

# МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

## МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

СОГЛАСОВАНО

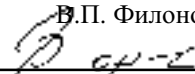
Заместитель директора ГП  
«Центр эталонов, стандартизации и метрологии»  
В.П. Лобко

---

декабрь 1999 г.

УТВЕРЖДАЮ

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



---

7 февраля 2000 г.

Регистрационный № 32-0001

## МЕТОДИКА

# ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИКЛОПЕНТАНА 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 циклопентана 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 циклопентан.

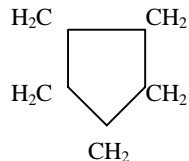
Методические рекомендации утверждены Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Настоящий метод устанавливает методику выполнения измерений (МВИ) концентрации циклопентана в воздухе рабочей зоны в диапазоне концентраций циклопентана 25,0–125,0 мг/м<sup>3</sup>.

Циклопентан (пентаметилен) — химическая формула C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>.

M = 70,1

Структурная формула:



Циклопентан — бесцветная жидкость. Температура кипения 49,3°C, d — 0,755 г/см<sup>3</sup>. Хорошо растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. Обладает наркотическим действием, повышает чувствительность сердечной мышцы к адреналину. В воздухе рабочей зоны находится в виде пара.

ПДК циклопентана в воздухе рабочей зоны 50 мг/м<sup>3</sup>.

## 1. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая МВИ обеспечивает выполнение измерения концентраций циклопентана с погрешностью 19% отн., доверительные границы случайной погрешности 10% при доверительной вероятности 0,95. Минимально определяемое содержание циклопентана в анализируемом объеме — 25 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 <sup>-11</sup> г/см <sup>3</sup>	
Меры массы Г-2-210	ГОСТ 7328-82Е
Весы технические аптечные	ТУ 64-1-1065-79
Шприц медицинский инъекционный вместимостью 2 см <sup>3</sup>	ГОСТ 24861-91
Микрошприц типа МШ-10	ТУ 2-833-106
Термометр метеорологический ТМ-1	ТУ 2504-1797-76
Барометр-анероид метеорологический БАММ-1	ТУ 25-11-1513-79
Пипетки газовые вместимостью 200 см <sup>3</sup> , 500 см <sup>3</sup>	ГОСТ 18954-73
Лупа измерительная ЛИ 3-10-Х	ЛИ 3-10-Х,

цена деления 0,1 мм	ГОСТ 25706-83
Насос водоструйный	ТУ 64-1-861-78
Генератор водорода СГС-2	ТУ 6-09-1.550.04
Аспирационный аппарат, модель 822	ТУ 64-1-862-77

## 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

Циклопентан	Содержание ос: вещества не ме:
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
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 циклопентана 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/м<sup>3</sup> и изобутан в концентрациях 150,0–1500,0 мг/м<sup>3</sup>.

## **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  $25^\circ\text{C}$ .

## **7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ**

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной аппаратуры, установление точного объема газовых пипеток, приготовление паровоздушной смеси циклопентана, 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 полисорббом-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  $50^\circ\text{C}$  до  $160^\circ\text{C}$  со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ , а затем в изотермическом режиме при  $160^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. После охлаждения колонки, ее присоединяют к детектору и кондиционируют при  $150^\circ\text{C}$  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  $75 \text{ см}^3$  дистиллированной воды.

### 7.3. Приготовление газовых смесей. Установление точного объема газовых пипеток

#### 7.3.1. Исходная паровоздушная смесь для градуировки

В газовую пипетку, с точно измеренным объемом  $500 \text{ см}^3$ , вносят с помощью микрошприца  $10 \text{ мкл}$  циклопентана.

Объем газовой пипетки ( $V_c$ ,  $\text{см}^3$ ) измеряют с помощью взвешивания ее с дистиллированной водой и рассчитывают по формуле:

$$V_c = \frac{P_1 - P_0}{d},$$

где  $P_1$  — вес пипетки, заполненной водой, г;

$P_0$  — вес пипетки пустой, г;

$d$  — удельный вес воды, равный  $1 \text{ г/см}^3$ .

