УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
29 июня 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое измерение массовых концентраций трифторметана (хладона-23) в воздухе рабочей зоны

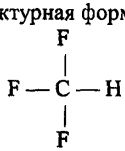
Методические указания МУК 4.1.1639—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона-23 в диапазоне массовых концентраций 1 000 мг/м^3 до 16 000 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: CHF_3.

2.3. Молекулярная масса: 70,0.

2.4. Регистрационный номер CAS 75-46-7.

2.5. Физико-химические свойства.

Хладон-23 – бесцветный газ. Температура кипения – минус 82,2 °С, температура плавления – минус 160,0 °С, давление паров – 4,23 кПа при температуре минус 123 °С. Плотность – 3,12 мг/см^3 при 15 °С и давлении 101,3 кПа.

Хорошо растворим в этаноле, ацетоне, бензоле.

gost.e-ecolog.ru

Малоактивное соединение.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Хладон-23 является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием.

Класс опасности – четвертый.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) хладона-23 в воздухе рабочей зоны — 3 000 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений хладона-23 с относительной погрешностью, не превышающей ± 16 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовых концентраций хладона-23 выполняют газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб воздуха проводится без концентрирования.

Нижний предел измерения содержания хладона-23 в анализируемом объеме пробы – 1,0 мкг.

Нижний предел измерения массовой концентрации хладона-23 в воздухе 1 000 мг/м^3 при анализе 1 см^3 воздуха.

Определению не мешают: фтордихлорметан (хладон-21), 1,1,2,2-тетрафтор-1-хлорэтан (хладон-124а), дифторметан (хладон-32).

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы.

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Газовый хроматограф серии «Цвет-500М», оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД), с чувствительностью по пропану не менее $1,0 \times 10^{-8}$ мг/см^3	ТУ 1.550-150
Колонка хроматографическая стальная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	

Программно-аппаратный комплекс «МультиХром» для приема и обработки хроматографических пиков	
Шприцы медицинские, вместимостью 1; 2; 20; 100 $см^3$	ГОСТ 22967—90
Газовые пипетки, вместимостью 100; 500 $см^3$	ГОСТ 8503—57
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр ТЛ-31-А	ГОСТ 28498—87
Вата стеклянная обезжиренная, стекловолокно	ГОСТ 100727—74

5.2. Реактивы

Насадка Porapak Q (80—100 mesh) для хроматографии (фирма W.A. США)	
Хладон-23, газ в баллонах, содержание основного вещества 99,6 %	ТУ 6-02-1321—85
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород технический	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый, класс загрязненности 1, в баллонах с редукторами	ГОСТ 17433—80

Допускается применение иных средств измерений, 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 должны соблюдаться меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—76.

6.3. При выполнении измерений с использованием газового 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 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздуховодов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 $кгс/см^2$)», а также «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» ПБ 10-115—96. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

6.5. При работе с разогретым шприцем надевают на руки хлопчатобумажные перчатки.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим и средним специальным образованием, имеющие навыки работы в химической лаборатории, с сосудами под давлением, токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами и на хроматографе.

8. Условия измерений

8.1. При выполнении измерений соблюдаются следующие условия: температура воздуха от (20 ± 5) °С; атмосферное давление от 84 до 106 кПа; относительная влажность не более 80 % при температуре 25 °С.

8.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографа и хроматографической колонки, приготовление газовоздушных смесей хладона-23, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую стальную колонку, механически заполняют насадкой Porapak Q, с применением вакуума по инструкции, прилагаемой к хроматографу. Колонку помещают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в течение 24 ч в потоке газа-носителя (азота), повышая температуру от 50 до 180 °С со скоростью 5 °С/мин. После этого колонку присоединяют к детектору и продолжают кондиционировать до стабилизации нулевой линии при максимальной чувствительности прибора.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку газового хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Приготовление газовоздушных смесей хладона-23

9.3.1. Приготовление исходной градуировочной газовоздушной смеси № 1 с массовой концентрацией хладона-23 10 мг/дм^3

Отбирают из баллона, снабженного редуктором, через резиновую мембрану медицинским шприцем соответствующей вместимости 1,6 см^3 хладона-23, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-23 в вакуумированную газовую стеклянную пипетку вместимостью 500 см^3 через резиновую трубку. Затем смесь разбавляют чистым воздухом.

