

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

СОГЛАСОВАНО
Заместитель директора ГП
«Центр эталонов, стандартизации и метрологии»
В.П. Лобко

декабрь 1999 г.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач Республики
Беларусь, заместитель министра
здравоохранения
В.П. Филонов

7 февраль 2000 г.
Регистрационный № 30-0001

**МЕТОДИКА
ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИЗОБУТАНА
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Минск 2000

Учреждение-разработчик: Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт

Авторы: Г.А. Харникова, Т.В. Новицкая, Г.В. Салей

Рецензенты: канд. хим. наук А.Л. Перцовский, В.В. Гулин, С.А. Емельянов

Методика выполнения измерений концентраций изобутана в воздухе рабочей зоны основана на анализе отобранных проб воздуха методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на полисорбе в изотермическом режиме.

Методика предназначена для контроля воздуха рабочей зоны органами санэпиднадзора и для производств, использующих в своей практике изобутан.

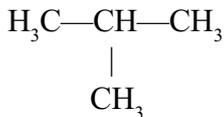
Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Настоящий метод устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) концентраций изобутана в воздухе рабочей зоны в диапазоне концентраций изобутана 150,0–1500,0 мг/м³.

Изобутан (2-метилпропан) — химическая формула (CH₃)₃CH

M = 58,12

Структурная формула:



Изобутан — бесцветный газ. Температура кипения — 11,7°C. Хорошо растворяется в этаноле, хлороформе, диэтиловом эфире. Растворимость в воде — 13,1¹⁷ см³. В воздухе рабочей зоны находится в виде пара (газа).

ПДК изобутана в воздухе рабочей зоны 300 мг/м³.

1. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая МВИ обеспечивает выполнение измерения концентраций изобутана с погрешностью 19% отн., доверительные границы случайной погрешности 7,1% при доверительной вероятности 0,95. Минимально определяемое содержание изобутана в анализируемом объеме — 25,0 нг.

2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1. Средства измерений и мерная посуда

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором. Предел обнаружения по пропану 1×10^{-11} г/см³.

Меры массы Г-2-210

ГОСТ 7328-82Е

Весы технические аптечные

ТУ 64-1-1065-79

Шприц медицинский вместимостью 1, 2 см³

ГОСТ 24861-91

Шприц медицинский вместимостью 5 см³

ТУ 64-1-789-83

Термометр метеорологический ТМ-1

ТУ 2504-1797-76

Барометр-анероид метеорологический

БАММ-1

ТУ 25-11-1513-79

Цилиндры 500 см³ 1-500-2

ГОСТ 1770-74

250 см³ 1-250-2

Пипетки газовые вместимостью 500-700 см³

100-300 см³

Бутылка стеклянная П-100-1-НС-2

ГОСТ 10782-85

Лупа измерительная ЛИ 3-10-Х,

цена деления 0,1 мм

Насос водоструйный

Генератор водорода СГС-2

ГОСТ 25706-83

ТУ 64-1-861-78

ТУ 6-09-1.550.044-72

2.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая, стальная

(300 см × 0,2 см)

Штатив лабораторный

ТУ 64-1-707-80

Груша резиновая

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым в методике.

2.3. Материалы и реактивы

Изобутан

Содержание основного
вещества не менее 99%

Азот, о.с.ч.

ГОСТ 9293-74

Водород

ГОСТ 3022-70

Воздух

ГОСТ 11882-73

Хлороформ, ч.д.а.

ГОСТ 4166-76

Ацетон

ГОСТ 2603-79

Полисорб-1, зернение — 0,25–0,5 мм

ТУ 6-09-10-567-76

Натрия хлорид

ГОСТ 4233-77

Вода дистиллированная

ГОСТ 6709-72

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты, по квалификации не уступающие указанным в методике.

