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 хлорциана (цианхлорида) в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1349—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хлорциана в диапазоне концентраций от 0,1 до 0,5 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула Cl–CN.

2.2. Молекулярная масса 61,48.

2.3. Эмпирическая формула CClN.

2.4. Регистрационный номер CAS 506-77-4.

2.5. Физико-химические свойства.

Хлорциан (цианхлорид, хлорангидрид циановой кислоты) – газ, $T_{пл}$ = –6 °С, $T_{кип}$ = 13—14 °С. Относительная плотность по воздуху – 1—2,1. Плотность – 2,573 мг/см^3 при 20 °С.

Растворимость в воде – 6,9 г в 100 см^3 при 20 °С. Растворим в спирте, эфире и других органических растворителях. Летучесть – 3 360 мг/дм^3. Агрегатное состояние в воздухе – газ.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Хлорциан обладает общеядовитым и раздражающим действием. Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м^3.

Класс опасности – первый.

gost.e-ecolog.ru

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений хлорциана с погрешностью не более ± 16 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерения массовой концентрации хлорциана выполняются газохроматографическим методом с применением детектора по захвату электронов.

Нижний предел измерения содержания хлорциана в хроматографируемом объеме – 0,0005 мкг.

Нижний предел измерения концентраций хлорциана в воздухе 0,1 мг/м^3 при анализе 5 см^3 воздуха.

Определению не мешают гидроцианид, циануровая и циановая кислоты.

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

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Хроматограф газовый с детектором по захвату электронов фирмы Перкин Эльмер модель 900	
Хроматографическая колонка стеклянная 4 м × 3,5 мм	
Аспирационное устройство	ТУ 64-1-862—82
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—88Е
Шприцы медицинские стеклянные, вместимостью 1, 5, 10 см^3	ТУ 64-1-789—83
Посуда мерная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки стеклянные газовые, вместимостью 100, 200 до 500 см^3	ТУ 64-1-378—83
Стакан полиэтиленовый, вместимостью 500 см^3	
Газообразный азот в баллоне с редуктором	ГОСТ 9293—74
Стекловолокно из стеклоткани	ГОСТ 10146—74

5.2. Реактивы, растворы

Хлорциан, содержание основного вещества не менее 98,5 %	ТУ 6-14-741—87
Насадка для хроматографической колонки тефлон 6 или другой фторированный полимер, зернением 0,25—0,42 мм с 5 % неподвижной фазы ДС-550	
Хлороформ	ТУ 06-09-4263—76

Допускается использование других средств измерений, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификацией, не хуже приведенных в разделе.

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 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 при давлении до 15 МПа (150 кгс/см^2)», а также «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» БП-10-115-96, утвержденные постановлением Госгортехнадзора России 18.04.95, № 20, 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 газовоздушной смеси

9.1.1. Газовоздушная смесь № 1. В вакуумированную бутыль вместимостью 10 дм^3 вводят 0,2 см^3 хлорциана, приведенного к стандарт-

ным условиям. Учитывая его плотность, концентрация в бутыли составляет 0,052 мкг/см^3.

9.1.2. Газовоздушная смесь № 2. В вакуумированную бутыль вместимостью 1,0 дм^3 вводят 10 см^3 газовоздушной смеси № 1. Концентрация в бутыли составляет 0,0005 мкг/см^3.

9.1.3. В вакуумированные газовые пипетки вместимостью 100 см^3 вводят 20, 30, 40, 60, 80 и 100 см^3 газовоздушной смеси № 2, встряхивают и через 15 мин вводят в хроматограф 5 см^3 смеси.

9.2. Приготовление насадки для хроматографической колонки

Для приготовления насадки взвешивают 1 г ДС-550, помещают в охлажденный до 10 °С полиэтиленовый стакан и растворяют в 100 см^3 хлороформа. Взвешивают 20 г твердого носителя и помещают в раствор. Удаление растворителя производят при комнатной температуре струей сухого воздуха или азота, следя за тем, чтобы не сдувались частицы насадки.

9.3. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку охлаждают до 10 °С и наполняют готовым сорбентом. Концы колонки закрывают тампонами из стекловаты. Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не подсоединяя к детектору, кондиционируют в потоке газа-носителя при температуре 150 °С в течение 6 ч.

9.4. Подготовка прибора

Общую подготовку прибора осуществляют согласно инструкции по эксплуатации.

