

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ДИСТИЛЛЯТОВ НЕФТЯНЫХ ГИДРООЧИЩЕННЫХ ЛЕГКИХ
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-
СПЕКТРОМЕТРИИ**

Методические указания
МУК 4.1. -24

Методика измерений массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в воздухе рабочей зоны методом хромато-масс-спектрометрии МУК 4.1 -24.

1. Разработаны Федеральным бюджетным учреждением науки «Новосибирский научно-исследовательский институт гигиены» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (И.И. Новикова, М.В. Шашков, А.С. Огудов, В.С. Большаков, Н.А. Шестаков); Федеральным бюджетным учреждением науки «Федеральный научный центр медико-профилактических технологий управления рисками здоровью населения» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (Т.В. Нурисламова, Т.Д. Карнажицкая).

2. Утверждены руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А.Ю. Поповой «___» _____ 2024 г.

3. Введены впервые.

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

А.Ю. Попова

«__» _____ 2024 г.

Дата введения «__» _____ 2024 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИСТИЛЛЯТОВ НЕФТЯНЫХ ГИДРООЧИЩЕННЫХ ЛЕГКИХ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС- СПЕКТРОМЕТРИИ

Методические указания

МУК 4.1. -24

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1. Настоящие методические указания (далее – МУК) описывают порядок применения метода газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (далее ГХ/МС) для измерения массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в воздухе рабочей зоны в диапазоне от 1 до 1000 мг/м³.

1.2. МУК предназначены для органов и организаций Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также научных и других организаций, осуществляющих исследования содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

1.3. МУК носят рекомендательный характер.

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1. Физико-химические свойства дистиллятов нефтяных гидроочищенных лёгких

Дистилляты нефтяные гидроочищенные легкие (керосин) – прозрачная жидкость, состоящая из смеси насыщенных углеводородов $C_{14} - C_{18}$, включая н-алканы, изоалканы, циклические соединения, < 2 % химических отдушек. Молекулярная масса 220 г/моль, плотность 0,833 г/см³ (при плюс 15,6 °С), температура самовоспламенения выше плюс 200 °С, температура кипения плюс 255 – 300 °С, точка замерзания минус 18 °С, давление насыщенного пара менее 0,25 кПа, вязкость 3,48 сSt (25 °С). Растворимы в спирте, бензоле, гексане, хлороформе, нерастворимы в воде. Регистрационный номер CAS: 64742-47-8. Агрегатное состояние нефтяных дистиллятов в воздухе рабочей зоны – пары. Физико-химические свойства углеводородов $C_{14}-C_{18}$ представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Физико-химические свойства углеводородов $C_{14}-C_{18}$

Компонент смеси	Брутто-формула	Молярная масса, г/моль	Температура кипения, °С	Плотность, г/см ³	Растворимость
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	198,39	253,52	0,76	Нерастворим в воде. Растворим в этаноле, диэтиловом эфире.
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	212,42	270,6	0,76	Нерастворим в воде. Растворим в этаноле, диэтиловом эфире.
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	226,44	286,79	0,77	Нерастворим в воде. Растворим в этаноле, диэтиловом эфире.
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	240,48	301,8	0,77	Нерастворим в воде. Растворим в этаноле, диэтиловом эфире.
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	254,5	317,4	0,77	Нерастворим в воде. Растворим в этаноле, трудно растворим в диэтиловом эфире.

2.2. Токсикологическая характеристика

Пары дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких оказывают раздражающее действие на слизистые глаз и дыхательных путей, дистилляты обладают наркотическим действием, воздействуют на центральную нервную систему. Продолжительный или повторный контакт приводит к раздражению кожи и дерматиту. Жидкость, попавшая в легкие, вызывает химическую пневмонию, отек легких. Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в атмосферном воздухе рекомендован на уровне 1,2 мг/м³, предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны /в пересчёте на С/ установлена на уровне 300 мг/м³.

III. ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Погрешность измерений массовой концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать $\pm 25\%$ во всём диапазоне измеряемых концентраций в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005.

3.2. При соблюдении условий проведения измерений и методики, изложенной в настоящих МУК, погрешность¹ (и её составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышает значений, приведенных в таблице 3.1 для соответствующих диапазонов концентраций.