Объем газа в пипетке приводят к условиям в соответствии с ГОСТом 12.1.005-88.

Концентрацию циклопентана в исходной паровоздушной смеси рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{исх.}} = \frac{V_{\text{цик.}} \times d \times 10^9}{V_c},$$

где  $C_{\text{исх.}}$  — концентрация циклопентана в исходной смеси,  $\text{мг/м}^3$ ;

$V_{\text{цик.}}$  — объем циклопентана, введенного в газовую пипетку,  $\text{см}^3$ ;

$d$  — плотность циклопентана,  $\text{г/см}^3$ ;

$V_c$  — объем газовой пипетки,  $\text{см}^3$ .

#### 7.3.2. Приготовление паровоздушных смесей и расчет градуировочного коэффициента

Паровоздушные смеси готовят в газовых пипетках объемом  $200\text{--}300 \text{ см}^3$ . Для этого в каждую пипетку, с точно измеренным объемом (п. 7.3.1.), вводят исходную газовую смесь медицинским шприцом. Пробы паровоздушных смесей анализируют в день их приготовления.

Пример приготовления рабочих паровоздушных смесей представлен в табл. 1.

*Паровоздушные смеси для градуировки хроматографа*

Из исходной паровоздушной смеси с концентрацией циклопентана, например,  $13125,0 \text{ мг/м}^3$  готовят в газовых пипетках объемом, например,  $210 \text{ см}^3$  рабочие паровоздушные смеси с концентрациями циклопентана  $25,0 \text{ мг/м}^3$ ,  $50,0 \text{ мг/м}^3$ ,  $75,0 \text{ мг/м}^3$ ,  $100,0 \text{ мг/м}^3$ ,  $125,0 \text{ мг/м}^3$ .

**Концентрация циклопента**

<b>Номер смеси для градуировки</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Объем исходной газовой смеси, вводимый в газовую пипетку, см <sup>3</sup>	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0
Содержание циклопентана в приготовленных паровоздушных смесях, мг/м <sup>3</sup>	25,0	50,0	75,0	100,0	125,0

Расчет концентрации циклопентана в паровоздушных смесях проводят по следующей формуле:

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

где  $C_{\text{см.}}$  — концентрация циклопентана в паровоздушной смеси, мг/м<sup>3</sup>;

$C_{\text{исх.}}$  — концентрация циклопентана в исходной смеси, мг/м<sup>3</sup>;

$V_{\text{исх.}}$  — объем исходной смеси, вводимый в газовую пипетку, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{пип.}}$  — объем газовой пипетки, см<sup>3</sup>.

Каждую из указанных в таблице 1 концентрацию циклопентана готовят 5 раз.

В хроматографическую колонку через испаритель вводят по 1 см<sup>3</sup> каждой градуировочной паровоздушной смеси и анализируют при условиях:

Температура термостата колонки.....150°С

Температура термостата испарителя .....200°С

Температура детектора .....200°С

Скорость потока газа-носителя азота.....33 см<sup>3</sup>/мин

Скорость потока водорода .....33 см<sup>3</sup>/мин

Скорость потока воздуха .....300 см<sup>3</sup>/мин

Скорость движения диаграммной ленты ....200 мм/ч

Объем вводимой пробы .....1 см<sup>3</sup>

Время удерживания циклопентана .....4,5 мин

Чувствительность .....8·10<sup>-9</sup> А

Каждую градуировочную смесь хроматографируют не менее трех раз, начиная с самой низкой концентрации.

Расхождение между высотами пиков одной концентрации не должно превышать 6%.

