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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических соединений в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.3036—12; 4.1.3038—12; 4.1.3039—12

gost.e-ecolog.ru

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических соединений в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний по методам контроля МУК 4.1.3036—12; 4.1.3038—12; 4.1.3039—12

Издание официальное

Москва • 2013

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовой концентрации акрилонитрила в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3038—12

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций химических соединений в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны: Сборник методических указаний по методам контроля.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013.—56 с.

ISBN 978—5—7508—1176—2

ББК 51.21

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 07.02.13

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,5

Тираж 200 экз. Заказ 10

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2013
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2013

1. Разработаны ФБУН «ФНЦ медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Роспотребнадзора (Н. В. Зайцева, Т. С. Уланова, Т. В. Нурисламова, Н. А. Попова, У. С. Бакулина, Г. И. Терентьев).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 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 акрилонитрила в атмосферном воздухе методом капиллярной газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.3038—12

1. Область применения и общие положения

Свидетельство об аттестации от 30.11.2010 № 223.1.0241 /01.00258/2010.

1.1. Настоящие методические указания устанавливают газохроматографический метод для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации акрилонитрила в диапазонах 0,0012—0,5 мг/м^3.

1.2. Методические указания по определению массовых концентраций акрилонитрила 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 акрилонитрила в атмосферном воздухе.

1.4. **Акрилонитрил**

Нитрил акриловой к-ты, 2-пропеннитрил, винилцианид

CH_2=CHCN

Молекулярная масса – 41,05.

Акрилонитрил – бесцветная, прозрачная, легко подвижная летучая жидкость со смешанным запахом хлороформа и синильной кислоты. Температура кипения $T_{кип}$ = 77,3 °С. Давление пара (кПа): 11,3 (20 °С), 26,67 (40 °С), 108,7 (80 °С). Растворимость в органических растворителях: бензол (47 % акрилонитрила при 73,3 °С), метанол (38,7 % акрилонитрила при 61,4 °С), CCl_4 (21 % акрилонитрила при 66,2 °С). Растворимость в воде при Т = 20 °С 7,3 %. Образует азеотропные смеси с водой при Т = 70,5 °С 87,5 %.

Агрегатное состояние акрилонитрила в воздушной среде – пар.

Краткая токсикологическая характеристика:

Вызывает снижение артериального давления, атрофические риниты, анемию, лейкопению с наклонностью к лимфоцитозу и моноцитозу [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 0,0012 до 0,5 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 измерений

Измерения концентраций акрилонитрила выполняют газохроматографическим методом на капиллярной колонке с термоионным детектором.

Концентрирование вещества из воздуха осуществляют концентрированием на сорбционную трубку (Tenax TA) и последующей термодесорбцией.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,002 мкг. Средняя полнота термодесорбции с сорбента – 96,7 %.

4. Средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства и материалы

4.1. Средства измерений

Хроматограф газовый «Кристалл 5000М» с термоионным детектором и капиллярной колонкой	Номер в Государственном реестре средств измерений 18482—08
Термометр жидкостный стеклянный	ГОСТ 28498
Секундомер «Агат»	ТУ 25-1894.003—90
Микрошприцы МШ-10	ТУ 2.833.106—2000
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—2001
Гири	ГОСТ 7328—2001
Аспиратор ПУ-4Э исп.1 ЕВКН 4.471.023-01	ГОСТ Р 51945—2002 Номер в Государственном реестре средств измерений 14531—08
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
Дозаторы	ГОСТ 28311—89
Акрилонитрил, хч, для хроматографии содержание основного вещества не менее 99,9 %	

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

4.2. Реактивы

Вода для лабораторного анализа (бидистиллированная)	ГОСТ 52501—2005
Спирт этиловый ректифицированный	ГОСТ Р 51652—2000
Калий двухромовокислый, чда	ГОСТ 4220—75
Серная кислота концентрированная, осч	ГОСТ 14262—78
Силикагель-индикатор	ГОСТ 8984—75
Сорбент Carbopack/Carbosieve S-III/Carboxen 1000 или Tenax TA	

