физико-химические свойства. Бесцветная легкоподвижная жидкость с резким характерным запахом. $T_{пл.} = -22$ °С, $T_{кип.} = 141{,}1$ °С, плотность $d^{20} = 0{,}9942$ г/см^3. Смешивается с водой, растворяется в спирте, эфире, хлороформе.

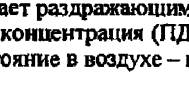
Токсикологическая характеристика. Оказывает политропное влияние на организм: угнетает центральную нервную систему и вегетативную нервную систему, вызывает изменения в органах дыхания и в системе кровообращения, обладает раздражающим действием.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 20 мг/м^3. Агрегатное состояние в воздухе – пары.

Класс опасности 4.

2.3. Этановая (уксусная) кислота

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_2H_4O_2$.

Молекулярная масса: 60,1.

Регистрационный номер CAS 64-19-7.

Физико-химические свойства. Жидкость с резким запахом, смешивается с водой, спиртом, эфиром. Плотность $d^{15} = 1{,}055$ г/см^3, $T_{кип.} = 118{,}1$ °С, $T_{пл.} = 16{,}75$ °С. Агрегатное состояние в воздухе – пары. Давление пара (атм): 2 (при 143,5 °С).

Токсикологическая характеристика. Обладает общетоксическим действием, проникает через кожу, повреждает почки и печень. Сильный гемолитик. Оказывает сильное раздражающее действие на слизистые глаз и верхних дыхательных путей, вызывает ожоги кожи.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 5 мг/м^3.

Класс опасности 3.

3. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой погрешность (и ее составляющие) результатов измерения при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не превышает значений, приведенных в табл. 1 и 2 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 1

Метрологические параметры

Определяемый компонент	Диапазон анализируемых массовых концентраций определяемого компонента, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднего квадратического отклонения повторяемости), $\sigma_r(\Delta)$, % отн.	Показатель воспроизводимости (среднего квадратического отклонения воспроизводимости), $\sigma_R(\Delta)$, % отн.	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\Delta_c$, % отн.	Показатель точности ($P = 0{,}95$), $\pm\Delta$, % отн.
Масляная кислота	от 0,5 до 50 вкл.	3,7	5,2	18	20
Пропионовая кислота	от 1,0 до 100 вкл.	4,4	6,1	18	21
Уксусная кислота	от 0,5 до 25 вкл.	5,5	7,7	18	23

Таблица 2

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Определяемый компонент	Диапазон анализируемых массовых концентраций определяемого компонента, мг/м^3	Предел повторяемости (для двух результатов единичных измерений), r, % отн.	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа), R, % отн.
Масляная кислота	от 0,5 до 50 вкл.	10	14
Пропионовая кислота	от 1,0 до 100 вкл.	12	17
Уксусная кислота	от 0,5 до 25 вкл.	15	21

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации масляной, пропионовой, уксусной кислот выполняют методом капиллярной газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора.

Отбор воздушных проб проводится на твердый сорбент с последующей термодесорбцией отобранной пробы.

Нижний предел измерения масляной кислоты – 0,5 мкг, пропионовой – 1,0 мкг, уксусной – 0,5 мкг.

При отборе 1 дм^3 воздуха нижние пределы измерения кислот в воздухе соответственно равны 0,5, 1,0, 0,5 мг/м^3.

Измерению кислот в воздухе не мешают акролеин, ацетальдегид, ацетон, метанол, бутанол.

Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

5. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы

5.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором, устройством для термодесорбции проб и программным обеспечением ТУ 9443-001-52470488—06

Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 220 г, наименьшим пределом взвешивания 0,01 г, ценой ГОСТ 24104—01,

деления 1 мг, погрешностью взвешивания ± 0,2 мг	ТУ 4274-13173535—98
Набор гирь	ГОСТ 7328—82
Аспирационное устройство двухканальное с диапазоном расхода воздуха от 0,1 до 2,0 дм^3/мин и пределом допустимой погрешности ± 5 % от значения расхода	ТУ 4215-001-51816603—06
Секундомер не ниже 3-го класса точности, цена деления секундной шкалы 0,2 с, погрешность измерения ± 1,6 с	ТУ 25-1894.003—90
Микрошприцы на 1, 10 и 50 мм^3	ТУ 6-2000 5Е2.833.104; ТУ 6-2000 5Е2.833.105; ТУ 6-2000 5Е2.833.106
Пипетка 1-1-1-2	ГОСТ 29227—91
Пробирки со шлифом П-1-20-0,1	ГОСТ 25336—82
Колбы мерные 2-25-2	ГОСТ 1770—74