9.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины хроматографического сигнала от содержания анализируемого вещества в хроматографируемом объеме пробы, устанавливают по методу абсолютной калибровки с использованием градуировочных смесей, приготовленных в пипетках. В хроматограф вводят смеси, содержащие разное количество хлорциана.

Таблица 1

Смеси для установления градуировочной характеристики хлорциана

№ стандарта	Объем газовоздушной смеси хлорциана № 2, $см^3$	Объем воздуха, $см^3$	Содержание вещества в хроматографируемом объеме, мкг
1	20	80	0,00050
2	30	70	0,00075
3	40	60	0,00100
4	60	40	0,00150
5	80	20	0,00200
6	100	0	0,00250

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура термостата колонки – 50 °С;

температура испарителя – 70 °С;

температура детектора – 220 °С;

скорость потока газа-носителя (азота)

через колонку – 60 $см^3$/мин;

через детектор – 160 $см^3$/мин;

скорость движения диаграммной ленты – 600 мм/ч;

время удерживания хлорциана – 3 мин 12 с;

объем вводимой пробы – 5 $см^3$;

шкала электрометра – 10×10^{-12}.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков с помощью интегратора хроматографа (в условных единицах) при анализе шести газовоздушных смесей разных концентраций, проводя не менее пяти параллельных определений для каждой смеси, и строят градуировочную кривую зависимости площади пика от количества компонента в пробе (мкг).

Проверку градуировочного графика проводят при изменении условий анализа, но не реже 1 раза в месяц.

9.6. Отбор пробы воздуха

Отбор проб воздуха проводят в газовые пипетки. Десятикратный объем воздуха протягивают с помощью аспирационного устройства со скоростью 0,5 $дм^3$/мин. Время отбора 10 мин. Пипетки закрывают заглушками.

Пробы анализируют в день отбора. Пробы сохраняются 12 ч.

10. Выполнение измерения

Для анализа отбирают 5 $см^3$ пробы из газовой пипетки и хроматографируют в вышеуказанных условиях аналогично анализу градуировочных смесей. Количественное определение анализируемого вещества проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Расчет концентрации

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

$$C = \frac{a \cdot 10^3}{V}, \text{ где}$$

a – содержание анализируемого вещества в объеме пробы, найденное по градуировочному графику, мкг;

V – объем анализируемой пробы, приведенный к стандартным условиям, $см^3$ (см. прилож. 1);

10^3 – коэффициент пересчета на $м^3$.

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$(C \pm \Delta)$ $мг/м^3$, $P = 0,95$, где

Δ – характеристика погрешности;

значение $\Delta = 0,001 + 0,159\ C$

13. Контроль погрешности методики

Таблица 2

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля точности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых концентраций хлорциана, $мг/м^3$	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 0,1 до 0,5	$0,001 + 0,159C$	$0,002 + 0,18C_i$	$0,002 + 0,189C$

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в пробе – C.

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Отобранный объем пробы делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, наборы мерной посуды и т. д., и получают два результата C_1 и C_2 анализов, проведенных в одной или разных лабораториях. Результаты анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$(C_1 - C_2) \leq D, \text{ где}$$

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 посуды и других партий реактивов;

D – допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы, $D = 0{,}002 + 0{,}189\ C$ мг/м^3.

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

13.2. Оперативный контроль точности

Оперативный контроль точности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Отобранный объем пробы делят на две равные части и первую часть анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа исходной рабочей пробы C_1. Вторую часть разбавляют чистым воздухом в два раза и снова делят на две равные части. Первую часть анализируют и получают результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза C_2, а во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (X), при этом общая концентрация не должна выходить за верхнюю границу диапазона измерений. Анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой C_3 (результаты анализа исходной рабочей пробы C_1, рабочей пробы, разбавленной в два раза C_2, и рабочей пробы, разбавленной в два раза с добавкой C_3. Результаты получают по возможности в одинаковых условиях: одним аналитиком, с одним набором посуды и т. д.).

Решение об удовлетворительной точности принимают при выполнении условия:

$$(C_3 - C_2 - X) + (2C_2 - C_1) \leq K, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза;

C_3 – результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой анализируемого компонента;

X – величина добавки анализируемого компонента;

K – норматив оперативного контроля точности,

$$K = 0{,}002 + 0{,}18\ C_1, \text{ мг/м}^3$$

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии параллельных анализов шести проб требуется 2 ч; последовательных анализов – 12 ч.

Методические указания разработаны Российским регистром потенциально опасных химических и биологических веществ (Первухина И. В.).

gost.e-ecolog.ru