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

gost.e-ecolog.ru

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

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

Измерение массовых концентраций 1, 2-дихлоргексафторциклобутана (хладона 316) в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом

Методические указания
МУК 4.1.3036—12

1. Разработаны ФБУН «Научно-исследовательский институт гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства России (Т. А. Кузнецова, Е. Ю. Карманов, Г. В. Пшеничная, В. С. Хрусталева).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 30 августа 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
30 августа 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций 1, 2-дихлоргексафторциклобутана (хладона 316) в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом

Методические указания МУК 4.1.3036—12

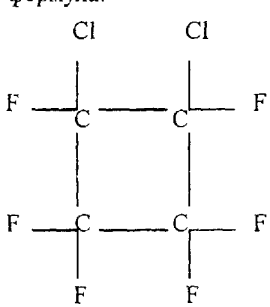
Свидетельство о метрологической аттестации от 10.10.2008 № 242/79—08.

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона 316 в диапазоне массовых концентраций от 1 500 мг/м^3 до 15 000 мг/м^3.

Название действующего вещества по ИСО: хладон 316.

Название действующего вещества по ИЮПАК: 1,2-дихлоргексафторциклобутан, регистрационный номер по CAS 356-18-3.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_4F_6Cl_2$.

Молекулярная масса: 233,0.

Хладон 316 – бесцветная жидкость. Температура кипения – 59,4—59,8 °С, температура замерзания – минус 24 °С, плотность при 16 °С 1 662 кг/м^3; агрегатное состояние в воздухе: пары.

Хладон 316 является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием. Класс опасности – четвертый.

1. Метрологические характеристики

Настоящая методика количественного химического анализа (КХА) хладона 316 обеспечивает выполнение измерений хладона 316 с метрологическими характеристиками, значения которых не превышают представленных в табл. 1 (при доверительной вероятности $P = 0,95$).

Таблица 1

Результаты метрологической аттестации методики количественного химического анализа

Диапазон измерений массовой концентрации хладона 316 в воздухе рабочей зоны, мг/м^3	Показатель повторяемости (СКО результатов измерений в условиях повторяемости), σ, %	Показатель точности (границы относительной суммарной погрешности), δ, %, при $P = 0,95$
$(1,5—15) \times 10^3$	8	± 20

2. Метод измерений

Измерение массовой концентрации хладона 316 в воздухе рабочей зоны выполняют газохроматографическим методом с применением пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб воздуха проводится без концентрирования в медицинские шприцы.

Нижний предел измерения содержания хладона 316 в хроматографируемом объеме пробы 1,5 мкг.

Нижний предел измерения массовой концентрации хладона 316 в воздухе рабочей зоны 1 500 мг/м^3 при анализе 1 см^3 воздуха.

Определению не мешают: гексафторэтан (хладон 116); декафторбутан (хладон 31-10); хладон 227 с.а.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Trace GC Ultra» или аналогичный, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с чувствительностью по пропану не менее $1,0 \times 10^{-8}$ мг/см^3	ГОС реестр № 18232-04
Шприцы вместимостью 0,1 и 1,0 см^3 (фирма Hamilton)	Фирма Супелко номера по каталогу: 24535, 20740-U
Шприцы медицинские, многоразовые, цельностеклянные вместимостью 20; 100; 200 см^3	ГОСТ 22967—90
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр ТЛ-31-А, предел измерений 0—100 °С	ГОСТ 29224—91
Бутыли вместимостью 1 дм^3	ТУ 6-09-5472
Цилиндры вместимостью 3—100 см^3 и 1—1 000 см^3	ГОСТ 1770—74

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

3.2. Реактивы

Хладон 316, содержание основного вещества не менее 98,0 %	ТУ 2412-145-05807960—2006
Азот газообразный, осч	ГОСТ 9293—74
Водород	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый, класс загрязненности 1, в баллонах с редукторами	ГОСТ 17433—80

Примечание. Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные средства измерений, устройства и материалы

Капиллярная колонка Supel – Q ™ PLOT – (3 m · 0,32 mm · 0,25 μm)	Фирма Супелко номера по каталогу: 24242
Трубки стеклянные	ГОСТ 8446—74
Пластины из фторопласта – 4	ГОСТ 10007—80
Пробки резиновые	ТУ 38105 1835—88

Примечание. Допускается использование вспомогательных средств измерений и устройств иных производителей, технические характеристики которых не уступают указанным, а также материалов, обеспечивающих нормативы точности при проведении измерений.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—2009 и инструкцией по эксплуатации прибора.

4.3. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—83.

