УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
16 мая 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций этил-α-циан-α-этилфенилацетата (этилового эфира α-циан-α-этилфенилуксусной кислоты) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии

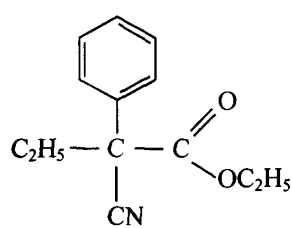
Методические указания
МУК 4.1.1351—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание этил-α-циан-α-этилфенилацетата (ЭЦЭФА) в диапазоне концентраций от 0,5 до 5,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_{13}H_{15}NO_2$.
2.3. Молекулярная масса 217,26.
2.4. Регистрационный номер CAS 718-71-8.
2.5. Физико-химические свойства.

gost.e-ecolog.ru

ЭЦЭФА – бесцветная жидкость со специфическим запахом, $T_{кип}$ = 160—170 °С при 20—25 мм рт. ст. Растворим в этиловом спирте и других органических растворителях. Нерастворим в воде. В воздухе находится в виде аэрозоля.

2.6. Токсикологическая характеристика.

ЭЦЭФА обладает раздражающим действием.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью не более ± 24 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерения массовой концентрации ЭЦЭФА основаны на использовании газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб проводится с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания в хроматографируемом объеме – 0,010 мкг.

Нижний предел измерения концентрации в воздухе 0,5 мг/м^3 (при отборе 100 дм^3 воздуха).

Методика специфична в условиях производства ЭЦЭФА. Определению не мешают этиловый спирт, уксусная кислота.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Хроматограф газовый типа 3100 или «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором	
Хроматографическая колонка стальная длиной 3 м и внутренним диаметром 4 мм	
Сорбент Порапак Q, фракция 0,16—0,20 мм – насадка хроматографической колонки	
Фильтродержатель	ТУ 95.72.05—77
Электроаспиратор	ТУ 64-1-862—82
Посуда мерная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е
Пробирки с пришлифованными пробками, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 25336—82Е

Бюксы $^{50}/_{30}$	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью от 0,2 до 10,0 см^3	ГОСТ 29227—91
Линейка измерительная	ГОСТ 427—75
Секундомер	ГОСТ 5072—79
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-743—80

5.2. Реактивы, растворы

ЭЦЭФА, содержание основного вещества не менее 97 %	СТП 9286-002-06721498—99
Спирт этиловый, хч	ТУ 6-09-1710—77
Газообразные в баллонах с редукторами:	
азот	ГОСТ 9293—80
водород	ГОСТ 3022—80
воздух	ГОСТ 1182—74

Допускается применение иных средств измерения, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МВИ.

6. Требования безопасности

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

6.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ соблюдают меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—76.

6.3. При выполнении измерений с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов под давлением» ПБ-10-115—96, ГОСТ 12.2.085. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица с высшим и средним специальным образованием, имеющие навыки работы на газовом хроматографе.

8. Условия измерений

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

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

9. Подготовка к выполнению измерения

9.1. Приготовление растворов

Стандартный раствор № 1 ЭЦЭФА готовят весовым методом. Взвешивают мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ с 5—10 $см^3$ этанола, вносят 1—2 капли вещества и снова взвешивают. По разности показаний определяют навеску вещества. Раствор доводят до метки этанолом, вычисляют содержание вещества в 1 $см^3$ раствора.

Стандартный раствор № 2 концентрацией 100 $мкг/см^3$ готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 этанолом. Растворы устойчивы в течение двух недель при хранении в холодильнике.

9.2. Подготовка прибора

9.2.1. Общую подготовку прибора осуществляют согласно инструкции по эксплуатации.

9.2.2. Хроматографическую колонку и концентрационную трубку заполняют с использованием вакуумного насоса готовой насадкой. Колонки кондиционируют в токе азота путем прогрева при температурах 100, 200 и 250 °С в течение 5 ч при каждой температуре.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины хроматографического сигнала от массы анализируемого вещества в хроматографируемом объеме пробы, устанавливают по методу абсолютной калибровки с использованием серии градуировочных растворов, которые готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 этиловым спиртом согласно табл. 1. Растворы хранятся в течение двух недель.