Полученную смесь выдерживают 15—20 мин.

9.3.2. Приготовление газовоздушной смеси № 2 с массовой концентрацией хладона-23 100 мг/дм^3

В медицинский шприц отбирают 16,0 см^3 газообразного хладона-23, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-23 в вакуумированную пипетку с номинальной вместимостью 500 см^3. Полученную смесь выдерживают 15—20 мин.

Массовую концентрацию хладона-23 в смесях C (мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{d \cdot V_{хл} \cdot P \cdot 1\,000}{V_{п.} \cdot 101{,}3}, \text{ где}$$

$d = 3{,}12$ – плотность газообразного хладона-23 при 15 °С и давлении 101,3 кПа, мг/см^3;

$V_{хл}$ – объем хладона-23, введенного в вакуумированную газовую пипетку, см^3;

$V_п$ – вместимость газовой пипетки, см^3;

P – атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа.

Газовоздушные смеси используют в день приготовления.

9.3.3 Приготовление градуировочных газовоздушных смесей

Газовоздушные смеси готовят в газовых пипетках вместимостью 100 см^3. Готовят 5 смесей в соответствии с табл. 1.

Медицинским шприцем со стеклянным штоком, прокалывая заглушку газовой пипетки и прокачивая 9—10 раз полный объем шприца, отбирают рассчитанное количество газовоздушной смеси № 1 или 2 и вводят в вакуумированные газовые стеклянные пипетки вместимостью 100 см^3.

В газовые пипетки, вместимостью 100 см^3, вводят 10 и 20 см^3 газовоздушной смеси № 1 и 4; 8 и 16 см^3 газовоздушной смеси № 2, концен-

трации хладона-23 в газовой пипетке составляют 1 000, 2 000, 4 000, 8 000, 16 000 мг/м^3, смесь разбавляют чистым воздухом.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины хроматографического сигнала от содержания анализируемого вещества в хроматографируемом объеме пробы, устанавливают по методу абсолютной калибровки с использованием серии градуировочных смесей, согласно табл. 1.

Таблица 1

Смеси для установления градуировочной характеристики при определении хладона-23

№ стандарта	Объем газовозд. смеси хладона-23 № 1, см^3	Объем газовозд. смеси хладона-23 № 2, см^3	Объем воздуха, см^3	Содержание хладона-23 в хроматогр. объеме, мкг	Концентрация хладона-23 в хроматогр. объеме, мг/м^3
1	10,0		90,0	1,0	1 000,0
2	20,0		80,0	2,0	2 000,0
3		4,0	92,0	4,0	4 000,0
4		8,0	92,0	8,0	8 000,0
5		16,0	84,0	16,0	16 000,0

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура колонки 20 °С;
температура детектора 120 °С;
температура испарителя 70 °С;
скорость потока газа-носителя (азот) 30 см^3/мин;
скорость потока водорода 30 см^3/мин;
скорость потока воздуха 300 см^3/мин;
время удерживания 6,0 мин;
объем вводимой пробы 1 см^3;
чувствительность прибора $1{,}0 \times 10^{-8}$ мг/см^3.

Проводят 5 параллельных определений для каждой концентрации и строят градуировочный график, выражающий зависимость площади пика от количества определяемого вещества (мкг). Проверку градуировочного графика проводят 1 раз в неделю или при изменении условий анализа.

9.5. Отбор проб воздуха

Для определения массовой концентрации хладона-23 воздух отбирают в шприцы вместимостью 100 см^3, предварительно «промыв» путем 10-кратного воздухообмена. По окончании отбора проб шприцы закрывают стеклянными заглушками. Пробы сохраняются не более 6 ч.