4.4. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

4.5. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 kgf/см^2), соблюдают правила безопасности по ГОСТ 12.2.085—2002, а также ПБ-03-576-03. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

4.6. Необходимо проводить обучение работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004—90.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке полученных результатов допускаются специалисты с высшим или средним специальным образованием, имеющие опыт работы в химической лаборатории, владеющие техникой хроматографического анализа, освоившие метод анализа в процессе тренировки и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности анализа.

6. Условия измерений

Приготовление градуировочных смесей и подготовку проб к анализу проводят в следующих условиях: при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 %.

Измерения на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку готовят по инструкции, прилагаемой к хроматографу. Колонку помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в течение 24 ч в потоке газа-носителя (азота), повышая температуру от 50 до 180 °С со скоростью 5 °С/мин. После этого колонку присоединяют к детектору и продолжают кондиционировать до стабилизации нулевой линии при максимальной чувствительности прибора.

7.2. Подготовка прибора

Подготовку газового хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

7.3. Подготовка бутылей

Все бутыли, применяемые для приготовления образцов для градуировки (с номинальной вместимостью 10 и 1 дм^3) нумеруют, принимая меры для сохранения номеров на время их использования. В каждую бутыль помещают 15—20 пластинок из фторопласта размером 15 × 15 × 3 мм, заполняют дистиллированной водой до верхнего края горловины и закрывают резиновой пробкой, вытесняя излишки воды. Вместимость бутыли ($V_б$, дм^3) принимают равной объему находящейся в ней воды. Объем воды определяют с помощью мерного цилиндра. Определение объема проводят с погрешностью не более 2 %. Подготовленные бутыли сушат, закрывают резиновыми пробками, обернутыми фольгой, с отверстиями, в которые вставлены стеклянные трубки. Концы трубок должны быть опущены в бутыли на 5 мм ниже пробок. Верхние концы стеклянных трубок закрывают резиновыми трубками с зажимами. Перед приготовлением градуировочных смесей бутыли предварительно тренируют, т. е. 3—5 раз готовят в них паровоздушную смесь с наименьшей концентрацией, продувая бутыль азотом между приготовлениями. Таким образом достигается уменьшение влияния сорбционных эффектов на внутренней поверхности бутыли.

Аналогичной подготовке подвергают все бутыли, применяемые для приготовления образцов для градуировки.

7.4. Приготовление стандартной газовоздушной смеси

Для приготовления стандартной газовоздушной смеси № 1 хладона 316 с массовой концентрацией 100 000 мг/м^3 хроматографическим шприцем отбирают 0,06 см^3 жидкого хладона 316. Быстро вводят в от-

градуированную, вакуумированную бутыль с номинальной вместимостью 1 дм^3, прокалывая иглой заглушку на бутыли. Уравнивают давление воздуха внутри бутыли с внешним. Полученную смесь выдерживают 15—20 мин, перемешивая при помощи помещенных в бутыль фторопластовых пластинок.

Массовую концентрацию хладона 316 в смесях C (мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{d \times V_{хл} \times 10^9}{V_{бут}}, \text{ где}$$

d – 1,66 г/см^3, плотность хладона 316 при16 °С и давлении 101,3 кПа;

$V_{хл}$ – объем хладона 316, введенный в бутыль, см^3;

$V_{бут}$ – вместимость бутыли, см^3;

10^9 – козффициент пересчета на мг/м^3.

Стандартную газовоздушную смесь № 1 хладона 316 с массовой концентрацией 100 000 мг/м^3 используют в день приготовления.

7.5. Приготовление градуировочных газовоздушных смесей хладона 316

Газовоздушные смеси готовят в вакуумированных бутылях с номинальной вместимостью 1 дм^3. Готовят 5 смесей в соответствии с табл. 2.

Медицинским шприцем со стеклянным штоком, прокалывая резиновую заглушку на бутыли и прокачивая 9—10 раз полный объем шприца, отбирают рассчитанное количество стандартной газовоздушной смеси № 1 и вводят в бутыль вместимостью 1 дм^3.

В вакуумированные бутыли, вместимостью 1 дм^3, вводят 15, 30, 60, 100 и 150 см^3 газовоздушной смеси № 1, концентрации хладона 316 в бутылях составляют 1 500, 3 000, 6 000, 10 000,15 000 мг/м^3.

Таблица 2

Смеси для установления градуировочной характеристики при определении хладона 316

№ смеси	Объем газовоздушной смеси хладона 316 № 1, см^3	Объем воздуха, см^3	Содержание хладона 316 в хроматографируемом объеме, мкг	Концентрация хладона 316 в хроматографируемом объеме, мг/м^3
1	0	1 000	0	0
2	15	985	1.5	1 500
3	30	970	3.0	3 000
4	60	940	6.0	6 000
5	100	900	10,0	10 000
6	150	850	15,0	15 000

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины хроматографического сигнала от массовой концентрации анализируемого вещества в хроматографируемом объеме пробы, устанавливают по методу абсолютной калибровки по пяти градуировочным смесям и холостой пробе в серии не менее пяти измерений для каждой из газовоздушной смеси, в соответствии с табл. 2.

