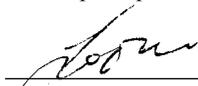


**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

СОГЛАСОВАНО

Зам. директора БелГИМ



В.И. Лобко

23 мая 2003 г.

УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный санитарный
врач Республики Беларусь



В.И. Ключенович

6 июня 2003 г.

Регистрационный № 76-0603

**МЕТОДИКА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОЗДУХЕ
РАБОЧЕЙ ЗОНЫ И ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ
ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

Инструкция по применению

Учреждение-разработчик: Республиканский научно-практический
центр гигиены

Авторы: д-р хим. наук А.Л. Перцовский, Г.В. Салей

Методика предназначена для определения концентраций винилацетата в воздухе рабочей зоны и газовых выбросах целлюлозно-бумажных производств.

Винилацетат (виниловый эфир уксусной кислоты) — $\text{CH}_3\text{COOH}=\text{CH}_2$, М.м. 86,09 — бесцветная жидкость с характерным запахом. Температура кипения $72,7^\circ\text{C}$, температура плавления 84°C . Плотность при 20°C $0,934\text{ г/см}^3$. Хорошо растворим в этаноле, эфире и других органических растворителях. Слабо растворим в воде.

Обладает сильными раздражающими свойствами при воздействии на кожные покровы и слизистые оболочки.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 10 мг/м^3 .

Метод определения винилацетата в воздухе рабочей зоны и газовых выбросах основан на поглощении вещества этиловым спиртом и газохроматографическом анализе последнего на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Нижний предел измерения $0,006\text{ мкг}$ в анализируемом объеме пробы (2 мкл).

Интервал определяемых концентраций $5\text{--}100\text{ мг/м}^3$.

Сопутствующие вещества — спирты, кетоны, карбоновые кислоты, дибутилфталат — определению не мешают.

Время выполнения одного измерения, включая отбор пробы воздуха, не превышает 30 мин .

Нормы погрешности измерений: относительная суммарная погрешность измерений для винилацетата при принятой доверительной вероятности $p = 0,95$ составляет $\pm 22\%$, случайная погрешность (воспроизводимость измерений) в каждой точке диапазона концентраций ($5\text{--}100\text{ мг/м}^3$) рассчитывается по формуле:

$$\delta(\overset{\circ}{\Delta}) = \frac{2,71^{-2,26+0,576\lg C}}{C} \times 100\% , \quad 1)$$

где $\delta(\overset{\circ}{\Delta})$ — показатель воспроизводимости;

C — концентрация винилацетата в анализируемом поглотительном растворе.

СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

1. Средства измерений:

- хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором (порог чувствительности по пропану 1×10^{-11} г/с),
- весы аналитические ВЛР-200,
2-й класс точности по ГОСТ 24104-80Е,
- меры массы, 2-й класс точности по ГОСТ 7328-82Е,
- электроаспиратор модель 822 по ТУ 64-1-862-77,
- секундомер: класс 3, цена деления секундной шкалы 0,2 с по ТУ 25-1819.0-021-90,
- микрошприц типа МШ-10 по ТУ 2-833-106,
- линейка измерительная с ценой деления 1 мм по ГОСТ 477-25,
- лупа измерительная ЛИ-3-10-Х, цена деления 0,1 мм по ГОСТ 25706-83,
- колба мерная вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770-74Е,
- колба круглодонная вместимостью 100 см³ по ГОСТ 23932-90Е,
- пробирки вместимостью 15 см³ по ГОСТ 1770-74Е П-2-15-14/23,
- пипетки вместимостью 0,2 см³ по ГОСТ 20292-74 8-2-0,2,
1,0 см³ по ГОСТ 29227-91 1-1-2-1,
5,0 см³ по ГОСТ 29227-91 1-2-2-5,
10,0 см³ по ГОСТ 29227-91 1-2-2-10,
- термометр метеорологический ТМ-1 по ГОСТ 112-78Е,
- барометр-анероид М-67 по ТУ 2504-1797-75.

2. Вспомогательные устройства:

- колонка хромаографическая из нержавеющей стали (3000 × 0,3) или стеклянная (3000 × 0,3) по ТУ 6.498.125,
- поглотительные приборы с пористым стеклянным фильтром по ТУ 25.11-1136-75,

- насос водоструйный стеклянный по ГОСТ 25396-82Е,
- груша резиновая,
- испаритель ротационный ИР-1М по ТУ 255-11-917-74,
- пробоотборная трубка из нержавеющей стали или стекла,
- чашки фарфоровые по ГОСТ 3147-80.