При отборе пробы фиксируются температура воздуха и атмосферное давление.

10. Выполнение измерений

Для проведения анализов хроматограф выводят на режим, указанный в разделе 9.4. Отбирают 1,0 см^3 из шприца и вводят в хроматографическую колонку через испаритель. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков хладона-23 и по средним результатам из трех измерений по градуировочному графику находят содержание его в пробе (мкг).

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию хладона-23 C в пробе в мг/м^3 рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{V} \cdot 1\,000\text{, где}$$

a – масса хладона-23 в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочному графику, мкг;

1 000 – коэффициент пересчета на м^3;

V – объем пробы, введенной в хроматограф, приведенный к стандартным условиям, см^3 (прилож. 1).

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений записывается в виде $(C \pm \Delta)$ мг/м^3, $P = 0{,}95$, где Δ – характеристика погрешности, значение $\Delta = 0{,}16\,C$.

13. Контроль погрешности методик

Значения характеристики погрешности, нормативы контроля сходимости выходных сигналов хроматографа, правильности построения и стабильности градуировочной характеристики хладона-23 в диапазоне массовых концентраций 1 000—16 000 мг/м^3 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Погрешность КХА, Δ, % ($P = 0,95$)	Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа, % ($P = 0,95$)	Норматив контроля погрешности построения градуировочной характеристики, %	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %
16	11 (для $n = 5$ при градуировке) 10 (для $n = 3$ при измерении)	17	18

13.1. Контроль сходимости выходных сигналов хроматографа

Контролируемым параметром является относительный размах выходных сигналов хроматографа. Контроль осуществляется при проведении градуировки, периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики, а также при анализе проб. Результат контроля признается положительным при выполнении условия:

$$\frac{S_{max} - S_{min}}{S_{cp}} \cdot 100 \le K_{cx}, \text{ где}$$

S_{max} – максимальная площадь хроматографического пика, ед. счета;

S_{min} – минимальная площадь хроматографического пика, ед. счета;

S_{cp} – среднее арифметическое значение площадей пиков, полученных при n параллельных измерениях для ($n = 5$ при проведении градуировки и контроле стабильности ГХ, $n = 3$ при выполнении измерений);

K_{cx} – норматив контроля ($K_{cx} = 11$ % при градуировке и контроле стабильности градуировочной характеристики, $K_{cx} = 10$ % при выполнении измерений).

Контроль правильности построения градуировочной характеристики

Контроль проводят сразу после построения градуировочной характеристики по пункту 9.4. Результаты контроля считаются положительными, если для каждой i-й градуировочной смеси соблюдается условие

$$\frac{\left|m_i^* - m_i\right|}{m_i} \cdot 100 \le K_{np}, \text{ где}$$

m_i^* – масса хладона-23 в i-й градуировочной смеси, соответствующая по ГХ среднеарифметическому значению площади пика (для пяти измерений), мкг;

m_i – масса хладона-23 в i-й градуировочной смеси;

$K_{пр}$ – норматив контроля, $K_{пр}$ = 17 %.

13.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль проводят не реже 1 раза в неделю, а также при смене колонки, промывке детектора и т. п. Контроль проводят по градуировочной смеси, приготовленной по п. 9.4, в которой массовая концентрация хладона-23 соответствует середине диапазона измерений. Результат контроля считается положительным при выполнении условия

$$\frac{\left|m_k^* - m_k\right|}{m_k} \cdot 100 \le K_{ст}, \text{ где}$$

m_k^* – масса хладона-23 в контрольной смеси, соответствующая по ГХ среднеарифметическому значению площадей пиков (из пяти измерений), мкг;

m_k – масса хладона-23 во вновь приготовленной контрольной смеси, мкг;

$K_{ст}$ – норматив контроля, $K_{ст}$ = 18 %.

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 2 ч.

Методические указания разработаны С.-Петербургским научно-исследовательским институтом гигиены, профпатологии и экологии человека МЗ РФ (Т. А. Кузнецова, Г. В. Пшеничная).

gost.e-ecolog.ru