Градуировку проводят в день приготовления градуировочных смесей. Для этого 1 $см^3$ полученной градуировочной смеси с помощью газового шприца вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. При выполнении градуировки и при анализе пробы в испаритель хроматографа вводят одинаковый объем пробы

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализа проб.

Начальная температура колонки: 60 °С.

Выдержка: 1 мин.

Скорость нагрева: 15 °С/мин.

Конечная температура колонки: 160 °С.

Температура испарителя: 180 °С.

Температура детектора: 200 °С.

Скорость потока газа-носителя (азот): 1 $см^3$/мин.

Скорость потока водорода: 35 $см^3$/мин.

Скорость потока воздуха: 350 $см^3$/мин;

Время удерживания: 6,48—6,50 мин.

Отношение высоты пика хладона к шуму должно быть не менее 10 : 1.

Объем вводимой пробы: 1 $см^3$.

7.7. Обработка хроматограмм

7.7.1. Определяют площади пиков S_{ij}.

Вычисляют среднее значение площади пика $\overline{S_i}$ для каждой градуировочной смеси по формуле:

$$\overline{S_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n} S_{ij}}{n}, \text{ где}$$

S_{ij} – измеренное значение площади пика определяемого компонента;

n – число измерений в градуировочной смеси.

Проверяют приемлемость выходных сигналов хроматографа (площадей пиков) для каждой градуировочной смеси. Выходные сигналы считают приемлемыми при выполнения условия:

$$\frac{S_{ij}^{max} - S_{ij}^{min}}{\overline{S}} \times 100 \leq g_1, \text{ где}$$

S_{ij}^{max}, S_{ij}^{min}, $\overline{S}$ – максимальное, минимальное и среднее значения площади пика хладона на хроматограмме при 5 вводах i-й градуировочной смеси, ед. пл.;

g_1 – норматив приемлемости выходных сигналов (для пяти вводов градуировочной смеси), приведенный в табл. 3.

7.7.2. На основании результатов измерений строят градуировочную зависимость площади хроматографического пика i-й газовоздушной смеси ($\overline{S}_i$, условные единицы) от концентрации хладона 316 (мг/м^3) в хроматографируемом объеме.

7.7.3. Вычисляют значения градуировочных коэффициентов K_i (нг/ед. пл) для трех газовоздушных смесей в начале, середине и конце диапазона измерений по формуле:

$$K_i = \frac{C_i \cdot V}{\overline{S}_i}, \text{ где}$$

C_i – массовая концентрация хладона 316 в i-й газовоздушной смеси, мг/м^3;

V – объём i-й газовоздушной смеси, введенный в хроматограф, приведенный к стандартным условиям, см^3;

$\overline{S}_i$ – среднее значение площади пика хладона из 5 измерений.

Вычисляют среднее значение градуировочного коэффициента по формуле:

$$K = \frac{\sum K_i}{m}, \text{ где}$$

m – количество приготовленных градуировочных смесей в диапазоне измерения.

7.7.4. Проверяют приемлемость градуировочной характеристики. Качество градуировки считается удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{K_i^{max} - K_i^{min}}{K} \times 100 \leq g_2, \text{ где}$$

K_i^{max}, K_i^{min}, K – максимальное, минимальное и среднее значения для трех градуировочных смесей, нг/ед. пл.;

g_2 – норматив приемлемости градуировочной характеристики (для трех градуировочных смесей), приведенный в табл. 3.

7.8. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль проводится не реже одного раза в квартал, а также при смене колонки, после ремонта и поверки прибора. Частота контроля может быть увеличена при большой интенсивности работы прибора. Для контроля стабильности готовят 2 градуировочные смеси (начало и конец диапазона) по п. 9.5 и выполняют измерения по п. 9.6.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждой из приготовленных смесей выполняется следующее условие:

$$\frac{K_g - K}{K} \times 100 \leq \lambda, \text{ где}$$

K – ранее установленное значение градуировочного коэффициента, нг/ед. пл;

K_g – вновь вычисленное значение градуировочного коэффициента, нг/ед. пл;

λ – норматив контроля градуировочной характеристики, приведенный в табл. 3.

При отрицательных результатах контроля необходимо провести переградуировку прибора.