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

3. Материалы:

- азот осч по ГОСТ 3293-74,
- водород технический по ГОСТ 3028-80,
- воздух сжатый по ГОСТ 17433-80.

4. Реактивы:

- хроматон N-AW (зернением 0,16–0,20 мм),
- полиэтиленгликоль (ПЭГ) 300,
- виниловый эфир уксусной кислоты по ТУ 6-09-40-244-84,
- этиловый спирт, ректификат по ГОСТ 5962-67,
- хлороформ по ГОСТ 20015-88,
- натрия гидроксид, очищенный по ТУ 11078-78,
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Для определения концентраций винилацетата в воздухе рабочей зоны и газовых выбросах используется метод газо-жидкостной хроматографии, основанный на детектировании компонентов пламенно-ионизационным детектором.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Отбор проб газовоздушных выбросов, воздуха производственных помещений и атмосферного воздуха должен производиться в соответствии с требованиями инструкций по технике безопасности, действующих на предприятии и СНиП 111-4-80.

Анализ по данной методике должен выполняться согласно инструкции «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях» (М.: Химия, 1979) и инструкции по эксплуатации газового хроматографа.

ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, или лица со средним образованием, знакомые с основами газовой хроматографии, имеющие опыт работы в аналитической лаборатории не менее года и изучившие требования безопасности и настоящую методику.

УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТ 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 ;
- напряжение питающей сети $220 \pm 22 \text{ В}$;
- частота переменного тока $50 \pm 1 \text{ Гц}$.

ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка измерительной аппаратуры, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

Подготовка измерительной аппаратуры

Стекланную хроматографическую колонку длиной 3 м промывают с помощью водоструйного насоса хромовой смесью, горячей водой, водным раствором гидроксида натрия, снова горячей водой, этиловым спиртом. Затем колонку высушивают в токе воздуха.

Используя колонку из нержавеющей стали таких же размеров, ее промывают горячим водным раствором гидроксида натрия, горячей водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром. Затем колонку высушивают в токе воздуха.

Прокаливают 20 г хроматона в фарфоровой чашке в муфельной печи при 800°C в течение 4 ч. Растворяют 2 г ПЭГ 300 в хлороформе, а затем раствор добавляют к твердому носителю, помещенному в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Через 0,5 ч колбу присоединяют к ротационному испарителю и при перемешивании смеси удаляют хлороформ.

В колонку со стороны, подключаемой к детектору, вкладывают тампон стекловаты и присоединяют этот конец колонки к водоструйному насосу. Постукивая по колонке, заполняют ее через воронку готовой насадкой. Насадку закрепляют в колонке вторым тампоном стекловаты.

Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и продувают азотом с расходом 20–30 см³/мин сначала при программировании температуры от 50 до 100° С со скоростью 2° С/мин, а затем в изотермическом режиме при 100° С в течение 12 ч, после чего колонку охлаждают, присоединяют к детектору и кондиционируют при 65° С до тех пор, пока дрейф нулевой линии не уменьшится до 5% от длины шкалы регистратора за 1 ч при чувствительности, соответствующей минимально определяемой концентрации.

Приготовление растворов

Раствор гидроксида натрия (0,1 н): 4 г гидроксида натрия растворяют в 1 дм³ дистиллированной воды.

Основной стандартный раствор винилацетата с приблизительной концентрацией 1000 мкг/см³ готовят взвешиванием в мерной колбе на 100 см³ (в присутствии небольшого количества этилового спирта) по 0,11 см³ винилацетата, используя пипетку на 0,2 см³, и доводят раствор до метки тем же спиртом. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение двух недель.

Для получения градуировочных растворов винилацетата приблизительной концентрации 3,0; 10,0; 25,0; 50,0; 70,0; 100,0 мкг/см³ отбирают аликвотные части основного стандартного раствора приблизительной концентрации 1000 мкг/см³ пипетками на 1, 5 и 10 см³ (для раствора приблизительной концентрации 3 мкг/см³ — 0,3 см³, 10 мкг/см³ — 1,0 см³, 25 мкг/см³ — 2,5 см³, 50 мкг/см³ — 5,0 см³, 70 мкг/см³ — 7,0 см³, 100 мкг/см³ — 10,0 см³), переносят в мерные колбы на 100 см³ и доводят до метки этиловым или изопропиловым спиртом. Растворы в мерных колбах устойчивы при хранении в холодильнике в течение недели.

