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 пентафторйодэтана (хладона-R11511) в воздухе рабочей зоны

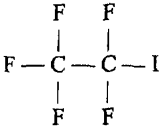
Методические указания МУК 4.1.1634—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона-R11511 в диапазоне массовых концентраций от 50 мг/м^3 до 1 000 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: C_2F_5I.

2.3. Молекулярная масса: 245,918.

2.4. Регистрационный номер CAS.

2.5. Физико-химические свойства.

Хладон-R11511 – бесцветный газ. Температура кипения 12,5 °С, температура плавления минус 117,0 °С. Плотность – 11,0 мг/см^3. Малорастворим в воде. Смешивается с безводным этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, ацетоном и многими органическими растворителями.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

gost.e-ecolog.ru

2.6. Токсикологическая характеристика.

Хладон-R11511 является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) хладона-R11511 в воздухе рабочей зоны – 100 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений хладона-R11511 с относительной погрешностью, не превышающей ± 20 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации хладона-R 11511 выполняют газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Отбор проб воздуха проводится без концентрирования в газовые пипетки.

Нижний предел измерения содержания хладона-R11511 в анализируемом объеме пробы – 0,25 мкг.

Нижний предел измерения концентрации хладона-R11511 в воздухе рабочей зоны – 50 мг/м^3 при анализе 5 см^3 воздуха.

Определению не мешают: гексафторэтан (хладон-116); декафторбутан (хладон-31-10).

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Газовый хроматограф серии «Цвет-500», оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД)	ТУ 1.550-150
Колонка хроматографическая стальная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	
Аспирационное устройство, модель 822	ТУ 64-1-862—77
Программно-аппаратный комплекс «МультиХром» для приема и обработки хроматографических пиков	
Шприцы медицинские вместимостью 1; 2; 5; 10; 20 и 50 см^3	ГОСТ 22967—90
Газовая пипетка, вместимостью 500 см^3	ГОСТ 8503—57

Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр ТЛ-31-А	ГОСТ 28498—87
Бутыль, вместимостью 1 $дм^3$	ТУ 6-09-5472—90
Мерные цилиндры, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
Вата стеклянная обезжиренная, стекловолокно	ГОСТ 10727—74

5.2. Реактивы

Насадка Porapak Q (80—100 mesh) для хроматографии (фирма W.A., США)	
Хладон-R11511, газ в баллонах, содержание основного вещества не менее 98 %	ТУ 2412-145-05-807960—02
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород	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 $кгс/см^2$)», ГОСТ 12.2.085, 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 навы-

ки работы в химической лаборатории, с сосудами под давлением, токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами и на хроматографе.

8. Условия измерений

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

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографа и хроматографической колонки, приготовление газовоздушных смесей хладона-R11511, 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-R11511

9.3 1. Градуировка и подготовка бутылей

Бутыли, применяемые для приготовления образцов для градуировки, с номинальной вместимостью 1 дм^3, нумеруют, принимая меры для сохранения номеров на время их использования. В бутыль помещают 15—20 пластинок из фторопласта размером 15 × 15 × 3 мм, заполняют дистиллированной водой до верхнего края горловины и закрывают резиновой пробкой, вытесняя излишки воды. Вместимость бутыли ($V_{бут.}$, дм^3) принимают равной объему находящейся в ней воды. Объем воды определяют с помощью мерного цилиндра. Определение объема проводят с погрешностью не более 2 %. Подготовленную бутыль сушат, закрывают тубусом с притиром. Перед приготовлением градуировочных

смесей бутыль предварительно тренируют, т. е. 3—5 раз готовят в ней газовоздушную смесь с наименьшей концентрацией. Таким образом, достигается уменьшение влияния сорбционных эффектов на внутренней поверхности бутыли.

Градуировке подвергают все бутыли, применяемые для приготовления образцов для градуировки. Результаты градуировки заносят в рабочий журнал.

9.3.2. Приготовление газовоздушной смеси с массовой концентрацией хладона-R11511 50 мг/дм^3

Отбирают из баллона, снабженного редуктором, через резиновую мембрану медицинским шприцем соответствующей вместимости 4,6 см^3 газообразного хладона-R11511, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-R11511 в отградуированную, вакуумированную бутыль с номинальной вместимостью 1 дм^3 и уравнивают давление воздуха внутри бутыли с внешним.