Таблица 3.1

Метрологические характеристики методики

Диапазон измерений массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных лёгких, мг/м ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), $\pm \delta_c, \%$	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta, \%$
От 1 до 1000 включительно	3	3	19	20

IV. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. Измерение массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких (далее дистиллятов) в воздухе рабочей зоны выполняют газохроматографическим методом с масс-спектрометрическим детектированием.

4.2. Концентрирование определяемых компонентов из воздуха осуществляют на одноразовые пробоотборники типа «Карбон», заполненные углеродным сорбентом, с последующей экстракцией углеводородов растворителем.

4.3. Нижний предел измерения дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в анализируемом объеме пробы (1 мм³) составляет 0,001 мкг.

¹ ГОСТ Р ИСО 5725-1 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения», введенный в действие постановлением Госстандарта Российской Федерации от 23.04.2002 № 161-ст.; ГОСТ Р ИСО 5725-2 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений», введенный в действие постановлением Госстандарта Российской Федерации от 23.04.2002 № 161-ст.; ГОСТ Р ИСО 5725-3 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений», введенный в действие постановлением Госстандарта Российской Федерации от 23.04.2002 № 161-ст.; ГОСТ Р ИСО 5725-4 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений», введенный в действие постановлением Госстандарта Российской Федерации от 23.04.2002 № 161-ст.; ГОСТ Р ИСО 5725-5 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений», введенный в действие постановлением Госстандарта Российской Федерации от 23.04.2002 № 161-ст.; ГОСТ Р ИСО 5725-6 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике», введенный в действие постановлением Госстандарта Российской Федерации от 23.04.2002 № 161-ст (далее – ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)).

При отборе 1 дм³ воздуха нижний предел измерения массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в воздухе рабочей зоны составляет 1 мг/м³.

4.4. Количественное определение проводится методом абсолютной градуировки.

V. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, РЕАКТИВЫ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, УСТРОЙСТВА И МАТЕРИАЛЫ

5.1. При выполнении измерений и подготовке проб применяют средства измерений, реактивы, вспомогательное оборудование, устройства и материалы, приведенные в таблицах 5.1-5.3.

Таблица 5.1

Средства измерений

Наименование средств измерения	Обозначение и наименование документов, технические характеристики
Газовый хроматограф с масс-спектрометрическим одноквадрупольным детектором и источником электронной ионизации, оснащенный программным обеспечением	Внесено в реестр «Утвержденные типы средств измерений» Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений. Предел обнаружения по октафторнафталину не более $1,0 \times 10^{-13}$ г
Весы лабораторные электронные	II класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г. Предел допустимой погрешности не более $\pm 0,01$ г, ГОСТ Р 53228
Весы лабораторные электронные	II класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 600 г. Пределы допустимой погрешности: до 500 г $\pm 0,05$ г; свыше 500 г $\pm 0,10$ г, ГОСТ Р 53228
Аспиратор для отбора проб воздуха	Обеспечивающий скорость отбора 0,1 дм ³ /мин, предел допустимой погрешности: ± 5 %, ТУ 4215-000-11696625
Колбы мерные	2 класса точности вместимостью 10, 50 см ³ , ГОСТ 1770
Пробирки стеклянные с притертой пробкой	Вместимостью 5 см ³ , ГОСТ 1770
Пипетки градуированные	1-го класса точности вместимостью 2,0; 5,0 см ³ , ГОСТ 29227
Микрошприцы для хроматографии	Вместимостью 5 мм ³ , предел допустимой погрешности ± 5 %, ТУ 4321-011-12908609
Цилиндр мерный	2 класса точности вместимостью 1000 см ³ , ГОСТ 1770
Дозаторы жидкости механические одноканальные переменного объема с одноразовыми наконечниками	Вместимостью (5 – 50) мм ³ , предел допустимой погрешности $\pm 1,5$ %; (100 – 1000) мм ³ предел допустимой погрешности $\pm 1,0$ %, ГОСТ 28311
Прибор/приборы для измерения атмосферного давления, температуры и относительной влажности воздуха	Внесено в реестр «Утвержденные типы средств измерений» Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений
Примечание: допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.	