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

5.2. Реактивы

Кислота уксусная, хч	ГОСТ 61—75
Кислота пропионовая, ч	ТУ 6-09-08-1052—93
Кислота масляная, ч	ТУ 6-09-530—75
Гексан, осч	ТУ 2631-001-04715285—12
Твердый сорбент, фракционный состав $^{60}/_{80}$ меш	
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород технический	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый, класс 7	ГОСТ 17433—80
Сита молекулярные с размером ячеек 5 ангстрем (0,25—0,5 мм)	ТУ 38401-213—78
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300—87
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Кальций хлористый, ч	ТУ 6-09-4711—81

Примечание. Допускается использование других реактивов с аналогичной или более высокой квалификацией, не требующих дополнительной очистки растворителей.

5.3. Вспомогательные средства измерений, устройства, материалы

Колонка капиллярная, фаза – полиэтиленгликоль, обработанный нитротерефталевой кислотой, 50 м × 0,32 мм × 0,5 μм	
Печь муфельная, диапазон температур от 100 до 1 150 °С	ТУ 3442.002.24662585—01
Сорбционные трубки стеклянные, длина 100 мм, диаметр 3 мм	
Шприц стеклянный медицинский, объем 150—200 $см^3$	ТУ 64-1-129—75
Проволока стальная коррозионно-стойкая, диаметр 0,7 мм	ГОСТ 5548
Стекловолокно	

Примечание. Допускается применение оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении измерений соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88 и 12.1.007—76.

6.2. При работе с легковоспламеняющимися веществами соблюдают меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и имеют средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90.

6.3. При работе на газовом хроматографе соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4. При работе со сжатыми газами необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утвержденные постановлением Госгортехнадзора России № 91 от 11.06.2003 и ГОСТ 12.2.085—2002. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

6.5. Помещение лаборатории 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 2.2.5.2308—07.

6.6. Необходимо провести обучение работающих безопасности труда согласно ГОСТ 12.0.004—90.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке полученных результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории и владеющие техникой хроматографического анализа, освоившие метод анализа и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности анализа.

8. Условия измерений

8.1. При выполнении измерений в лаборатории должны быть выполнены следующие условия:

– температура воздуха (25 ± 5) °С;

– атмосферное давление 84—106 кПа;

– относительная влажность воздуха от 30 до 80 %.

8.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят при следующих условиях:

– напряжения питания 220 (+22—33) В;

– частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

8.3. Порядок подключения лабораторного хроматографа производится согласно технической документации на хроматограф.

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка сорбционных трубок-концентраторов, подготовка хроматографической колонки, подготовка молекулярных сит, предварительное установление времени удерживания каждого из определяемых компонентов, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочных характеристик, отбор проб воздуха.

9.1. Подготовка сорбционных трубок-концентраторов

Стеклянные сорбционные трубки промываются дистиллированной водой, ацетоном, высушиваются, в конец трубки вставляется стекловолокно, предварительно очищенное спиртом и высушенное. В трубку засыпается 0,07 г сорбента, который с обеих сторон удерживается стекловолокном. Стекловолокно укрепляется металлическими распорами (2 куска проволоки длиной 30 мм сгибаются пополам и вставляются с обоих концов трубки).

Подготовленные трубки очищаются от примесей в токе гелия или азота особой чистоты при температуре 250 °С (не выше) в течение 4—5 часов (если сорбент не был в работе), при повторных анализах это время зависит от степени загрязненности трубок. Подготовленные к работе трубки хранят в стеклянных пробирках с притертыми пробками над молекулярными ситами.

9.2. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, не подсоединяя к детектору, нагревая в термостате ступенчато: при 60° – 20 мин, затем со скоростью 5 °С/мин поднимают температуру до 200 °С и еще 4 ч при 200 °С. Затем колонку охлаждают и подключают к детектору. Записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографического анализа.