Для построения градуировочного графика по 1 $мм^3$ каждого раствора вносят с помощью микрошприца в хроматограф. Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура термостата колонки 220 °С;

температура испарителя 320 °С;

температура детектора 250 °С;

объем вводимой пробы 1 мм^3;
скорость потока газа-носителя (азот) 15 см^3/мин;
скорость потока водорода 15 см^3/мин;
скорость потока воздуха 150 см^3/мин;
время удерживания ЭЦЭФА 2 мин 25 с.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики ЭЦЭФА

№ стандарта	Стандартный раствор № 2, см^3	Этиловый спирт, см^3	Концентрация вещества, мкг/см^3	Содержание вещества в хроматографируемом объеме пробы, мкг
1	0	20	0	0
2	2	18	10	0,01
3	3	17	15	0,015
4	4	16	20	0,02
5	8	12	40	0,04
6	12	8	60	0,06
7	20	0	100	0,1

На полученной хроматограмме измеряют высоты пиков с помощью линейки при анализе шести смесей разных концентраций и холостой пробы, проводя не менее пяти параллельных определений для каждого раствора, и строят градуировочную кривую зависимости высоты пика (мм) от количества компонента в пробе (мкг). Проверку градуировочного графика проводят при изменении условий анализа, но не реже 1 раза в месяц.

9.4. Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 10 дм^3/мин аспирируют через фильтр. Для измерения ½ ОБУВ достаточно отобрать 100 дм^3 воздуха. Пробы можно хранить в течение трех суток в холодильнике.

10. Выполнение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в бюкс и приливают пипеткой 5 см^3 этилового спирта. Периодически встряхивая, выдерживают раствор в течение 5 мин и сливают его в пробирку. Степень десорбции с фильтра 97 %. Хроматографирование раствора пробы проводят в тех же условиях, что и хроматографирование градуировочных растворов. Количественное определение содержания анализируемого вещества в растворе проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Расчет концентрации

Концентрацию анализируемого вещества в воздухе (C, мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{а \cdot в}{б \cdot V}, \text{ где}$$

$а$ – содержание вещества в анализируемом объеме пробы, найденное по градуировочному графику, мкг;

$б$ – объем пробы, взятый для хроматографирования, см^3;

$в$ – общий объем раствора пробы, см^3;

V – объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям, дм^3 (см. прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде $(C \pm \Delta)$ мг/м^3, $P = 0,95$, где Δ – характеристика погрешности, $\Delta = 0,16C + 0,04$.

13. Контроль погрешности методики

Значения полученных метрологических характеристик погрешности, норматива оперативного контроля точности и норматива оперативного контроля воспроизводимости приведены в табл. 2 в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в пробе C.

Таблица 2

Результаты метрологической аттестации методики количественного химического анализа

Диапазон определяемых концентраций ЭЦЭФА, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, Δ, мг/м^3 ($P = 0,95$)	норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3 ($P = 0,90$, $m = 2$)	норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м^3 ($P = 0,95$, $m = 2$)
От 0,5 до 5	$0,16C + 0,04$	$0,15C + 0,06$	$0,13C + 0,09$

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости выполняют в одной серии с анализом рабочих проб. Отбирают реальные пробы воздуха рабочей зоны из одного традиционного места отбора двумя пробоотборниками одновременно. Анализируют в соответствии с прописью методики разными аналитиками, максимально варьируя условия проведения анализа: партии реактивов, набора мерной посуды и т. д., и получают два

результата C_1 и C_2 анализов. Результаты анализов не должны отличаться друг от друга на величину большую, чем норматив оперативного контроля воспроизводимости D:

$$| C_1 - C_2 | \le D$$

При превышении расхождения между двумя результатами норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

Внутренний оперативный контроль воспроизводимости проводят не реже, чем 1 раз в неделю.

13.2. Оперативный контроль точности

Оперативный контроль точности выполняют в одной серии с анализом рабочих проб. Отбирают реальные пробы воздуха рабочей зоны из одного традиционного места отбора двумя пробоотборниками одновременно. Затем к одной пробе, отобранной на фильтр, делают добавку анализируемого компонента из раствора, нанося его на фильтр. Величина добавки δC должна соответствовать увеличению содержания компонента в пробе на 50—150 %. Результаты анализа C_1 без добавки и C_2 с добавкой получают по возможности в одинаковых условиях: одним аналитиком, с одной партией реактивов, с одним набором посуды и т. д. Величина C_2 не должна выходить за верхнюю границу диапазона измерения.

Погрешность процедуры отбора проб контролируют путем поверки используемых пробоотборников. Расчет норматива оперативного контроля погрешности K проводят по характеристике погрешности методики за вычетом характеристики погрешности пробоотборника. Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$| C_2 - C_1 - \delta C | \le K$$

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 4 ч.

Методически указания разработаны Российским государственным медицинским университетом (лаборатория токсикологии и экологии, Гугля Е. Б.).

gost.e-ecolog.ru