3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Для определения концентраций изобутана в воздухе рабочей зоны используют хроматограф с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме, колонка заполнена полисорбом-1. Отбор проб производят в газовые пипетки. Определению не мешают тетрафторэтан в концентрациях 1500–30000 мг/м³ и циклопентан в концентрациях 25,0–250,0 мг/м³.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Необходимо соблюдать все требования безопасности при работе в химических лабораториях, а также «Правила устройства, техники безопасности производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях санитарно-эпидемиологических учреждений системы МЗ СССР» (№ 2455-81 от 20.10.1981 г.).

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее специальное образование, или лица со средним специальным образованием, имеющие опыт работы в аналитической лаборатории не менее года и изучившие требования безопасности при работе с горючими веществами и настоящую методику.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТу 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$,
- атмосферное давление 84,0–106,7 кПа (630–800 мм рт. ст.),
- влажность воздуха не более 80: при температуре 25°C .

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной аппаратуры, приготовление газовой смеси изобутана, приготовление раствора хлорида натрия, построение градуировочного графика, отбор проб.

7.1. Подготовка измерительной аппаратуры

Хроматографическую колонку, предварительно промытую насыщенным раствором соды, дистиллированной водой, ацетоном и высушенную в токе воздуха, заполняют полисорбом-1 под вакуумом. Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и кондиционируют в токе газа-носителя с расходом 20–25 мл/мин сначала при программировании температуры от 50°C до 160°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$, а затем в изотермическом режиме при 160°C в течение 12 ч. После охлаждения колонки ее присоединяют к детектору и кондиционируют при 150°C до тех пор, пока дрейф нулевой линии не уменьшится до 5% от шкалы регистратора в течение 1 ч при чувствительности, соответствующей минимально определяемой концентрации.

7.2. Приготовление раствора хлорида натрия 25%

25 г хлорида натрия растворяют в 75 см³ дистиллированной воды.

7.3. Приготовление газовых смесей

7.3.1. Исходные газовые смеси для градуировки

В стеклянную бутылку (ГОСТ 10-782-85) с точно измеренным объемом, например, 125 см³ вводят с помощью медицинского шприца 1 см³ изобутана, готовят первую исходную газовую смесь, и 2 см³ изобутана во вторую бутылку, готовят вторую исходную газовую смесь.

Концентрацию исходных газовых смесей рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{исх.}} = \frac{V_{\text{из.}} \times 58 \times 10^6}{22,4 \times V_{\text{с}}},$$

где $C_{\text{исх.}}$ — концентрация изобутана в исходной смеси, мг/м³;

$V_{\text{с}}$ — объем газовой пипетки, см³;

$V_{\text{из.}}$ — объем чистого изобутана, введенный в газовую пипетку, см³;

58 — масса 1 моля изобутана, г;

$22,4 \times 10^{-3}$ — объем 1 моля изобутана, м³.

Примечание: объем бутылки для приготовления стандартных газовых смесей измеряют весовым методом, взвешивая бутылку без воды и с водой, а затем по разности весов определяют вес воды, который соответствует объему бутылки. Объем газа в бутылке приводят к нормальным условиям в соответствии с ГОСТом 12.1.005-88.

7.3.2. Приготовление градуировочных газовых смесей

Газовые смеси готовят в стеклянных бутылках объемом 125 см³. Для этого в каждую из них с точно измеренным объемом вводят исходную газовую смесь медицинским шприцом.

Расчет концентраций приготовления градуировочных газовых смесей изобутана проводят по следующей формуле:

$$C_{\text{см.}} = \frac{C_{\text{исх.}} \times V_{\text{исх.}}}{V_{\text{бут.}}},$$

где $C_{\text{см.}}$ — концентрация градуировочной газовой смеси изобутана, мг/м³;

$C_{\text{исх.}}$ — концентрация изобутана в исходной смеси, мг/м³;

$V_{\text{исх.}}$ — объем исходной смеси, вводимый в бутылку, см³;

$V_{\text{бут.}}$ — объем бутылки, см³.

Пример приготовления газовых смесей приведен в табл. 1.