9.3. Подготовка молекулярных сит

Молекулярные сита прокаливаются в муфельной печи при температуре 350 °С в течение 4 ч, хранятся в эксикаторе над слоем хлористого кальция.

9.4. Определение значений времени удерживания определяемых веществ

На сорбционную трубку вводится небольшое количество паров кислоты, трубка вставляется в термодесорбер и в условиях проведения анализа снимается хроматограмма. На компьютере вызывается «отчет анализа», из которого определяется время удерживания вещества.

9.5. Приготовление градуировочных растворов

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ пипеткой вносят гексан примерно на ⅓ объема колбы. Закрывают колбу и взвешивают на аналитических весах, фиксируя массу M_0 (мг). Далее в колбу микрошприцем или пипеткой вносят рассчитанный объем (табл. 3) уксусной кислоты, снова взвешивают, фиксируя ее массу M_1 (мг).

Далее вносят определенный объем пропионовой кислоты, взвешивают, фиксируя ее массу M_2. Аналогичную операцию проводят с масляной кислотой. Затем доводят объем раствора до метки гексаном.

Рассчитывают концентрацию каждой кислоты в градуировочном растворе C:

$$C = \frac{(M_n - M_{n-1})}{25}, \text{ мг/см}^3 \quad (1)$$

Для получения градуировочных характеристик готовят пять градуировочных растворов (табл. 3).

Растворы для градуировки устойчивы в течение 5 дней при хранении в холодильнике.

9.6. Установление градуировочной характеристики

На чистую сорбционную трубку микрошприцем вносят последовательно градуировочные растворы, начиная с наименьшей концентрации. Объем вносимого раствора составляет 1 мм^3. Микрошприц вводят в маркированный конец трубки через стекловолокно на поверхность сорбента, не прокалывая последнего. Затем трубку вставляют в термодесорбер маркированным концом вниз и поворачивают кран в положение «десорбция» – выдержка 2 мин, затем в положение «анализ» – выдержка 15 с – при этом испарившаяся часть пробы поступает на анализ, затем кран возвращают в положение «десорбция» и продолжают анализ.

Условия хроматографирования:

Колонка капиллярная с фазой – полиэтиленгликоль, обработанный нитротерефталевой кислотой, 50 м · 0,32 мм · 0,5 μм.

Температурные параметры:

– температура колонки 150 °С;
– температура детектора 150 °С;
– температура испарителя 200 °С.

Газовые параметры:

- газ-носитель 3—0,64 кгс/см^3;
- газ-носитель 4—8,1 см^3/мин;
- деление потока 10 : 1;
- водород – 25 см^3/мин;
- воздух – 250 см^3/мин;
- «десорбция» – 2 мин;
- «анализ» – 15 с.

Времена удерживания:

уксусная кислота – 5,9 мин;
пропионовая кислота – 6,3 мин;
масляная кислота – 7,0 мин.

Анализ каждого градуировочного раствора проводится не менее 5 раз. По полученным результатам рассчитывают градуировочные коэффициенты для каждой кислоты по каждой смеси по формуле:

$$K_j = \frac{m_j}{S_j}, \text{ где} \quad (2)$$

S_j – среднее значение площадей пиков определяемых кислот, мВ · мин;

m_j – масса определяемого компонента в 1 мм^3 градуировочного раствора, мг;

K_j – градуировочный коэффициент, мг/мВ · мин.

Таблица 3

Растворы для установления градуировочных характеристик масляной, пропионовой, уксусной кислот

Номер стандарта	1			2			3			4			5		
Компонент	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*
Масляная кислота	10	11,3	0,452	20	19,24	0,769	50	48,02	1,920	70	67,13	2,68	130	125	5,0
Пропионовая кислота	20	20,01	0,8	50	49,96	1,99	100	99,8	3,99	150	150,5	6,020	250	250,2	10,008
Уксусная кислота	10	10,6	0,424	20	21,2	0,848	50	52,38	2,095	70	73,51	2,93	120	126,1	5,044

V – объем вещества (мм^3), внесенный в мерную колбу на 25 см^3;

m – масса компонента, внесенного в колбу, мг (устанавливается взвешиванием);

c – концентрация компонента в градуировочном растворе, рассчитывается по формуле (1), мг/см^3.