Для того, чтобы в газовой пипетке не создавалось разряжение при отборе проб для хроматографирования ее обязательно помещают в штатив в вертикальном положении и в нижний конец пипетки вводят медицинским

шприцом 2 см<sup>3</sup> 25% раствора хлорида натрия, а из верхнего ее конца медицинским шприцом отбирают 2 см<sup>3</sup> содержимого пипетки, из которых 1 см<sup>3</sup> вводят в испаритель хроматографа.

На полученных хроматограммах определяют среднюю высоту пиков циклопентана. Рассчитывают градуировочные коэффициенты (а) для каждой концентрации по формуле:

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

где С — концентрация циклопентана в паровоздушной градуировочной смеси, мг/м<sup>3</sup>,

h — высота хроматографического пика при данной концентрации циклопентана, мм.

За результат а принимается средняя его величина по пяти концентрациям.

#### 7.4. Отбор проб

Отбор проб анализируемого воздуха проводят в газовые пипетки вместимостью 200 см<sup>3</sup>. Десятикратный объем воздуха протягивают с помощью резиновой груши или аспиратора. После отбора пипетки закрывают заглушками. На каждой точке отбирается две параллельные пробы воздуха. Отобранные пробы воздуха анализируются в день отбора.

## 8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

После выхода прибора на режим в испаритель хроматографа вводят 1 см<sup>3</sup> анализируемого воздуха. Каждую пробу анализируемого воздуха хроматографируют не менее трех раз. Для того, чтобы в газовой пипетке не создавалось разрежение при отборе проб, используют прием п. 7.3.2. На хроматограмме измеряют высоты пиков циклопентана и определяют их среднюю величину.

## 9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию циклопентана в воздухе (С, мг/м<sup>3</sup>) находят по формуле:

$$C = a \times h,$$

где а — градуировочный коэффициент,

h — высота хроматографического пика, полученная по п. 8, мм.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 2,6%.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = C_{\text{cp}} \pm \Delta,$$

где Δ — погрешность измерения, равная 19%, которую необходимо

перевести в абсолютные единицы по формуле:  $\frac{\Delta \times C_{\text{cp}}}{100}$



## 10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

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

Таблица 2

### *Форма рабочего журнала результатов измерений циклопентана в воздухе рабочей зоны*

Дата	Место отбора проб воздуха	Высота пика циклопентана на хроматограмме, мм	Величина градуировочного коэффициента, мг/м <sup>3</sup> / мм	Результаты измерения, мг/м <sup>3</sup>

## 11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций циклопентана 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 параллельных определений, воспроизводимости результатов КХА, точности результатов анализов.

Таблица 3

### *Нормативы оперативного контроля*

Норматив сходимости результатов параллельных определений, d, %	Норматив воспроизводимости результатов КХА, D, %	Точность результатов анализа, K, %
7,2	7,8	1,41

### 11.1. Средства контроля погрешности МВИ

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 циклопентан, для определения показателей точности — рабочие пробы с добавкой циклопентана.

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 циклопентана в которых должно охватывать весь диапазон концентраций 25–125 мг/м<sup>3</sup>.

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

$$A = \frac{(X - C) \times 100}{C} \leq 14\% ,$$

где  $X$  — концентрация циклопентана контрольного измерения, найденная по формуле п. 9, мкг/см<sup>3</sup>;

$C$  — известная концентрация градуировочной паровоздушной смеси циклопентана, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см<sup>3</sup>;

14 — погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения ( $A$ ) превышает 14%, 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 циклопентана 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/м<sup>3</sup>.

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 раза 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 циклопентана 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:

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

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

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

Величины  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$  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. Внутренний оперативный контроль точности осуществляют с использованием метода добавок. Образцами для контроля являются рабочие пробы и эти же пробы с добавкой любой градуировочной паровоздушной 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 циклопентана в пробе; проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемого диапазона концентраций циклопентана согласно МВИ.

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

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

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

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

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признается удовлетворительной, если  $(K_{\text{к}}) < K$ .

Если  $(K_{\text{к}}) > K$ , 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.