Отбор проб

Воздух рабочей зоны или газовых выбросов с объемным расходом 0,3 дм³/мин аспирируют в течение 20 мин (рабочая зона) и

10 мин (газовые выбросы) через два поглотительных прибора с пористой пластинкой, заполненных 5 см³ этилового спирта. При отборе проб поглотительные приборы охлаждают (вода со льдом).

При отборе вентиляционных проб к поглотительным приборам присоединяют пробоотборную трубку и помещают ее в центр газотока навстречу потоку. Применение резиновых шлангов сокращают до минимума.

Для воздуха рабочей зоны в каждой точке отбирают не менее двух проб, для газовых выбросов — одну пробу.

По окончании аспирирования растворы из двух поглотительных приборов переносят в градуировочную пробирку вместимостью 15 см³, смывая остатки 1–1,5 см³ этанола. Срок хранения отобранных проб не более 7 сут в холодильнике.

При отборе проб одновременно измеряют температуру в месте отбора (метеорологическим термометром) и атмосферное давление (барометром-анероидом). Время отбора проб измеряют секундомером.

ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

Замеряют объем поглотительного раствора каждой отобранной пробы и 2 мкл вводят в испаритель хроматографа.

Условия хроматографического анализа:

- объем вводимой в хроматограф пробы 2 мкл;
- температура испарителя 200° С;
- температура детектора 200° С;
- температура термостата колонок 65° С;
- расход газа-носителя азота 40 см³/мин;
- расход водорода 30 см³/мин;
- расход воздуха 300 см³/мин;
- скорость протяжки ленты самописца 200 мм/час;
- время удерживания винилацета 2 мин 40 с.

Измеряют высоту (при наличии интегратора — площадь) пика винилацетата на хроматограмме. Каждая проба хроматографируется не менее пяти раз. После хроматографирования каждой пробы аналогично проводят анализ одного из градуировочных растворов по концентрации наиболее близкого к анализируемой пробе (то есть градуировочного раствора с большей концентрацией, если концен-

трация раствора определяемой пробы больше среднего значения между величинами двух наиболее близких концентраций градуировочных растворов или градуировочного раствора меньшей концентрации, если концентрация раствора определяемой пробы меньше вышеупомянутого среднего значения).

Массовую концентрацию винилацетата рассчитывают по формуле:

$$C_i = \frac{c \times h \times V}{V_0 \times h_1}, \quad 2)$$

где C_i — массовая концентрация винилацетата в воздухе или газовых выбросах, мг/м³;

H — средняя высота пика винилацетата, полученная при пятикратном хроматографировании каждой пробы, мм;

H_1 — средняя высота пика винилацетата, полученная при пятикратном хроматографировании соответствующего стандартного раствора определяемого компонента, мм;

C — концентрация стандартного раствора винилацетата, мкг/см³;

V — объем поглотительного раствора, см³;

V_0 — объем газа, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям (температура 20° С, атмосферное давление 101,3 кПа), м³.

При аспирационном отборе проб воздуха или газовых выбросов V_0 рассчитывается по формуле:

$$V_0 = \frac{293 \times V_t \times P}{101,3 \times (273 + t)}, \quad 3)$$

где V_0 — объем воздуха или газовых выбросов, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, м³;

V_1 — объем воздуха или газовых выбросов, взятый для анализа, м³;

P — атмосферное давление, кПа;

t — температура в месте отбора пробы, ° С.

За результат анализа принимают среднее арифметическое из двух концентраций винилацетата, найденных по пяти параллельным определениям высот хроматографических пиков.

Расхождение между двумя параллельными измерениями не должно превышать 12 %.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:

$$C = C + \Delta\text{МВИ}, \quad 4)$$

где $C = \frac{C_1 + C_2}{2}$;

C_1 — концентрация винилацетата в первой пробе при анализе воздуха рабочей зоны или концентрация в половине пробы при анализе газовых выбросов, мг/м³;

C_2 — концентрация винилацетата во второй пробе при анализе воздуха рабочей зоны или концентрация в половине пробы при анализе газовых выбросов, мг/м³;

C — средняя концентрация винилацетата, найденная по результатам пяти параллельных анализов двух проб при анализе воздуха рабочей зоны или одной пробы при анализе газовых выбросов, мг/м³.

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений оформляют записью в журнале по форме, приведенной в табл. 1.

Таблица 1

Форма рабочего журнала результатов измерений концентраций загрязняющих веществ в воздухе и промышленных выбросах

Дата	Наименование объекта исследования	t, °C	p, кПа	Вещество		
				h, мм	V, дм ³	C _i , мг/м ³

Примечание: t — температура в месте отбора пробы; p — атмосферное давление; h — высота пика на хроматограмме; V — объем воздуха или газовых выбросов, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям; C_i — массовая концентрация вещества в воздухе.

КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций винилацетата осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению. ВОК осуществляют по показателям сходимости параллельных определений, воспроизводимости и точности результатов определения.

Таблица 2

**Нормативы оперативного контроля для МВИ концентраций
винилацетата в воздухе и газовых выбросах**

Норматив сходимости результатов параллельных определений, $d_{сх}$, %	Норматив воспроизводимости результатов КХА, D , %	Точность (погрешность) результатов КХА, %
12	$2,77 \times 2,71^{2,26 + 0,576 \lg C} \times 100/C$	22

Примечание: C — концентрация винилацетата в анализируемом поглотительном растворе.

ВОК сходимости результатов параллельных определений концентраций винилацетата проводят путем сравнения расхождения между результатами параллельных определений, выраженного в процентах по отношению к среднему значению, с нормативом ВОК сходимости d , равным для винилацетата 12% , (табл. 2).

$$d_k = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{ср}} \leq d, \quad 5)$$

где d — норматив сходимости параллельных определений, %;

d_k — найденное расхождение между двумя результатами, %;

C_1 — максимальный результат определения, мкг/см^3 ;

C_2 — минимальный результат определения, мкг/см^3 ;

$C_{ср}$ — среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, мкг/см^3 .

Если $d_k \leq d$, то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть вычислен результат содержания винилацетата в воздухе. При превышении норматива ВОК сходимости определений эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их. Допустимые расхождения между параллельными определениями должны соблюдаться для каждого измерения.

ВОК воспроизводимости результатов определения концентраций винилацетата проводят путем сравнения расхождения между двумя результатами, полученными разными операторами через 1–3 дня с применением разных наборов мерной посуды для одной и той же рабочей пробы, выраженного в процентах по отношению к среднему результату с нормативом ВОК воспроизводимости D , равным для винилацетата $2,77 \times 2,71^{2,26 + 0,576 \lg C_{ср}} \times 100/C_{ср}$ (табл. 2).

$$D_k = \frac{(C_1 - C_2) \times 100}{C_{\text{cp}}} \leq D, \quad (6)$$

где D — норматив воспроизводимости результатов измерения, %;

D_k — найденное расхождение между двумя результатами измерения концентраций винилацетата, %;

C_1 — результат первичного измерения винилацетата, мкг/см³;

C_2 — результат повторного измерения концентраций винилацетата, мкг/см³;

C_{cp} — среднее значение результатов двух измерений концентраций винилацетата, мкг/см³.

C_1 и C_2 — результаты, полученные с контролем допустимых расхождений между параллельными определениями. Если $D_k \leq D$, то воспроизводимость результатов определения винилацетата признают удовлетворительной.

При превышении ВОК воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

ВОК точности (погрешности) осуществляют периодически с использованием метода добавок. Единичные контрольные измерения выполняют в одной серии с рабочими растворами отобранных проб. Средством контроля является образец отобранной пробы воздуха с добавкой и без добавки стандартного раствора винилацетата. Анализ образцов проводят в двух повторностях с контролем допустимых расхождений между параллельными определениями.

Для осуществления контроля точности к водному раствору отобранной воздушной пробы с помощью пипеток 1-1-2-1 или 1-2-2-5 прибавляют стандартный раствор винилацетата приблизительной концентрацией 1000 или 100 мкг/см³ в количестве от 0,3 до 5,0 см³, создавая добавочную концентрацию винилацетата, находящуюся в пределах 5,0–100,0 мкг/см³. Измерение концентрации винилацетата проводят в полученных растворах проб с добавкой и без добавки этого компонента согласно МВИ. Таким образом получают значение концентрации винилацетата в образце без введения винилацетата C_1 и в образце с добавкой этого вещества C_2 . По разности между этими значениями находят добавленную концентрацию $C_{\text{добав}}$:

$$C_{\text{добав}} = C_2 - C_1. \quad 7)$$

Точность контрольного измерения, а также точность результатов определения винилацетата в пробе признают удовлетворительной, если $K_k < K$ (для винилацетата $K = 22\%$, табл. 2).

$$K_k = \frac{(C_{\text{найд}} - C_{\text{задан}}) \times 100}{C} \leq K, \quad 8)$$

где $C_{\text{добав}}$ — найденная добавленная концентрация винилацетата мкг/см³;

$C_{\text{задан}}$ — заданная концентрация винилацетата в пробе, мкг/см³;

K — норматив ВОК точности (табл. 2).