Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение концентраций метилацетилена в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.672—97

Издание официальное

Минздрав России
Москва•1997

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение концентраций метилацетилена в атмосферном воздухе

Методические указания МУК 4.1.672—97

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение концентраций метилацетилена в атмосферном воздухе: Методические указания.—Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.— с.

ISBN 5—7503—0104—7

1. Разработаны: Костюкович А. А., Назаров А. Г., Зиновьева Н. П., Павлов В. Н. (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина).

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации августа 1997 года.

ББК 51.21

ISBN 5—7503—0104—7

©Информационно-издательский
центр Минздрава России

Содержание

1. Область применения 4
2. Сущность метода 5
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы 5
4. Требования к безопасности 7
5. Требования к квалификации операторов 7
6. Условия измерений 7
7. Подготовка к выполнению измерений 8
8. Выполнение измерений 9
9. Вычисление результатов измерений 10
10. Контроль погрешности измерений МВИ 10

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач Российской Федерации

Онищенко Г. Г.

5 августа 1997 г.

МУК 4.1.672—97

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение концентраций метилацетилена в атмосферном воздухе

Методические указания

1. Область применения

Методические указания по определению концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе предназначены для использования в системе санэпиднадзора России, при проведении аналитического контроля ведомственными лабораториями предприятий, а также научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля соответствия уровня содержания загрязняющих веществ их гигиеническим нормам – предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочным безопасным уровням воздействия (ОБУВ) – и являются обязательными при осуществлении аналитического контроля атмосферного воздуха.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа 8.010—90 «Методики выполнения измерений», ГОСТа 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ», ГОСТа 17.0..02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения», ГОСТа Р1.5—92 (п. 7.3). Методика анализа метрологически аттестована и обеспечивает определение метилацетилена в диапазоне концентраций 0,91—9,1 мг/м^3.

НС ≡ ССНЗ Мол. масса 40

Метилацетилен - бесцветный газ со специфическим запахом. Температура кипения - -23,2 °С, температура плавления - -101,5 °С. Метилацетилен растворим в спирте, бензоле. В воздухе находится в газообразном состоянии.

Метилацетилен обладает слабым наркотическим действием, относится к 4-му классу опасности.

$ПДК_{м.р.}$ в атмосферном воздухе 3,0 мг/м^3.

$ПДК_{м.р.}$ метилацетилен-алленовой фракции (по метилацетилену) - 1,5 мг/м^3.

Методика обеспечивает выполнение измерений с суммарной погрешностью результата измерений 20,35 % при доверительной вероятности 0,95 %.

2. Сущность метода

Измерения концентрации метилацетилена выполняют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Нижний предел измерения в объеме пробы - 0,005 мгк.

Определению не мешают ацетон, этанол и др. спирты, бензол и др. ароматические углеводороды, пары воды, этилацетат, фенол, аллен, пропан, пропилен.

Длительность анализа, включая отбор пробы, 20 минут.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Линейка измерительная	ГОСТ 112—78
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Секундомер СДСпр-1-2	ГОСТ 5072—79
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; пределы 0—55 °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 215—73Е
Шприцы медицинские стеклянные вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 15150—69.
Шприцы стеклянные вместимостью 100 мл	ТУ 61—1295—72
Пипетки газовые вместимостью 500 мл	ГОСТ 18954—73
Посуда лабораторная стеклянная	ГОСТ 1770—74 и ГОСТ 20292—74Е

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Вакуумный компрессор ВН—461 М	
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70
Муфельная печь	ТУ 79—337—72
Сито, d отв. – 0,25—0,5 мм	

3.3. Материалы

Азот в баллоне	ГОСТ 9293—74
Водород в баллоне	ГОСТ 3022—89
Воздух в баллоне	ГОСТ 11882—73
Стекловата обезжиренная	

3.4. Реактивы

Алюминия окись активированная – неподвижная фаза для заполнения хроматографической колонки	ГОСТ 8136—56
Метилацетилен технический в баллоне с редуктором (плотность газа 1,3 г/л, содержание основного вещества 70 %)	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Ацетон, ч. д. а	ГОСТ 2603—79
Гексан, ч.	ТУ 6—09—3375—78

4. Требования к безопасности

4.1. Помещение для проведения измерений должно соответствовать требованиям «Пожарных норм проектирования зданий и сооружений (СНиП ПА—5—700) и «Санитарных норм проектирования промышленных предприятий» (СН—245—71) и СНиП-74.

4.2. При выполнении работ должны быть соблюдены меры противопожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТа 12.1.004—85 и правила техники безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.007—76.

4.3. При работе необходимо соблюдать «Правила по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях» (Утверждены МЗ СССР 20.12.82), М., 1981 и «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (Утверждены Госгортехнадзором СССР 27.11.87), М., Недра, 1989.

4.4. При работе с реактивом соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88.

4.5. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкции по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика и опыт работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

6.1. При проведении процессов приготовления растворов и подготовки проб к анализу соблюдают следующие условия:

- температура воздуха (20±10) °С;
- атмосферное давление 630—800 мм рт. ст.;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией по прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, приготовление газовых смесей, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление газовых смесей

Исходная газовая смесь для градуировки. В газовый шприц на 100 мл вводят 1 мл метилацетилена, отобранного шприцем из баллона с метилацетиленом. Весовое содержание метилацетилена в исходной стандартной газовоздушной смеси составляет (с учетом плотности метилацетилена и содержания основного вещества) 9,1 мкг/мл. Срок хранения – 4 часа.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку перед заполнением неподвижной фазой промывают дистиллированной водой, ацетоном, гексаном, высушивают в токе инертного газа. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловатой и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 40 $см^3$/мин при температуре 200 °С в течение 18 часов. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

Окись алюминия, просеянную через сито с размером ячеек 0,25—0,5 мм, готовят прокаливанием при 750 °С в течение 7 часов и охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных газовых смесях метилацетилена. Она выражает зависимость площади пика на хроматограмме ($мм^2$) от массы метилацетилена (мгк) и строится по 5 сериям газовых смесей для градуировки. Каждую серию, состоящую из 5 газовых смесей готовят в газовых пипетках объемом 500 мл. Для этого в каждую пипетку (предварительно вакуумированную) вносят исходную газовую смесь в соответствии с табл. 1. Давление в газовой пипетке приводят к атмосферному. Срок хранения – 4 часа.