Из двух исходных газовых смесей с концентрацией изобутана, например, 20714,2 и 41428,4 мг/м³ готовят в бутылках пять серий рабочих газовых смесей с концентрациями изобутана 150,0 мг/м³, 300,0 мг/м³, 600 мг/м³, 1000,0 мг/м³, 1500 мг/м³.

Таблица 1

Газовые смеси для градуировки хроматографа

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4	5
Объем бутылки, см ³	125	125	125	125	125
Объем I исходной газовой смеси, вводимый в бутылку, см ³	0,9	1,8	3,6	–	–
Объем II исходной газовой смеси, вводимый в бутылку, см ³	–	–	–	3,0	4,5
Содержание изобутана в приготовленных газовых смесях, мг/м ³	150,0	300,0	600,0	1000,0	1500,0

В хроматографическую колонку через испаритель вводят по 1 см³ каждой градуировочной газовой смеси и анализируют при следующих условиях:

Температура термостата колонки.....	90°С
Температура термостата испарителя	200°С
Температура детектора	200°С
Скорость потока газа-носителя азота.....	33 см ³ /мин
Скорость потока водорода	33 см ³ /мин
Скорость потока воздуха	300 см ³ /мин
Скорость движения диаграммной ленты	200 мм/ч
Объем вводимой пробы	1 см ³
Время удерживания изобутана.....	4,2 мин
Чувствительность	16 × 10 ⁹

Каждую градуировочную смесь хроматографируют не менее пяти раз, начиная с самой низкой концентрации. За результат принимается средняя величина пика из пяти посадок.

Для того, чтобы в бутылки не создавалось разрежение при отборе проб для хроматографирования, в нее вводят медицинским шприцом 2 см³ 25% раствора хлорида натрия, а затем медицинским шприцом отбирают 2 см³ газовой смеси, из которых 1 см³ вводят в испаритель хроматографа. Рассчитывают градуировочный коэффициент а по формуле:

$$a = \frac{C}{h},$$

где С — концентрация изобутана, мг/м³;

h — средняя высота пика, мм.

7.4. Отбор проб

Отбор проб анализируемого воздуха проводят в газовые пипетки, вместимостью 200–300 см³. Десятикратный объем воздуха протягивают с помощью резиновой груши. После отбора пипетки закрывают заглушками. Отобранные пробы воздуха анализируют в день отбора.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

После выхода прибора на режим в испаритель хроматографа вводят 1 см³ анализируемого воздуха. Каждую пробу анализируемого воздуха хроматографируют не менее двух раз. Для того, чтобы в газовой пипетке не создавалось разрежение при отборе проб для хроматографирования, используют следующий прием, описанный в п. 7.3.2. На хроматограмме измеряют высоты пиков изобутана и определяют их среднюю величину.

9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрацию изобутана в воздухе (C , мг/м³) находят по следующей формуле:

$$C = h \times a,$$

где C — концентрация изобутана в воздухе, мг/м³;

a — градуировочный коэффициент, мг/м³/мм;

h — высота пика изобутана, мм.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений концентраций изобутана ($C_{\text{ср}}$), расхождение значений которых не должно превышать 1,6%.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде: $C = C_{\text{ср}} \pm \Delta$, где Δ — погрешность измерения, равная 19%, которую необходимо перевести в абсолютные единицы по формуле:

$$\frac{\Delta \times C_{\text{ср}}}{100}.$$

10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений оформляют записью в журнале по форме, приведенной в табл. 2.

Таблица 2

*Форма рабочего журнала результатов измерений
изобутана в воздухе рабочей зоны*

Дата	Место отбора проб воздуха	Высота пика изобутана на хроматограмме, мм	Результаты измерения, мг/м ³

11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций изобутана в воздухе рабочей зоны методом газо-жидкостной хроматографии осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению. ВОК осуществляют по четырем показателям: стабильности градуировочной характеристики, сходимости результатов параллельных измерений, воспроизводимости результатов КХА, точность результатов анализов.