Растворы

3 %-й раствор калия дихромата

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

4.3. Вспомогательные устройства, материалы

Хроматографическая капиллярная колонка DB-624 – 30 м × 0,32 мм × 1,8 мкм	
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-236—73
Заглушки из стекловолокна для сорбционных трубок	
Трубка (сменная) сорбционная из стекла 115 × 6 мм	6.452.032
Холодильник бытовой любого типа	
Термодесорбер ТДС-1	214.2.393.004—02
Эксикатор	
Сушильный шкаф ШСС-80 П УХЛ 4.2	ТУ 16.531.743—83
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород технический	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый для питания систем КИП и А	У 51-940—80
Гелий газообразный марка «А»	ТУ 0271-135-3132949—2005
Бумага фильтровальная лабораторная	ГОСТ 12026—76
Шланги из поливинилхлорида	ГОСТ 19034—82

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

5. Требования безопасности и охраны окружающей среды

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 анализа 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; подготовка хроматографической колонки; приготовление растворов; подготовка сорбционных трубок для градуировки и отбора проб воздуха; установление градуировочной характеристики.

8.1. Подготовка посуды

Посуду для анализа замочить на 1 ч в свежеприготовленном 3 %-м растворе двухромовокислого калия в серной кислоте (5,70 г двухромовокислого 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 температурный режим: колонка – от 80 до 320 °С при скорости нагрева колонки 8 °С/мин, термоионный детектор – 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. Сорбционную трубку для градуировки заполняют сорбентом Tenax TA, прогретым предварительно в течение 2—3 ч при 250 °С.

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. 8.6. 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.

8.3.2. 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 диффузионным проникании при малой скорости прокачки. Для удержания сорбента в трубке используют сетку из нержавеющей стали и/или силанизированное стекловолокно.

8.3.3. Для подготовки холостых проб используют трубки, идентичные трубкам, используемым для отбора проб акрилонитрила.

8.4. Приготовление растворов

Для количественного определения акрилонитрила в атмосферном воздухе строят градуировочную характеристику. Для построения градуировочной характеристики готовят серию растворов. Для этого применяют стандартные образцы.

Исходный раствор для градуировки. В мерную пробирку объемом 10 $см^3$ вносят 10 $см^3$ этилового спирта, добавляют 10 $мм^3$ акрилонитрила. Концентрация компонента в исходной стандартной смеси (с учетом плотности и содержания основного вещества) составляет 0,797 мг/$см^3$. Срок хранения раствора 12 ч при комнатной температуре.

Рабочие растворы акрилонитрила для градуировки готовят объемом 2 $см^3$ соответствующим разведением исходного раствора для градуировки этиловым спиртом.

Рабочий раствор 1 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 $см^3$. Для этого в пробирку вносят 2 $см^3$ этилового спирта и добавляют 3 $мм^3$ исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 $мм^3$ составляет 0,0012 мкг.

Рабочий раствор 2 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 $см^3$. Для этого в пробирку вносят 2 $см^3$ этилового спирта и добавляют 6 $мм^3$ исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 $мм^3$ составляет 0,0024 мкг.

Рабочий раствор 3 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 $см^3$. Для этого в пробирку вносят 2 $см^3$ этилового спирта и добавляют 9 $мм^3$ исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 $мм^3$ составляет 0,0036 мкг.

Рабочий раствор 4 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 $см^3$. Для этого в пробирку вносят 2 $см^3$ этилового спирта и добавляют 12 $мм^3$ исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 $мм^3$ составляет 0,0048 мкг.

Рабочий раствор 5 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 $см^3$. Для этого в пробирку вносят 2 $см^3$ этилового спирта и добавляют 15 $мм^3$ исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 $мм^3$ составляет 0,006 мкг.

Рабочий раствор 6 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 $см^3$. Для этого в пробирку вносят 2 $см^3$ этилового спирта и добавляют 18 $мм^3$ исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 $мм^3$ составляет 0,0072 мкг.

Рабочий раствор 7 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 $см^3$. Для этого в пробирку вносят дозатором 1,97 $см^3$ этилового спирта и добавляют 0,03 $см^3$ исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 $мм^3$ составляет 0,012 мкг.

Рабочий раствор 8 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 см^3. Для этого в пробирку вносят дозатором 1,95 см^3 этилового спирта и добавляют 0,05 см^3 исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 мм^3 составляет 0,02 мкг.

Рабочий раствор 9 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 см^3. Для этого в пробирку вносят дозатором 1,9 см^3 этилового спирта и добавляют 0,1 см^3 исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 мм^3 составляет 0,04 мкг.