Таблица 5.2

Реактивы

Наименование реактивов	Обозначение и наименование документов, технические характеристики
Дистилляты нефтяные гидроочищенные лёгкие (Exxsol D 120)	Содержание в смеси дистиллятов не менее 95 %
Хлороформ	Высший сорт, ГОСТ 20015
Гелий газообразный в баллонах	Высокой чистоты, ТУ 0271-001-45905715
Калий двуххромовокислый	Чистый для анализа, ГОСТ 4220
Серная кислота	Химически чистая, ГОСТ 4204
Вода дистиллированная	ГОСТ Р 58144
Примечание: Допускается использование реактивов с более высокой квалификацией, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.	

Таблица 5.3

Вспомогательное оборудование, устройства, материалы

Наименование вспомогательного оборудования, устройств, материалов	Обозначение и наименование документов, технические характеристики
Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с неподвижной жидкой фазой 95 % диметил- и 5% фенилполисилоксан	Длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм
Пробоотборник (пробоотборная трубка) типа «Карбон» одноразовый, заполненный углеродным волокнистым сорбентом	Длина 25-30 мм, внутренний диаметр 5 мм, ТУ 26.51.66-001-0198939310
Стакан химический термостойкий с носиком	Вместимость 1000 см ³ , ГОСТ 25336
Шкаф сушильный электрический	Диапазон рабочих температур от плюс 50 °С до плюс 200 °С
Редуктор кислородный	-
Примечание: допускается использование вспомогательных средств измерений, устройств и материалов с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.	

VI. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. При выполнении измерений соблюдают правила противопожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004 и электробезопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.019, имеются средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

6.2. При работе в лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности².

² ПНД Ф 12.13.1-03 «Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)», утвержденные директором ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» Министерства природных ресурсов Российской Федерации 04.09.2003.

6.3. При работе с химическими реактивами соблюдают требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.1.005. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать гигиенические нормативы³.

6.4. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МПа (150 кгс/см²), необходимо соблюдать нормы и правила⁴. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

6.5. При выполнении измерений на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором соблюдают меры безопасности, указанные в руководстве по эксплуатации прибора.

6.6. Утилизацию растворов после выполнения измерений проводят в соответствии с инструкцией по обращению с химическими отходами, действующей на предприятии.

VII. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

7.1. К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица, имеющие опыт работы на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором, освоившие метод измерений и получившие удовлетворительные результаты оперативного контроля процедуры измерений.

VIII. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. При подготовке к проведению измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление (84,0 – 106,7) кПа; (630 – 800) мм рт. ст.;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

8.2. Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

IX. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка посуды, подготовка хроматографической колонки, подготовка хроматографа,

³ СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», утвержденные постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28.01.2021 № 2 (зарегистрировано Минюстом России 29.01.2021, регистрационный № 62296), с изменениями, внесенными постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 30.12.2022 № 24 (зарегистрировано Минюстом России 09.03.2023, регистрационный № 72558). II Химические и биологические факторы производственной среды (таблицы 2.1 и 2.2).

⁴ «Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением», утвержденные Приказом Ростехнадзора № 536 от 15.12.2020 г.

проверка качества хлороформа, приготовление растворов, предварительный анализ стандартной смеси дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких, проверка степени извлечения дистиллятов с углеродного волокнистого сорбента, установление градуировочной характеристики.

9.2. Подготовка посуды

Стеклянную посуду замачивают в хромовой смеси на 2 часа, тщательно промывают проточной водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре (105 – 110) °С.

9.3. Подготовка хроматографической колонки

Колонку помещают в термостат хромато-масс-спектрометра и кондиционируют в потоке газа-носителя (гелия), повышая температуру от 70 °С до 270 °С со скоростью 5 °С/мин и выдерживают при конечной температуре 270 °С в течение 12 часов.

9.4. Подготовка газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором к работе

9.4.1. Подготовку газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.4.2. Устанавливают режим работы газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором (таблица 9.1).