Полученную смесь выдерживают 15—20 мин, перемешивая при помощи помещенных в бутыль фторпластовых пластинок.

Газовоздушную смесь используют в день приготовления.

Массовую концентрацию хладона-R11511 в смесях (C, мг/м^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{d \cdot V_{хл} \cdot P \cdot 10^6}{V_{бут} \cdot 101{,}3}, \text{ где} \qquad (1)$$

d – 11,0 мг/см^3, плотность газообразного хладона-R11511 при 15 °С и давлении 101,3 кПа;

$V_{хл}$ – объем хладона-R11511, введенного в бутыль, см^3;

$V_{бут}$ – вместимость бутыли, см^3;

P – атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа;

10^6 – коэффициент пересчета на мг/м^3.

9.3.3. Приготовление газовоздушных смесей

Газовоздушные смеси готовят в вакуумированных бутылях с номинальной вместимостью 1 дм^3. Готовят 5 смесей в соответствии с табл. 1.

Медицинским шприцем со стеклянным штоком, прокалывая резиновую трубку на тубусе и прокачивая 9—10 раз полный объем шприца, отбирают рассчитанное количество газовоздушной смеси № 1 и вводят в бутыль вместимостью 1 дм^3.

В вакуумированные бутыли вместимостью 1 дм^3 вводят 1; 2; 5; 10 и 20 см^3 газовоздушной смеси № 1, концентрации хладона-R11511 в бутылях составляют 50, 100, 250, 500, 1 000 мг/м^3.

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. Газовоздушные смеси используют в день приготовления.

Таблица 1

Смеси для установления градуировочной характеристики при определении хладона-R11511

№ стандарта	Объем газовозд. смеси хладона-R11511 № 1, $см^3$	Объем воздуха, $см^3$	Содержание хладона-R11511 в хроматогр. объеме, мкг	Концентрация хладона-R11511 в хроматогр. объеме, $мг/м^3$
1	0,0	1 000,0	0,0	0,0
2	1,0	999,0	0,25	50,0
3	2,0	998,0	0,5	100,0
4	5,0	995,0	1,25	250,0
5	10,0	990,0	2,5	500,0
6	20,0	980,0	5,0	1 000,0

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура колонки 150 °С;
температура детектора 200 °С;
температура испарителя 180 °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 5 $см^3$;
чувствительность прибора $1,0 \times 10^{-8}$ $мг/см^3$.

9.5. Выполнение градуировки хроматографа

Градуировку проводят в день приготовления смеси. Для этого 5 $см^3$ полученной газовоздушной смеси и холостой пробы с помощью медицинского шприца, проверенного на чистоту и герметичность, вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. При выполнении градуировки и при анализе пробы в испаритель хроматографа вводится одинаковый объем пробы одним и тем же медицинским шпри-

цем. Каждый образец для градуировки хроматографируют не менее 5 раз (j = 1—5). Определяют площади пиков S_{ij}. Вычисляют среднее значение площади пика $\overline{S}_i$ для каждой градуировочной смеси по формуле:

$$\overline{S}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n} S_{ij}}{n}, \text{ где} \qquad (2)$$

S_{ij} – измеренное значение площади пика определяемого компонента;

n – количество введенных проб каждой градуировочной смеси.

Проводят проверку сходимости выходных сигналов по п. 13.1.

Вычисляют значение градуировочного коэффициента K_i (нг/ед. счета) для каждого ОГ (образец градуировочный) по формуле:

$$K_i = \frac{C_i \cdot V}{\overline{S}_i}, \text{ где} \qquad (3)$$

C_i – массовая концентрация хладона-R11511 в газовоздушной смеси, мг/м^3;

V – объем пробы, введенной в хроматограф, приведенной к стандартным условиям, см^3;

$\overline{S}_i$ – среднее значение площади пика хладона из 5 измерений.

Получают значения градуировочного коэффициента в начале, середине и конце диапазона измерений.

Вычисляют среднее значение по формуле:

$$K = \frac{\sum K_i}{m}, \text{ где} \qquad (4)$$

m – количество приготовленных градуировочных смесей в диапазоне измерения.

Периодический контроль погрешности установления градуировочных коэффициентов проводят в соответствии с формулой.

