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

Газохроматографическое измерение массовых концентраций 2-хлорэтанола (этиленхлоргидрина) в воздухе рабочей зоны

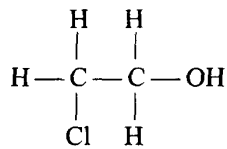
Методические указания МУК 4.1.1350—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографический анализ концентраций этиленхлоргидрина в воздухе рабочей зоны в диапазоне концентраций 0,25—2,50 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: C_2H_5ClO.

2.3. Молекулярная масса: 80,52.

2.4. Регистрационный номер CAS-107-07-3.

2.5. Физико-химические свойства.

Этиленхлоргидрин (ЭХГ) – бесцветная с эфирным запахом жидкость. Температура кипения – 128,7 °С. Температура плавления – 62,6 °С. Плотность – 1,2019 г/см^3. Давление пара – 50 мм рт. ст. (60 °С). Растворяется в воде и этиловом спирте. В воздухе находится в виде паров.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Этиленхлоргидрин – сильный яд, действующий на нервную систему, обмен веществ, вызывает поражение паренхиматозных органов, раздражает слизистые оболочки, легко проникает через кожу. Вещество с остро-

gost.e-ecolog.ru

направленным механизмом действия, требуется защита кожи и глаз. Предельно допустимая концентрация (ПДК) – 0,5 мг/м^3. Класс опасности – 2.

3. Погрешность измерений

Суммарная погрешность результата измерения массовой концентрации этиленхлоргидрина при доверительной вероятности 0,95 не превышает 16,0 % во всем диапазоне концентраций.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации этиленхлоргидрина (ЭХГ) выполняют методом газожидкостной хроматографии. Отбор воздушных проб проводится с концентрированием на полисорб-1 с последующим извлечением ЭХГ с полисорба-1 водным раствором этилового спирта.

Нижний предел измерения содержания ЭХГ в хроматографируемом объеме 0,01 мкг в 4 мм^3 пробы.

Нижний предел измерения концентраций ЭХГ в воздухе 0,25 мг/м^3 при отборе 10 дм^3 воздуха.

Измерению не мешают этилен, хлористый винил, дихлорэтан, метанол.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Газовый хроматограф «Цвет» или любой другой модели, оснащенный детектором ионизации в пламени	
Весы лабораторные ВЛА-200 2-го кл.	ГОСТ 24104—88Е
Хроматографическая колонка стеклянная 3 000 × 3 мм	ГОСТ 16285—80
Микрошприц МШ-10	ТУ 2.833.106
Концентрационная трубка 80 × 4 мм	
Электроаспиратор модели 822 или любой другой модели	ТУ 25-11-1414—78
Колбы мерные 2-100-2, 2-50-2	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки 2-2-1; 2-2-2; 2-2-5	ГОСТ 29227—91
Азот газообразный в баллонах	ГОСТ 9293—74
Водород технический	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Стеклоткань, промытая гексаном и ацетоном, высушенная	ГОСТ Р 51652—00

5.2. Реактивы

Полисорб-1, фракция 0,5—0,8 мм	ТУ 6-05-211-1313—86
Целит 545 80/100 или хроматон N-AW-HMDS (носитель для хроматографии), фирма «Lachema»	
Диоктилсебацинат (жидкая фаза для хроматографии)	МРТУ 6-09-3244—66
Этиленхлоргидрин, 99 %, свежеперегнанный	ТУ 6-01-057587-58—94
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Спирт этиловый ректификат	ГОСТ 5962—67
Ацетон, хч	ГОСТ 2603—79
Гексан, хч	ТУ 6-09-3375—78
Хлороформ, хч	ТУ 6-09-4263—76

Разрешается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы с техническими и метрологическими характеристиками, не уступающими указанным выше.

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 должны соблюдаться меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—76.

6.3. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79.

6.4. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа, необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ-10-115-96, утверждены постановлением Госгортехнадзора России 18.04.95, № 20).

6.5. При вводе проб разогретым шприцем надевают на руки хлопчатобумажные перчатки.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений могут быть допущены лица не моложе 18 лет, имеющие высшее или среднее специальное образование и опыт работы в химической лаборатории.

Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа и операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

8. Условия измерений

8.1. При выполнении анализа проб на хроматографе соблюдают следующие условия:

температура рабочего помещения (20 ± 5) °С;

относительная влажность воздуха до 80 %;

давление воздуха от 84 до 106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.);

напряжение переменного тока (220 ± 22) В;

частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

8.2. Содержание вредных веществ в воздухе рабочего помещения не должно превышать гигиенических нормативов.

8.3. Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность хроматографа, должны быть исключены.

8.4. *Анализ проб проводится на насадочной разделительной колонке* в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором. Порядок включения хроматографа проводится согласно ТО на хроматограф.

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводятся следующие операции:

- подготовка разделительной колонки и хроматографической насадки;
- подготовка адсорбента-полисорба-1;
- приготовление градуировочных растворов этиленхлоргидрина и градуировка прибора;
- отбор проб воздуха.

9.1. Подготовка разделительной колонки

Колонку промывают несколько раз ацетоном и гексаном, высушивают в токе азота, затем прокаливают 2—3 ч при температуре 100—150 °С.

Для приготовления насадки в фарфоровую выпаривательную чашку насыпают 35 $см^3$ твердого носителя и определяют его массу. Затем диоксилсебацинат в количестве 10 % от веса носителя растворяют в хлороформе, полученным раствором заливают носитель (раствор должен покрывать носитель слоем 0,5—1,0 см). На водяной бане растворитель выпаривают до сыпучего состояния. Полученную насадку высушивают в сушильном шкафу не менее 3 ч при температуре 100 °С. Чистую

хроматографическую колонку заполняют подготовленной насадкой с помощью вакуумного насоса. Колонку помещают в термостат прибора и, не соединяя ее с детектором, кондиционируют в токе газа-носителя в течение 12 ч при 100 °С, после чего колонку подсоединяют к детектору и устанавливают в термостате рабочую температуру.

9.2. Подготовка адсорбента

Адсорбент полисорб-1 прокаливают в токе азота при температуре 200 °С в течение 4 ч, хранят в герметично закрытой стеклянной ёмкости в эксикаторе. Использованный в анализе полисорб вначале высушивают до сыпучего состояния непосредственно в открытых пенициллиновых пузырьках, в которых проводится обработка пробы, после чего его также прокаливают в токе азота и используют повторно.

9.3. Приготовление растворов

9.3.1. Основной стандартный раствор № 1. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ на $^2/_3$ объёма наливают раствор этилового спирта (1 : 3 по объёму) и взвешивают. В колбу вносят 1 каплю этиленхлоргидрина и снова взвешивают. Объём доводят до метки раствором спирта, перемешивают и вычисляют массу этиленхлоргидрина в 1 $см^3$ раствора.

9.3.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией 100 мкг в 1 $см^3$ готовят соответствующим разведением стандартного раствора № 1. Раствор устойчив в течение 2 суток.

9.3.3. Градуировочные растворы с концентрацией 0,0025–0,005–0,01–0,015–0,025 мг/$см^3$ готовят соответствующим разведением стандартного раствора № 2 раствором этилового спирта в воде (1 : 3 по объёму). Растворы устойчивы в течение 1 суток.

9.3.4. Приготовление раствора этилового спирта 1 : 3 по объему.

Для приготовления 100 $см^3$ раствора необходимо к 25 $см^3$ этилового спирта добавить 75 $см^3$ дистиллированной воды, тщательно перемешать, остудить.