Таблица 9.1

Условия работы газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором

Показатель	Значение
Начальная температура термостата колонки	150 °С
Временное плато начальной температуры термостата колонки	2 мин
Скорость подъема температуры термостата колонки	10 °С/мин
Конечная температура термостата колонки	250 °С
Временное плато конечной температуры термостата колонки	10 мин
Температура испарителя	300 °С
Температура переходной линии	250 °С
Объемная скорость газа-носителя гелия через колонку	1,2 см ³ /мин
Сброс с испарителя	1:10
Температура источника ионизации	230 °С
Температура масс-селективного детектора	150 °С
Энергия ионизирующих электронов	70 эВ
Диапазон сканирования	45– 400 m/z
Количественный анализ: в режиме выделенных ионов (SIM)	по m/z 57 и 71
Объем анализируемой пробы	1 мм ³
Время удерживания, мин:	
Тетрадекан	4,22 ± 0,05
Пентадекан	5,32 ± 0,05
Гексадекан	6,41 ± 0,05
Гептадекан	7,44 ± 0,05
Октадекан	8,41 ± 0,05
Примечание: Параметры хромато-масс-спектрометрической системы могут различаться в зависимости от марки и модели прибора и используемой хроматографической колонки.	

9.4.3. Записывают нулевую линию при установленных режимных параметрах. При отсутствии флуктуации приступают к работе.

9.5. Проверка качества хлороформа

Хлороформ, используемый для приготовления исходного и рабочих растворов для градуировки, а также для десорбции дистиллятов с сорбента, проверяют на отсутствие примесей на хромато-масс-спектрометре в условиях 9.4.2 в области удерживания углеводородов C₁₄-C₁₈. При наличии примесей берут новую партию хлороформа и проводят ее испытание, либо проводят необходимую очистку растворителя (путем перегонки).

9.6. Приготовление растворов

9.6.1. Раствор хромовой смеси

Навеску калия двуххромовокислого массой ($25 \pm 0,05$) г помещают в термостойкий стакан вместимостью 1 дм³, осторожно, по стеклянной палочке приливают в стакан 500 см³ концентрированной серной кислоты. Перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения калия бихромата. Хранят хромовую смесь в стеклянной емкости с крышкой в темном месте. Смесь пригодна до изменения цвета на зеленый.

9.6.2. Исходный раствор дистиллятов для градуировки с массовой концентрацией 10 мг/см³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят ($0,5 \pm 0,01$) г дистиллятов, добавляют 10 см³ хлороформа и перемешивают, доводят до метки хлороформом, закрывают притертой пробкой, перемешивают. Массовая концентрация дистиллятов в исходном растворе составляет 10 мг/см³. Срок хранения исходного раствора при температуре от 0 до плюс 6,0 °С не более 30 дней.

9.6.3. Разбавленный раствор дистиллятов для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/см³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 5 см³ исходного раствора дистиллятов для градуировки с массовой концентрацией 10 мг/см³, доводят до метки хлороформом, закрывают притертой пробкой, перемешивают. Массовая концентрация дистиллятов в разбавленном растворе составляет 1 мг/см³. Срок хранения разбавленного раствора дистиллятов для градуировки при температуре от 0 до плюс 6,0 °С не более 30 дней.

9.6.4. Рабочие растворы дистиллятов для градуировки

Рабочие растворы дистиллятов для градуировки готовят в мерных колбах с притертыми пробками вместимостью 10 см³. Для этого в каждую колбу вносят с помощью дозаторов или пипетки разбавленный раствор дистиллятов для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/см³ в соответствии с таблицей 9.2, содержимое колб доводят хлороформом до метки, закрывают пробками и перемешивают. Срок хранения рабочих растворов дистиллятов для градуировки при температуре (20 ± 5) °С не более 5 дней.

Таблица 9.2

Приготовление рабочих растворов дистиллятов для градуировки

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора с концентрацией 1 мг/см ³ , см ³	0,01	0,05	0,1	0,5	2,0	10

Номер градуировочного раствора	1	2	3	4	5	6
Массовая концентрация дистиллятов нефтяных гидроочищенных лёгких в рабочем градуировочном растворе, мг/см ³	0,001	0,005	0,01	0,05	0,2	1
Масса дистиллятов нефтяных гидроочищенных лёгких в 1 мм ³ рабочего градуировочного раствора, мкг	0,001	0,005	0,01	0,05	0,2	1

9.7. Предварительный анализ стандартной смеси дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких.

В условиях 9.4.2 анализируют раствор дистиллятов для градуировки с массовой концентрацией 1 мг/см³. Режим работы масс-спектрометра: в режиме сканирования в диапазоне 45-400 m/z. На хроматограмме определяют диапазон времен удерживания, соответствующий предельным углеводородам C₁₄-C₁₈, содержащихся в исходном растворе для градуировки. В дальнейшем этот участок на хроматограмме используется для идентификации и количественного анализа дистиллятов.