Процедуру градуировки проводят при постановке методики на хроматограф, после ремонта хроматографа, при отрицательных результатах контроля.

Градуировку необходимо проводить заново при поступлении новой партии реактивов, замене сорбента в хроматографических колонках или других элементов хроматографической системы.

9.6. Отбор проб воздуха

Для определения массовой концентрации хладона-R11511 воздух отбирают в газовые пипетки вместимостью 500 см^3, предварительно

«промыв» путем десятикратного воздухообмена со скоростью 2 дм^3/мин. По окончании отбора концы пипетки закрывают стеклянными заглушками. Пробы сохраняются не более 6 ч. При отборе пробы фиксируется температура воздуха и атмосферное давление.

10. Выполнение измерений

Для выполнения измерений хроматограф выводят на режим, указанный в п. 9.4.

Пипетки с отобранной пробой выдерживают в лабораторном помещении не менее 30 мин, затем отбирают необходимый объем (5 см^3) пробы воздуха с помощью медицинского шприца и вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Ввод осуществляется 3 раза.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков хладона-R11511. Вычисляют среднее значение и проверяют сходимость сигналов по п. 13.1.

11. Вычисление результатов измерений

По рассчитанной средней площади пиков и установленному ранее градуировочному коэффициенту определяют массовую концентрацию хладона-R11511 (C, мг/м^3) по формуле:

$$C = \frac{K \cdot S_{ср}}{V}, \text{ где} \qquad (5)$$

K – градуировочный коэффициент;

$S_{ср}$ – среднее значение площади пика хладона-R11511 по результатам измерений;

V – объем пробы, введенной в хроматограф и приведенной к стандартным условиям.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений записывается в виде ($C \pm \Delta$) мг/м^3, $P = 0{,}95$, где Δ – характеристика погрешности, значение $\Delta = 0{,}20\ C$.

13. Контроль погрешности методики

Значения характеристики погрешности, нормативы контроля сходимости выходных сигналов хроматографа, правильности построения и стабильности градуировочной характеристики хладона-R11511 в диапазоне концентраций 50—1 000 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 правильности построения градуировочной характеристики, %	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %
20	15 (для $n = 5$ при градуировке) 13 (для $n = 3$ при измерении)	12	10

13.1. Контроль сходимости выходных сигналов хроматографа

Контролируемым параметром является относительный размах выходных сигналов хроматографа. Контроль осуществляется при проведении градуировки, при выполнении измерений и при периодическом контроле градуировочных коэффициентов.

$$\frac{S_{max} - S_{min}}{S} 100 \le d \text{, где} \qquad (6)$$

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

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

$S_{ср}$ – среднее арифметическое значение площадей пиков, полученных при параллельных вводах проб;

d – норматив контроля, $d = 15$ % при $n = 5$, $d = 13$ % при $n = 3$.

13.2. Контроль правильности построения градуировочной характеристики

Контролируемым параметром является размах градуировочных коэффициентов относительно среднего значения. Качество градуировки считают удовлетворительным при выполнении условия:

$$\frac{K_{max} - K_{min}}{K} \cdot 100 \le 12 \text{, где} \qquad (7)$$

K_{max} – максимальное значение градуировочного коэффициента, нг/ед.счета;

K_{min} – минимальное значение градуировочного коэффициента, нг/ед.счета;

K – среднее арифметическое значение градуировочного коэффициента вещества по трем значениям диапазона измерений, нг/ед.счета.

Контроль проводят каждый раз при установлении градуировочной характеристики.

Если условие не выполняется, то проводят переградуировку прибора.

13.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене колонки, промывке детектора и т. д. Частота контроля может быть увеличена при большой интенсивности работы прибора. Контроль проводят по газовоздушной смеси, приготовленной в соответствии с п. 9.4. Используют две газовоздушные смеси, в которых массовые концентрации хладона-R11511 находятся в начале и конце рабочего диапазона измерений.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\frac{K_g - K}{K} \cdot 100 \leq 10\ \%, \text{ где} \qquad (8)$$

K – ранее установленное значение градуировочного коэффициента;

K_g – вновь вычисленное значение градуировочного коэффициента.

При отрицательных результатах контроля необходимо провести переградуировку прибора.

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 1 ч 40 мин.

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