Таблица 3

Нормативы оперативного контроля

Норматив сходимости результатов параллельных определений, d, %	Норматив воспроизводимости результатов, КХА, D, %	Точность результатов анализа, K, %
4,5	9,0	$1,4 \times \Delta$

11.1. Средства контроля погрешности методики выполнения измерений.

В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяются: для контроля стабильности градуировочной характеристики — градуировочные паровоздушные смеси, приготовленные по п. 7.3.2., для контроля сходимости и воспроизводимости — воздушные пробы, содержащие изобутан, для определения показателей точности — рабочие пробы с добавкой изобутана.

11.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене основных реактивов, но не реже 1 раза в месяц.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание изобутана, в которых должно охватывать весь диапазон концентраций 150–1500 мг/м³.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждой из используемой для контроля градуировочной паровоздушной смеси сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \times 100}{C} < 16\% ,$$

где X — концентрация изобутана контрольного измерения, найденная по формуле п. 9, мг/м³;

C — известная концентрация градуировочной паровоздушной смеси изобутана, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/м³;

16 — погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения (А) превышает 16%, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других образцов паровоздушной смеси для градуировки, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.2.

11.3. Сходимость результатов определения (d_k) концентраций изобутана проводят путем сравнения расхождения результатов двух параллельных определений, с нормативом сходимости результатов параллельных определений (d). Должно выполняться следующее соотношение:

$$d_k = X_1 - X_2 < d, \quad d_{k\%} = \frac{d_k \times 100}{X_{cp}},$$

где d — норматив сходимости (табл. 3);

X_1, X_2 — результаты параллельных определений, мг/м³.

Если $d_k < d$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть рассчитан результат измерений при рабочих измерениях или контрольном измерении.

Если $d_k > d$, то рабочая или контрольная проба подлежит повторному измерению. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устранить их.

11.4. Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2–3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения результата контрольной процедуры D_1 , равного расхождению двух результатов измерений — первичного (X_1) и повторного (X_2) — содержания изобутана в одной и той же рабочей пробе с нормативом воспроизводимости D (табл. 3).

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один день. D_1 рассчитывают по формуле:

$$D_1 = \bar{X}_1 - \bar{X}_2, \quad D_{1\%} = \frac{D_1 \times 100}{X_{cp}},$$

где \bar{X}_1 — первичный результат измерения рабочей пробы;

\bar{X}_2 — повторный результат измерения рабочей пробы.

Величины X_1 и X_2 должны быть получены с соблюдением условий сходимости.

Если $D_1 < D$, то воспроизводимость контрольных измерений признается удовлетворительной. В этом случае

воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, полученных в условиях, соответствующих требованиям МВИ, признается удовлетворительной.

В случае превышения норматива воспроизводимости, когда $D_1 > D$, контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

11.5. ВОК точности осуществляют с использованием метода добавок. Образцами для контроля являются рабочие пробы и эти же пробы с добавкой любой градуировочной смеси. К пробе с добавкой предъявляются следующие требования: добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии измерений, т.е. в газовую пипетку с отобранной пробой воздуха; количество вводимой добавки должно составлять 50–150% от установленного содержания изобутана в пробе; проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемого диапазона концентраций изобутана согласно МВИ.

Контроль точности проводится по результатам измерений пробы до введения добавки ($X_{пр.}$) и после введения добавки градуировочной смеси ($X_{пр.доб.}$) концентрацией $C_{доб.}$ в исходную пробу. Разница (K_k) между найденной ($X_{пр.доб.} - X_{пр.}$) и введенной $C_{доб.}$ концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности K (табл. 3).

$$K_k = (X_{пр.доб.} - X_{пр.} - C_{доб.}) < K$$

Если для расчета используются относительные значения погрешностей Δ , то относительное значение K_k рассчитывается по формуле:

$$K_{к.отн.} = \frac{K_k \times 100}{C_{доб.}}$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признается удовлетворительной, если (K_k) < K .

Если (K_k) > K , то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной и процедура контроля повторяется с использованием другой рабочей пробы. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.