9.8. Проверка степени извлечения дистиллятов с углеродного волокнистого сорбента.

9.8.1. Проверку степени извлечения проводят однократно для каждой партии пробоотборников типа «Карбон» с углеродным волокнистым сорбентом.

9.8.2. На случайно выбранные из партии пробоотборники с углеродным волокнистым сорбентом наносят 0,001, 0,1 и 1,0 см³ раствора дистиллятов для градуировки с концентрацией 1 мг/см³, приготовленного по п. 9.6.3. С помощью aspirатора прокачивают через них воздух со скоростью 0,1 дм³/мин в течение 10 минут. Проводят процедуру экстракции в соответствии с п. 11.1 Дополнительно готовят холостую трубку, нанеся на нее 1,0 см³ чистого хлороформа.

9.8.3. Полученные экстракты анализируют в соответствии с п. 9.4.2. Результаты анализа экстрактов (C_{эк.}) сравнивают с результатами анализа соответствующих градуировочных растворов (C_{гр.}). Степень извлечения дистиллятов с углеродного волокнистого сорбента рассчитывают как отношение C_{эк.} к C_{гр.}. Находят среднее значение степени извлечения дистиллятов с трех пробоотборных трубок (А), которое используют при обработке результатов измерений.

9.8.4. Непосредственно перед отбором пробоотборники типа «Карбон» с углеродным волокнистым сорбентом переносят из герметичной фабричной упаковки в пакеты или контейнеры из полипропилена, исключая взаимодействие с внешней средой, и транспортируют к месту проведения отборов. Срок хранения пробоотборников в герметичной фабричной упаковке составляет 1 год.

9.9. Установление градуировочной характеристики

9.9.1. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость суммы площадей хроматографических пиков C¹⁴ – C¹⁸ от концентрации дистиллятов в анализируемом растворе (мг/см³), устанавливают методом абсолютной градуировки по 6 сериям градуировочных растворов. Каждая серия состоит из шести градуировочных растворов, приготовленных по п. 9.6.4 (таблица 9.2).

9.9.2. Вводят по 1 мм² каждого градуировочного раствора в хроматографическую колонку микрошприцем или с помощью автосамплера и анализируют в рабочем режиме хроматографа в соответствии с п. 9.4.2 (таблица 9.1).

9.9.3. Для каждого градуировочного раствора вычисляют среднее значение суммарной площади всех хроматографических пиков, найденных в диапазоне времен удерживания предельных углеводов С₁₄-С₁₈ по формуле (1):

$$\bar{S}_i = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{n}, \quad (1)$$

где \bar{S}_i - среднее значение суммарной площади всех хроматографических пиков в диапазоне времен удерживания предельных углеводов С₁₄-С₁₈ *i*-го градуировочного раствора, усл. ед.;

S_i – суммарная площадь всех хроматографических пиков в диапазоне времен удерживания предельных углеводов С₁₄-С₁₈ *i*-го градуировочного раствора, усл. ед.;

n – число параллельных измерений ($n=6$).

9.9.4. Градуировочный коэффициент для определения массовой концентрации дистиллятов в анализируемом растворе (экстракте) рассчитывают по формуле (2):

$$K = \frac{\sum_{i=1}^n C_i / \bar{S}_i}{n}, \text{ мг/(см}^3 \cdot \text{ усл. ед.)}, \quad (2)$$

где: C_i – массовая концентрация дистиллятов в *i*-м градуировочном растворе, мг/см³;

\bar{S}_i – среднее значение шести измерений суммарной площади всех хроматографических пиков в диапазоне времен удерживания предельных углеводов С₁₄-С₁₈, полученное при анализе *i*-го градуировочного раствора, условные единицы (далее – усл. ед.);

n – количество градуировочных растворов ($n=6$).

9.9.5. Построение градуировочной зависимости, обработка и хранение результатов градуировки выполняются программным обеспечением хромато-масс-спектрометра. Градуировочная зависимость считается приемлемой, если коэффициент корреляции (R^2) градуировочной кривой составляет не менее 0,9700.