9.4. Установление градуировочной характеристики ЭХГ

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты хроматографического пика от массы этиленхлоргидрина, устанавливают по пяти сериям градуировочных растворов, приготовленных согласно табл. 1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики ЭХГ

№ стандарта	Стандартный раствор № 2, $см^3$	Раствор спирта, $см^3$	Содержание 2-хлорэтанола, мкг в 1 $см^3$
1	0,25	9,75	2,5
2	0,5	9,5	5,0
3	1,0	9,0	10,0
4	1,5	8,5	15,0
5	2,5	7,5	25,0

Подготовленные градуировочные растворы тщательно перемешивают и 4 $мм^3$ раствора вводят в хроматограф. Устанавливают зависимость высоты пика от концентрации ЭХГ в растворе – рассчитывают градуировочный коэффициент

$$K_{гр} = \frac{C_{мкг}}{h, мм}$$

Условия хроматографирования градуировочных растворов и анализируемых проб:

температура испарителя – 200 °С;
температура термостата колонок – 80 °С;
объемный расход газа-носителя – 40 $см^3$/мин;
объемный расход водорода – 40 $см^3$/мин;
объемный расход воздуха – 400 $см^3$/мин;
объем вводимой пробы – 4 $мм^3$;
скорость диаграммной ленты – 200 мм/ч;
время удерживания – ЭХГ 7′40″.

9.5. Отбор проб воздуха

Воздух с объёмным расходом 1 $дм^3$/мин аспирируют через концентрационные трубки, заполненные полисорбом-1. Для измерения ½ ПДК следует отобрать 10 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб не более 1 суток.

10. Выполнение измерений

Полисорб-1 с отобранной пробой высыпается в пенициллиновый пузырёк, заливается 1 $см^3$ раствора спирта 1 : 3, встряхивается в течение 1 мин и выдерживается 15 мин при комнатной температуре, затем 4 $мм^3$ раствора вводятся в испаритель хроматографа. Степень десорбции с полисорба – 98 %.

Хроматографический анализ выполняют в тех же условиях, что и градуировку. Количественное содержание вещества в хроматографируемом объеме (мкг) определяют как произведение градуировочного коэффициента на высоту пика (мм).

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию этиленхлоргидрина в воздухе (C, мг/м^3) рассчитывают по формуле:

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

$а$ – количество ЭХГ, найденное как произведение градуировочного коэффициента K (мкг/мм) на высоту пика (мм);

$в$ – полный объем раствора пробы, мм^3;

$б$ – анализируемый объем раствора, мм^3;

V – объём воздуха, отобранный для анализа (дм^3) и приведённый к нормальным условиям (прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представлен в виде:
$(C \pm \Delta)$ мг/м^3, где характеристика погрешности $\Delta = 0{,}16C$.

13. Контроль погрешности методики

Таблица 2

Значение характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых концентраций ЭХГ, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, Δ, % ($P = 0{,}95$)	норматив оперативного контроля погрешности, K, % ($m = 3$, $P = 0{,}95$)	норматив оперативного контроля воспроизводимости, $Д$, % ($P = 0{,}95$, $m = 2$)
0,25—2,5	16,0	16,0	6,7

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны при содержании этиленхлоргидрина не менее 0,5 мг/м^3. После отбора проб адсорбент – полисорб-1 – разделяют на две равные части (по массе) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата в разных лабораториях или в одной, используя при этом раз-

ные наборы мерной посуды, разные партии реактивов. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$\left|\frac{C_1 - C_2}{C_1}\right| \cdot 100 \le Д \text{, где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа этой же пробы, полученный в другой лаборатории или в этой же, но другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды, другой партии реактивов;

$Д$ – допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы – значение $Д$ приведено в табл. 2.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива $Д$ выявляют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

13.2. Оперативный контроль точности результатов анализа

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны при содержании этиленхлоргидрина не менее 1,0 мг/м^3. После отбора проб адсорбент – полисорб-1 – разделяют на две равные части (по массе), первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики, получают результат анализа исходной рабочей пробы (x_1), а во вторую часть вводят добавку анализируемого компонента (C) до массовой концентрации исходной рабочей пробы (общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения). Раствор с добавкой анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы с добавкой – x_2. Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия

$$\left|\frac{x_2 - x_1 - c}{\bar{C}}\right| \cdot 100 \le K \text{, где } \bar{C} = \left|\frac{x_2 + x_1 + c}{2}\right|$$

В качестве норматива контроля точности K принято значение погрешности МВИ, $K = \Delta$.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из шести проб требуется 3 ч.

Методические указания разработаны Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии (Кузнецова Л. В., Мельникова Л. В.).

gost.e-ecolog.ru