Примечание: *если объем газовой пипетки отличается от 500 мл, необходимо учесть при расчете концентрации газовой смеси объем применяемой газовой пипетки.*

Таблица 1

Газовые смеси для установления градуировочной характеристики при определении концентрации метилацетилена

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4	5
Объем исходной газовой смеси (9,1 мгк/мл), мл	0,5	1,0	2,0	5	10
Содержание метилацетилена, мкг/мл	0,0091	0,0182	0,0364	0,091	0,182

В хроматографическую колонку через испаритель вводят по 1 мл каждого градуировочного газового раствора и анализируют в условиях:

температура термостата колонок	180 °С
температура испарителя	190 °С
скорость потока газа-носителя (азот)	30 мл/мин
скорость потока водорода	30 мл/мин
шкала измерителя тока	$10—20 \cdot 10^{-12}$ А
скорость движения диаграммной ленты	20 мм/ч
время удерживания метилацетилена	3 мин 25 с

На полученной хроматограмме определяют площади пиков метилацетилена и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику. Градуировку проверяют 1 раз в неделю и при смене партии реактивов.

7.4. Отбор проб

Воздух медленно аспирируют вручную поршнем шприца (примерно со скоростью 0,1 л/мин). После окончания отбора открытый конец шприца фиксируют заглушкой. Срок хранения пробы не более 4 часов.

8. Выполнение измерений

После выхода прибора на режим вводят в испаритель 1—10 мл анализируемого воздуха. Объем пробы воздуха выбирают в зависимости от концентрации метилацетилена в атмосферном воздухе. На хроматограмме рассчитывают площадь пика и по градуировочной характеристике определяют массу метилацетилена в пробе.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию метилацетилена в воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

m – масса вещества, найденного в пробе по градуировочной характеристике, мгк;

V_0 – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, л:

$$V_0 = \frac{V_n \cdot 273 \cdot p}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

V_n – объем исследуемой пробы воздуха, л;

p – атмосферное давление в момент отбора пробы, мм рт. ст.;

t – температура воздуха, °С.

10. Контроль погрешности измерений МВИ

Целесообразно проведение первичного (оперативного) и периодического контроля погрешности МВИ при ее использовании в соответствии с ГОСТом Р 8.563—96.

10.1. Оперативный контроль точности

Контроль качества разделения и отсутствия мешающих компонентов выполняется визуально путем оценки форм хроматографического пика метилацетилена. Пик метилацетилена должен быть симметричным, искажения переднего или заднего фронтов не допускаются. Дополнительный контроль появления мешающих компонентов осуществляется путем анализа холостой пробы. За «холостую» пробу принимают пробу воздуха, отобранную в местности, где предполагается отсутствие метилацетилена. В области регистрации метилацетилена не должно быть пиков.

10.2. Максимальное расхождение между двумя параллельными результатами

Готовятся две газовые смеси, соответствующие одному значению метилацетилена, лежащему в диапазоне 0,02—0,03.

Эти смеси подвергают процедуре анализа и определяют значения концентраций X1 и X2. Максимальное относительное расхождение d между результатаии определяют по формуле:

$$d = \left| \frac{X_1 - X_2}{\overline{X}} \right| = 2 \left| \frac{X_1 - X_2}{X_1 + X_2} \right|$$

Найденная величина d не должна превышать 0,3. Контроль проводится не реже одного раза в неделю и обязательно после замены хроматографических колонок или длительного перерыва в работе.

10.3. Контроль погрешности анализа

Выполняются методом «введено-найдено» путем анализа двух газовых смесей. Значения концентраций C_1 и C_2 должны лежать в первой и последней трети диапазона ГХ. Значения C_1 и C_2 определяют в соответствии с п. 7.3.

Смеси подвергают процедуре анализа и сравнивают найденные значения концентраций X_1 и X_2 с рассчитанными значениями C_1 и C_2.

Относительная погрешность анализа в каждой точке находится из соотношения

$$\frac{\hat{C}_1}{C_1} = \frac{C_1 - X_1}{C_1}$$

$$\frac{\hat{C}_2}{C_2} = \frac{C_2 - X_2}{C_2}$$

Наибольшее из полученных значений не должно превышать 0,25.

Контроль проводится один раз в две недели и обязательно после замены хроматографических колонок или длительного перерыва в работе.

Если наибольшее из полученных значений ^C/C > 0,25, но не превышает 1,0, то необходимо заново провести градуировку хроматографа. В этом случае проверка хроматографа не требуется.

Если наибольшее из полученных значений ^C/C > 1, то после проведения новой градуировки следует проверить хроматограф в соответствии с ГОСТом 8.485—83, п. 3.3.4.

Газохроматографическое определение концентраций метилацетилена в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.672—97

Редактор Акопова Н. Е.
Технический редактор Киселева Ю. А.

Подписано в печать 3.10.97

Формат 60x90/16. Печ. л. 0,75

Тираж 200 экз. Заказ 99

ЛР № 020877 от 20.05.94 г.
Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Информационно-издательским центром Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11. Отдел реализации, тел. 198-61-01

gost.e-ecolog.ru