9.9.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики выполняют при каждой серии измерений. Образцами для контроля стабильности являются градуировочные растворы, выбранные таким образом, чтобы массовая концентрация дистиллятов соответствовала нижней, верхней границам и середине диапазона построения градуировочной характеристики.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется условие (3):

$$|C_{амт.} - C| \leq K_{сп}, \quad (3)$$

где C – заданная массовая концентрация дистиллятов в градуировочном растворе, мг/см³;

$C_{амт.}$ – результат измерения массовой концентрации дистиллятов в образце для градуировки, мг/см³;

$K_{сп}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, рассчитанный по формуле (4):

$$K_{сп} = 0,01 \cdot \delta_{сп} \cdot C, \quad (4)$$

где $\delta_{сп}$ – погрешность построения градуировочной характеристики, равная 13 % (при $P=0,95$).

При невыполнении условия (4) стабильности градуировочной характеристики эксперимент повторяют с другим градуировочным раствором. При повторном невыполнении условия стабильности градуировочной характеристики выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и устанавливают новую градуировочную характеристику.

Градуировочную характеристику строят заново при смене реактивов или хроматографической колонки, а также в случае других существенных изменений условий хромато-масс-спектрометрического анализа.

Х. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

10.1. Отбор проб воздуха рабочей зоны проводят в соответствии с методическими документами⁵.

10.2. Для отбора разовых проб прокачивают исследуемый воздух через пробоотборник с волокнистым сорбентом типа «Карбон» со скоростью 0,1 дм³/мин в течение 10 мин. Объем отобранной пробы составляет 1 дм³. Для определения 1/2 величины норматива нефтяных дистиллятов необходимо отобрать пробу воздуха объемом 0,035 дм³, время отбора 0,35 мин.

10.3. По окончании отбора проб оба конца пробоотборной трубки герметично закрывают пробками из полипропилена или стекла. Пробоотборник помещают в герметичный пакет или контейнер из полипропилена, пакет (контейнер) маркируют. При отборе проб фиксируется температура воздуха и атмосферное

⁵ ГОСТ 12.1.005 с изменением № 1 «ССБТ Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Руководства Р 2.2.2006 (Приложение 9) «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», раздел 2 – «Контроль соответствия максимальным ПДК», утвержденный постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.09.88 N 3388.

давление. Срок хранения отобранных проб в холодильнике при температуре $(5,0 \pm 1,0) ^\circ\text{C}$ не более 7 суток.

XI. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Подготовка проб.

Переносят сорбент с отобранной пробой из трубки в пробирку с притертой пробкой вместимостью 5 см^3 , добавляют 1 см^3 хлороформа, закрывают пробирку притертой пробкой из стекла и осторожно встряхивают до полного смачивания сорбента. Время десорбции дистиллятов нефтяных гидроочищенных лёгких при комнатной температуре составляет 60 минут.

11.2. Порядок выполнения измерений.

Отбирают 1 мм^3 экстракта микрошприцем или с помощью автосамплера и вводят в испаритель хроматографа. Проводят три параллельных измерения полученного экстракта в рабочем режиме хроматографа в соответствии с п. 9.4.2 (таблица 9.1). В каждой серии измерений анализируют 2 холостых пробы, в качестве которых используют пробоотборники без отобранных на них проб воздуха, подготовленные по п. 11.1.

XII. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Расчет массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в воздухе рабочей зоны ($\text{мг}/\text{м}^3$) при i -том параллельном измерении проводят с использованием программного обеспечения прибора в автоматическом режиме или вычисляют по формуле (5):

$$C = \frac{(a - a_{\text{хол}}) \cdot V_1}{A \cdot V_{20}}, \quad (5)$$

где: C – массовая концентрация дистиллятов в воздухе рабочей зоны, $\text{мг}/\text{м}^3$;

a и $a_{\text{хол}}$ – значение массовой концентрации дистиллятов в экстрактах анализируемой и холостой пробы, $\text{мг}/\text{см}^3$;

V_1 – объем хлороформа, взятого для экстракции, см^3 (1 см^3);

A – средняя степень извлечения дистиллятов с углеродного сорбента, которая устанавливается в соответствии с п. 9.8;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа (дм^3) и приведенный к стандартным условиям в соответствии с ГОСТ 8.395 при температуре 293 К ($20 ^\circ\text{C}$) и атмосферном давлении $101,3 \text{ кПа}$ (760 мм рт. ст.) по формуле (6):

$$V_{20} = \frac{V \cdot 293,2 \cdot P}{(273,2 + t) \cdot 760}, \quad (6)$$

где: V – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3 ;

