

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- $\alpha$ -циан- $\alpha$ -  
этилфенилацетата (этилового эфира  $\alpha$ -циан- $\alpha$ -  
этилфенилуксусной кислоты) в воздухе рабочей зоны  
методом газовой хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.1351—03**

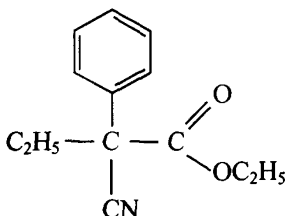
---

**1. Область применения**

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

**2. Характеристика вещества**

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>.

2.3. Молекулярная масса 217,26.

2.4. Регистрационный номер CAS 718-71-8.

2.5. Физико-химические свойства.

ЭЦЭФА – бесцветная жидкость со специфическим запахом,  $T_{\text{кип}} = 160\text{—}170\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $1,0\text{ мг/м}^3$ .

### 3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью не более  $\pm 24\%$  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 –  $0,010\text{ мкг}$ .

Нижний предел измерения концентрации в воздухе  $0,5\text{ мг/м}^3$  (при отборе  $100\text{ дм}^3$  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

Электроаспиратор

Посуда мерная лабораторная

Пробирки с пришлифованными пробками,

вместимостью  $10\text{ см}^3$

ТУ 95.72.05—77

ТУ 64-1-862—82

ГОСТ 1770—74Е

ГОСТ 25336—82Е

Бюксы <sup>50</sup> / <sub>30</sub>	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью от 0,2 до 10,0 см <sup>3</sup>	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<sup>2</sup>), 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  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ , 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  $50\text{ см}^3$  с 5—10  $\text{см}^3$  этанола, вносят 1—2 капли вещества и снова взвешивают. По разности показаний определяют навеску вещества. Раствор доводят до метки этанолом, вычисляют содержание вещества в  $1\text{ см}^3$  раствора.

Стандартный раствор № 2 концентрацией  $100\text{ мкг/см}^3$  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  $250^\circ\text{C}$  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  $1\text{ мм}^3$  каждого раствора вносят с помощью микрошприца в хроматограф. Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура термостата колонки  $220^\circ\text{C}$ ;

температура испарителя  $320^\circ\text{C}$ ;

температура детектора  $250^\circ\text{C}$ ;

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

Таблица 1

**Растворы для установления градуировочной характеристики ЭЦЭФА**

№ стандарта	Стандартный раствор № 2, см <sup>3</sup>	Этиловый спирт, см <sup>3</sup>	Концентрация вещества, мкг/см <sup>3</sup>	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<sup>3</sup>/мин аспирируют через фильтр. Для измерения ½ ОБУВ достаточно отобрать 100 дм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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 ( $C$ ,  $\text{мг/м}^3$ ) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot b}{b \cdot V}, \text{ где}$$

$a$  – содержание вещества в анализируемом объеме пробы, найденное по градуировочному графику,  $\text{мкг}$ ;

$b$  – объем пробы, взятый для хроматографирования,  $\text{см}^3$ ;

$v$  – общий объем раствора пробы,  $\text{см}^3$ ;

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

## 12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде  $(C \pm \Delta)$   $\text{мг/м}^3$ ,  $P = 0,95$ , где  $\Delta$  – 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, $\text{мг/м}^3$	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, $\Delta$ , $\text{мг/м}^3$ ( $P = 0,95$ )	норматив оперативного контроля точности, $K$ , $\text{мг/м}^3$ ( $P = 0,90$ , $m = 2$ )	норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D$ , $\text{мг/м}^3$ ( $P = 0,95$ , $m = 2$ )
От 0,5 до 5	$0,16 C + 0,04$	$0,15 C + 0,06$	$0,13 C + 0,09$

### 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  $D$ :

$$|C_1 - C_2| \leq D$$

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  $\delta C$  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 проверки 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:

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

## **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.).