Рабочий раствор 10 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 см^3. Для этого в пробирку вносят дозатором 1,8 см^3 этилового спирта и добавляют 0,2 см^3 исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 мм^3 составляет 0,079 мкг.

Рабочий раствор 11 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 см^3. Для этого в пробирку вносят дозатором 1,5 см^3 этилового спирта и добавляют 0,5 см^3 исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 мм^3 составляет 0,2 мкг.

Рабочий раствор 12 для градуировки. Рабочий раствор акрилонитрила для градуировки готовят в мерной пробирке объемом 10 см^3. Для этого в пробирку вносят дозатором 1,0 см^3 этилового спирта и добавляют 1,0 см^3 исходного раствора для градуировки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация акрилонитрила в 1 мм^3 составляет 0,398 мкг.

8.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочные характеристики устанавливают на градуировочных растворах акрилонитрила методом абсолютной градуировки. Приготовленные растворы хроматографируют на капиллярной колонке не менее 5 раз. На полученной хроматограмме определяют площади пиков определяемого компонента и по средним результатам измерений по 5 концентрациям для градуировки строят градуировочную характеристику. Она выражает зависимость площади пика исследуемого вещества на хроматограмме (мВ – при автоматическом обсчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от содержания (мкг). Каждая серия состоит из 6 растворов для градуировки (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций акрилонитрила

Номер рабочего раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора (c = 0,797 мг/см^3), мм^3	3	6	9	12	15	18
Массовая концентрация акрилонитрила, мкг в 1 мм^3	0,0012	0,0024	0,0036	0,0048	0,006	0.0072

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций акрилонитрила

Номер рабочего раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора (c = 0,797 мг/см^3), мм^3	30	50	100	200	500	1000
Массовая концентрация акрилонитрила, мкг в 1 мм^3	0,011	0,02	0,04	0,079	0,2	0.398

8.6. Хроматографирование градуировочных растворов

На сорбент через узкое отверстие в сорбционной трубке на глубину 5—8 мм вводят 1 мм^3 одного из градуировочных растворов (п. 8.4), 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	50—100—200 °С
Температура детектора	250 °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 ТИД)	11 $см^3$/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
Деление потока	1 : 14,3
времена удерживания:	
акрилонитрил	(2,19 ± 0,02) мин

Градуировку проводят 1 раз в месяц и при смене реактивов.

8.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят 1 раз в квартал в анализируемой серии измерений. Образцами для контроля стабильности являются градуировочные растворы, выбранные таким образом, чтобы массовая концентрация акрилонитрила соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона построения градуировочной характеристики. Градуировка признается стабильной при выполнении условия:

$$|C - C_i| \le 0{,}10 \cdot C_i, \text{ где} \qquad (1)$$

C_i – заданная массовая концентрация акрилонитрила в градуировочном растворе;

C – результат измерения массовой концентрации акрилонитрила в градуировочном растворе.

При невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики эксперимент повторяют с другим градуировочным раствором. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики.

8.8. Отбор и хранение проб

8.8.1. Отбор проб атмосферного воздуха для определения массовой концентрации акрилонитрила 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.

8.8.2. Отвинчивают металлические гайки на концах сорбционной трубки, присоединяют трубку к аспиратору в соответствии с обозначенным направлением потока воздуха и пропускают через сорбент 1,0 $дм^3$ анализируемого воздуха с расходом 0,2 $дм^3$/мин. Сорбционные трубки предварительно охлаждают в холодильнике до 0 °С. После отбора про-

бы вновь герметизируют концы трубки и отправляют ее в лабораторию для анализа.

8.8.3. 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.

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

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, трубку нагревают с целью десорбции паров акрилонитрила в потоке газа-носителя. Направление потока газа должно быть обратным направлению потока воздуха 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 акрилонитрила из сорбционной трубки с пробой:

Подготовка (начальная)	
Температура трубки, °С	0
Температура ловушки, °С	–10
Расход газа-носителя, $см^3$/мин	10
Время стабилизации, с	00 : 00 : 30
Десорбция	
Температура трубки, °С	280
Расход продувочного газа, $см^3$/мин	40
Время десорбции, мин	00 : 10 : 00
Анализ	
Температура ловушки (верхняя), °С	280
Скорость нагрева, °С/мин	2 000
Время нагрева, мин	0 : 02 : 00
Очистка трубки	
Температура трубки, °С	300
Расход продувочного газа, $см^3$/мин	50

Время ожидания	0 : 05 : 00
Сорбент, используемый в охлаждаемой ловушке (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 акрилонитрила в отобранной пробе воздуха C, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

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

m_F – масса акрилонитрила в реальной пробе, мг;

m_B – масса акрилонитрила 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 воздуха в момент отбора, °С.