Рассчитывают среднее арифметическое значение градуировочных коэффициентов по всем смесям:

$$K = \frac{\sum K_j}{n}, \text{ где} \quad (3)$$

n – количество смесей.

9.7. Отбор проб воздуха

Отбор проб проводится с учетом требований ГОСТ 12.1.005—88 с изменением 1 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Р 2.2.2006—05 (прилож. 9) «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», раздел 2 «Контроль соответствия максимальным ПДК». Одновременно отбирают две параллельные пробы воздуха.

При измерении максимально разовых концентраций сорбционная трубка подсоединяется к пробоотборнику, размещается в зоне дыхания работника, воздух отбирается через маркированный конец трубки. Отбирается 1 дм^3 воздуха со скоростью 0,2 дм^3/мин. Сорбционные трубки с отобранными пробами хранятся до анализа в пробирках со шлифом над слоем молекулярных сит не более двух суток.

10. Выполнение измерений

Сорбционная трубка вставляется маркированным концом в термодесорбер прибора, далее проводится термодесорбция и анализ всех сконцентрированных на трубке примесей при соблюдении условий анализа, изложенных в п. 9.6.

За результат анализа принимается результат единичного измерения.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию каждого из анализируемых компонентов рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{S_i \cdot K_i}{V}, \text{ где} \qquad (4)$$

C – массовая концентрация, мг/м^3;

S_i – площадь хроматографического пика, мВ · мин;

K_i – градуировочный коэффициент, мг/мВ · мин;

V – объем отобранного воздуха, м^3, приведенный к стандартным условиям (P = 101,33 кПа, 760 мм рт. ст.; t = 20 °С).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа C, мг/м^3 представляют в виде:

$$C \pm \frac{\Delta}{100} \cdot C \ (P = 0{,}95) \qquad (5)$$

13. Контроль точности результатов измерений

13.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

13.1.1. Для контроля стабильности градуировочной характеристики готовят 3 контрольных раствора любой из определяемых кислот с концентрациями, относящимися к началу, середине и концу градуировочной характеристики. Последовательно анализируют контрольные пробы, проводят определение концентрации компонента по градуировочному коэффициенту, сравнивают результаты анализов с реальным значением его концентрации в пробе, рассчитанной по процедуре приготовления.

13.1.2. Стабильность градуировочной характеристики считают удовлетворительной, если для каждой контрольной точки выполняется следующее неравенство:

$$\left|\frac{C_0 - C_z}{C_0}\right| \times 100\ \% \leq K_z \text{ , где} \qquad (6)$$

$(C_0 - C_z)$ – расхождение между аттестованным по процедуре приготовления значением концентрации и концентрацией, определенной с помощью градуировочной характеристики, мг/см^3;

C_z – концентрация компонента, определенная по градуировочной характеристике;

K_z – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики;

K_z = 15 % отн.

13.1.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется не реже одного раза в 3 месяца. Градуировочная характеристика считается стабильной, если отклонение не превышает $\pm K_z$. Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. Если результат повторного сравнения неудовлетворителен, то выясняют причины, приводящие к получению неудовлетворительных результатов контроля, и устраняют их. В случае невозможности устранения причин, приводящих к превышению норматива градуировочной характеристики, градуировку проводят заново.

13.2. Контроль повторяемости единичных определений компонентов

Оперативный контроль повторяемости проводят при необходимости или в соответствии с утвержденным графиком путем сравнения расхождения результатов единичных измерений компонентов с пределом повторяемости по формуле:

$$C_{max} - C_{min} \leq \frac{C_{max} + C_{min}}{200} \cdot r \text{, где} \qquad (7)$$

C_{max} и C_{min} – максимальный и минимальный результат единичных измерений;

r – предел повторяемости (допускаемое расхождение между результатами единичных измерений).

Значения предела повторяемости (r) для каждого компонента представлены в табл. 2.

При проведении этой процедуры одновременно отбираются две пробы воздуха.

Разработаны: ФБУН «Нижегородский НИИ гигиены и профпатологии» Роспотребнадзора (Кузнецова Л. В., Петрова И. А.).

gost.e-ecolog.ru