P – барометрическое давление, кПа ($101,33 \text{ кПа} = 760 \text{ мм рт. ст.}$);

t - температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

12.2. За результат измерений массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в воздухе рабочей зоны принимают среднее арифметическое значение трех результатов параллельных измерений, рассчитанное по формуле (6):

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3}, \quad (6)$$

если выполняется условие (7):

$$\bar{C} = \frac{C_{\max} + C_{\min}}{2} \cdot 100 \leq r, \quad (7)$$

где: C_{\max} – максимальное значение массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких из трёх параллельных определений, мг/м³;

C_{\min} – минимальное значение массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких из трёх параллельных определений, мг/м³;

r – предел повторяемости (относительное значение), %, который рассчитывают по формуле (8):

$$r = Q(P, n) \cdot \sigma_r, \quad (8)$$

где: $Q(P, n)$ – коэффициент, зависящий от числа результатов единичного анализа n и доверительной вероятности P . Для трех результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости и доверительной вероятности $P=0,95$ $Q(P, n)=3,31$;

σ_r – значение показателя повторяемости (относительное значение), %, приведённое в таблице 3.1.

При невыполнении условия (7) получают еще три результата параллельных определений.

Если максимальное абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим результатами измерений (из шести параллельных определений) не превышает критического диапазона $CR_{0,95} = 4.03 \cdot \sigma_r$ по условию (9):

$$\bar{C} = \frac{C_{\max} + C_{\min}}{\bar{C}} \cdot 100 \leq CR_{0,95}, \quad (9)$$

то в этом случае все шесть результатов признают приемлемыми и за окончательный результат принимают среднее арифметическое шести измерений.

При невыполнении условия (9) в качестве окончательного результата измерений принимают медиану шести результатов измерений, полученных в

условиях повторяемости (параллельных определений). Дополнительно выявляют и устраняют причины, приводящие к невыполнению условий (7) и (9).

XIII. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. Результаты измерений массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в воздухе рабочей зоны представляют в виде выражения (10):

$$\bar{C} \pm (0,01 \cdot \delta \cdot \bar{C}) \text{ мг/м}^3 \text{ при } P = 0,95, \quad (10)$$

где: \bar{C} , – результат измерения массовой концентрации дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких в воздухе рабочей зоны, полученный в соответствии с настоящей методикой, мг/м³;

$\pm \delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (таблица 3.1).

Если результат измерений ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, то производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация дистиллятов нефтяных гидроочищенных легких менее 1,0 мг/м³ (более 1000 мг/м³)».

XIV. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1. Контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с методическими документами¹. Периодичность и формы контроля определяется руководством по качеству.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Федеральный закон от 30.03.1999 № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения».
2. Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности «Правила промышленной безопасности при использовании оборудования, работающего под избыточным давлением», утвержденные Приказом Ростехнадзора № 536 от 15.12.2020 г.
3. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».
4. Руководство Р 2.2.2006 «Гигиена труда. Руководство по гигиенической оценке факторов рабочей среды и трудового процесса. Критерии и классификация условий труда».
5. ГОСТ 8.395-80 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования».
6. ПНД Ф 12.13.1-03 «Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)».
7. ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования.
8. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
9. ГОСТ 12.1.007-76 Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
10. ГОСТ 12.1.019-2017 Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
11. ГОСТ 12.4.009-83 Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.
12. ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.
13. ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия.
14. ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия.
15. ГОСТ 20015-88 Хлороформ. Технические условия.
16. ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры.
17. ГОСТ 28311-2021 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний.
18. ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.
19. ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия.
20. ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.
21. ГОСТ Р ИСО 5725-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

22. ГОСТ Р ИСО 5725-2 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

23. ГОСТ Р ИСО 5725-3 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.

24. ГОСТ Р ИСО 5725-4 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений.

25. ГОСТ Р ИСО 5725-5 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений.

26. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

27. ТУ 26.51.66-001-0198939310-2023 Универсальные одноразовые пробоотборники типа «Карбон» с волокнистым углеродным сорбентом.

28. ТУ 0271-001-45905715-2016 Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты, марка 6.0.

29. ТУ 4215-000-11696625-2003 Аспираторы типа ПУ. Технические условия.

30. ТУ 4321-011-12908609-08 Микрошприцы. Технические условия.