За окончательный результат принимают результат единичного 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: $\Delta = \delta \cdot \frac{C}{100}$, где значение δ 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, 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 сорбционные трубки с внесенными в них добавками градуировочного раствора акрилонитрила, подготовленные в соответствии с п. 8.4.

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

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \cdot 100\,\% \le r\text{, где} \qquad (2)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации акрилонитрила, 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 10 %.

Если условие (2) не выполняется, процедуру повторяют. При повторном превышении предела повторяемости выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Если условие (2) не выполнено, 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 сорбционные трубки с внесенными в них добавками

градуировочного раствора акрилонитрила, подготовленные в соответствии с п. 8.4.

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

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \cdot 100\,\% \leq R_л, \text{ где} \qquad (3)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации акрилонитрила, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, т. е. в одной лаборатории в разное время, разными операторами;

$R_л$ – предел внутрилабораторной прецизионности.

Значение предела внутрилабораторной прецизионности $R_л$ (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в одной лаборатории в разное время, разными операторами) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ составило 12 %.

Если условие (3) не выполнено, процедуру повторяют. При повторном превышении предела промежуточной 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 сорбционные трубки с внесенными в них добавками градуировочного раствора акрилонитрила, подготовленные в соответствии с п. 8.5.

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

Результаты измерений признают приемлемыми при выполнении условия

$$\frac{|C_1 - C_2|}{(C_1 + C_2)/2} \cdot 100\,\% \leq R, \text{ где} \qquad (4)$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации акрилонитрила, 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 14 %.

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

12.5. Контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля.

Образцами для контроля процедуры измерений являются сорбционные трубки с внесенными в них добавками градуировочного раствора акрилонитрила, подготовленные в соответствии с п. 8.4.

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

Измерения массовой концентрации акрилонитрила 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

$$K_к = | C_1 - C_{am} | \text{, где} \qquad (5)$$

C_1 – результат контрольного измерения массовой концентрации акрилонитрила в образце для контроля;

C_{am} – аттестованное значение массовой концентрации акрилонитрила в образце для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = \Delta_л, \text{ где} \qquad (6)$$

$\pm \Delta'_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные в лаборатории при реализации методики, и соответствующие аттестованному значению акрилонитрила в образце для контроля.

$$\Delta_л = 0{,}01 \cdot \delta'_л \cdot C_{am},$$

$\pm \delta'_л$ – границы относительной погрешности результатов измерений при реализации методики измерений в лаборатории.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

Примечание. Допустимо границы абсолютной погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\delta'_л = 0{,}84\sqrt{\delta^2 - \Theta^2_{отб}}$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений. $\pm\,\delta$ – границы относительной погрешности измерений, $\Theta_{отб}$ – погрешность средства отбора проб воздуха (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. Вредные вещества в промышленности. Органические вещества: Справочник для химиков, инженеров и врачей /Н. В. Лазарев, Э. Н. Левина. Изд-во «Химия», 1976.

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.

Приложение 2
(справочное)

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие документы:

ГОСТ 1770—74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия».

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

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

ГОСТ 29227—91 «Посуда лабораторная стеклянная».

ГОСТ 28498—90 «Термометр жидкостный стеклянный».

ГОСТ 24104—2001 «Весы аналитические ВЛР-200».

ГОСТ Р 51945—2002 «Аспираторы. Общие технические условия».

ГОСТ 28311—89 «Дозаторы медицинские лабораторные».

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 4220—75 «Калий двухромовокислый, чда».

ГОСТ Р 51652—2000 «Спирт этиловый ректифицированный».

ГОСТ 14262—78 «Серная кислота концентрированная, осч».

ГОСТ 8984—75 «Силикагель-индикатор».

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

ГОСТ 12.1.005—88 (с изм. № 1 от 2000-12-01 рег. 2000-06-20) «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—2009 «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».

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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

ТУ 25-11.1630—84 «Шкаф вытяжной химический».

Примечание. При использовании настоящих методических указаний целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на территории Российской Федерации по соответствующему указателю стандартов, составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящими методическими указаниями следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

gost.e-ecolog.ru