Таблица 3

Нормативы контроля погрешности результатов измерений

Размах выходных сигналов хроматографа при 5 параллельных вводах градуировочной смеси, отнесенный к среднему арифметическому, g_1, % ($P = 0,95$)	Размах градуировочных коэффициентов, отнесенный к среднему арифметическому, g_2, % ($P = 0,95$)	Модуль относительного отклонения градуировочного коэффициента от установленного при градуировке значения, отнесенный к этому значению, λ, %	Размах выходных сигналов хроматографа при 3 параллельных вводах газовой пробы, отнесенный к среднему арифметическому, g_1, % ($P = 0,95$)
15	10	12	13

8. Отбор проб воздуха

Отбор проб воздуха следует проводить в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88. Для определения массовой концентрации

хладона 316 воздух отбирают в медицинские шприцы со стеклянным штоком, вместимостью 100 см^3, предварительно «промыв» путем десятикратного воздухообмена. По окончании отбора шприцы закрывают стеклянными заглушками. Пробы сохраняются не более 6 ч. При отборе проб фиксируется температура воздуха и атмосферное давление.

9. Выполнение измерений

Для выполнения измерений хроматограф выводят на режим, указанный в п. 7.6.

Шприцы с отобранной пробой выдерживают в лабораторном помещении не менее 30 мин, затем отбирают необходимый объем (1 см^3) пробы воздуха с помощью хроматографического шприца и вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Ввод осуществляют 3 раза.

На полученных хроматограммах измеряют площади пика хладона 316.

10. Обработка результатов измерений

10.1. Вычисление результатов измерения

Массовую концентрацию хладона 316 в пробах воздуха, C (мг/м^3), вычисляют по формуле:

$$C_n = \frac{K \cdot S_n}{V}, \text{ где}$$

K – градуировочный коэффициент, нг/ед. пл.;

S_n – усредненное значение площади пика хладона 316, ед. пл.;

V – объем пробы, введенный в испаритель хроматографа и приведенный к стандартным условиям, см^3 (прилож. 1).

10.2. Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа

При каждом измерении проводят проверку приемлемости выходных сигналов хроматографа. Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{S_j^{max} - S_j^{min}}{S} \times 100 \le g_j, \text{ где}$$

S_j^{max}, S_j^{min}, S – максимальное, минимальное и среднее значения площади пика хладона на хроматограмме при 3 вводах пробы, ед. пл.;

g_j – норматив приемлемости выходных сигналов (для трех вводов пробы), приведенный в табл. 3.

10.3. Округление результатов измерений

Результаты измерения округляют и записывают с точностью до единиц.

11. Оформление результатов измерений

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование представляют в виде:

$$(C \pm U)\text{мг/м}^3,\ P = 0{,}95, \text{ где}$$

C – значение результатов измерения массовой концентрации хладона 316 в воздухе, мг/м^3;

U – расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата $k = 2$), мг/м^3

$$U = 0{,}01 \times \delta \times C.$$

δ – показатель точности, приведенный в табл. 1, %.

В случае, если полученный результат измерений ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «Массовая концентрация хладона 316 в воздухе менее 1 500 мг/м^3 (более 15 000 мг/м^3)».

12. Контроль результатов измерений

12.1. Контроль прецизионности

12.1.1. Контроль повторяемости

Контроль повторяемости проводят при выполнении каждого анализа реальных проб на основе контроля СКО результатов измерений в условиях повторяемости (табл. 1).

12.1.2. Контроль погрешности методики с использованием образцов для контроля

Для приготовления образца для контроля 30—100 см^3 стандартной газовоздушной смеси № 1 хладона 316 с массовой концентрацией 100 000 мг/м^3 вводят в бутыль вместимостью 1 дм^3. Массовая концентрация хладона 316 в образцах для контроля составляет (3 000–-10 000) мг/м^3.

Измерения проводят в соответствии с п. 9 настоящей методики, обработку результатов измерений проводят по пп. 10.1—10.3.

Контроль погрешности осуществляют путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля δ по табл. 1. Результат контрольной процедуры $K_к$, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$K_к = X - C, \text{ где}$$

C – аттестованное значение массовой концентрации хладона 316, мг/м^3;

X – результат измерений массовой концентрации хладона 316, мг/м^3.

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$|K_к| \le 0{,}01 \cdot \delta \cdot \times C$$

При невыполнении условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов (без учета времени на градуировку) требуется 1 ч 40 мин.

Библиографические данные

1. ГОСТ 12.1.005—88 «Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

2. ГОСТ Р 12.1.019—2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

3. ГОСТ 12.1.004—91 «Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность».

4. ГОСТ 12.4.009—83 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание».

5. ГОСТ 12.2.085—2002 «Сосуды, работающие под давлением. Клапаны предохранительные. Требования безопасности».

6. ПБ-03-576—03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

gost.e-ecolog.ru