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

Измерение массовых концентраций 1,1-дифторэтилена в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии

Методические указания МУК 4.1.1629—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание 1,1-дифторэтилена в диапазоне его концентраций 9,3—186,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула

$$H_2C = CF_2$$

2.2. Эмпирическая формула $C_2F_2H_2$.
2.3. Молекулярная масса 64,03.
2.4. Номер CAS 75-38-7.
2.5. Физико-химические свойства.

1,1-Дифторэтилен – газ, без цвета и ярко выраженного запаха, тяжелее воздуха, температура кипения – 82 °С. Не растворяется в воде, растворяется в спирте, эфире. Горючий газ, область воспламенения 5,8—20,3 % об., температура самовоспламенения 480 °С. Плотность (0,1 МПа, 20 °С) – 2,65 мг/см^3.

В воздухе находится в виде паров.

2.6. Токсикологическая характеристика.

1,1-Дифторэтилен оказывает наркотическое и раздражающее действие на организм человека.

gost.e-ecolog.ru

При действии на кожу вызывает дерматиты, экземы, возможен отек легкого.

Ориентировочный безопасный уровень (ОБУВ) для воздуха рабочей зоны – 30 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью не более ± 25 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Метод основан на использовании газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб без концентрирования.

Количественную оценку осуществляют методом абсолютной градуировки.

Определению не мешают: хладоны (R21, R22, R23, R112, R113, R114, R122, R123, R124, R141, R142, R143, R152, R318c, R226), хлористый винилиден, хлороформ, хлористый этил, четыреххлористый углерод, перхлорэтилен, тетрафторэтилен, фторэтилен, трифторметан, трифторэтилен, дифторметан, гексафторпропилен, трифторхлорэтилен, октафторциклобутан.

Нижний предел измерения содержания в хроматографируемом объеме – 0,1 мкг.

Нижний предел измерения концентрации в воздухе – 10 мг/м^3 (при отборе 10 см^3 воздуха).

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Хроматограф серии ЛХМ-80, снабженный пламенно-ионизационным детектором с пределом обнаружения по пропану не более 1×10^{-11} г/с	
Баня комбинированная лабораторная	ТУ 79 РФСР 231—72
Барометр-анероид М-98	ТУ 25-04-179875
Вакуумметр кл. 0.6	ГОСТ 2405—88
Весы лабораторные технические, модель ВЛК-500г-М	ГОСТ 19491—74
Колба круглодонная термостойкая типа К, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 25336—82Е
Бутыль, вместимостью 5 дм^3	ГОСТ 1770—74Е

Колонки газохроматографические, материал – сталь марки 12Х18Н10Т	
Краны вакуумные одноходовые	ГОСТ 7995—80
Линейка измерительная металлическая, с пределом измерения 300 мм, с ценой деления 1 мм, с погрешностью не более ± 0,5 мм	ГОСТ 427—75
Лупа измерительная с диапазоном измерения 0—15 мм, с ценой деления 0,1 мм, с погрешностью не более ± 0,1 мм	ГОСТ 25706—83
Материал фильтрующий марки ФПП-15	ТУ 6-16-2062—76
Моновакуумметр U-образный контрольный	ТУ 92-891.026—91
Насос вакуумный, модель ВН-461М	ТУ 26-06-1140—78
Печь муфельная электрическая с автоматической регулировкой температуры от 200 до 900 °С	ТУ 337—72
Пипетка газовая, вместимостью 1 $дм^3$, градуированная по методике М3-69-87	ГОСТ 18954—73
Секундомер с диапазоном измерения 0—30 мин	ТУ 25-11-899—73
Сита почвенные типа СП-200	ТУ 25-05-1169—71
Ступка фарфоровая с пестиком	ГОСТ 9147—80
Термометр с диапазоном измерения 0—150 °С, с ценой деления 1 °С	ТУ 25-11-899—73
Чашка выпарительная фарфоровая	ГОСТ 9147—80
Шкаф сушильный	ТУ 15-531.639—76
Шприц медицинский, вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 $см^3$	ТУ 64-37-76—83
Эксикатор, исполнение 2	ГОСТ 25336—82
Электроплитка бытовая с закрытой спиралью	ГОСТ 14919—83

5.2. Реактивы

1,1-Дифторэтилен с объемной долей 1,1-дифторэтилена не менее 99,9 %	ТУ 6-02-764—87
Ацетон	ГОСТ 2603—79
Воздух в соответствии с требованиями инструкции к хроматографу (класс 1)	ГОСТ 17433—80
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Водород	ГОСТ 3022—80
Гелий газообразный	ТУ 51-940—80
Оксид алюминия, марка А-1	ГОСТ 8136—76
Полидиэтиленгликольфталат	ТУ 6П-13—68
Силикагели, марки КСК и КСМ	ГОСТ 3956—74
Смазка вакуумная	ГОСТ 16862—71

Трубка стеклянная вакуумная	ТУ 38-105881—75
Цеолиты синтетические марки NaA и марки NaX	МРТУ 6-09-2231—65

Примечание. Допускается применение иных средств измерения, 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 соблюдают меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—76.

6.3. При выполнении измерений с использованием 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, воздухопроводов и газопроводов под давлением» (ПБ-10-115—96, ГОСТ 12.2.085). Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица с высшим и средним специальным образованием, имеющие навыки работы на хроматографе.

8. Условия измерений

8.1. Приготовление смесей и подготовку проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Измерения на газовом хроматографе проводят в условиях внешней среды, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерения

9.1. Приготовление газовоздушных смесей

Стандартную газовоздушную смесь 1,1-дифторэтилена готовят путем внесения 3,5 см^3 газообразного вещества шприцем в вакуумированную бутыль объемом 5 дм^3. Выравнивают давление внутри бутыли с атмосферным и перемешивают смесь с помощью шариков из фольги, помещенных в бутыль. Концентрацию вещества K (мг/м^3) рассчитывают, исходя из плотности анализируемого газа по формуле:

$K = 1\ 000 \cdot V_г \cdot d_г / V_б = 1\ 000 \cdot 3{,}5 \cdot 2{,}65/5 = 1\ 856$, где

$V_г$ – объем газа, внесенного в бутыль, $см^3$;

$d_г$ – плотность газа, $мг/см^3$;

$V_б$ – объем бутыли, $дм^3$;

1 000 – коэффициент, используемый для перевода $дм^3$ в $м^3$.

Смесь можно хранить в течение суток.

9.2. Приготовление хроматографической насадки

9.2.1. Оксид алюминия дробят в фарфоровой ступке при помощи пестика, отсеивают на ситах фракцию размером 0,25—0,32 мм и термообрабатывают его при температуре 500 °С в течение 2 ч без вакуумирования и 8 ч в вакууме. Охлаждают оксид алюминия в закрытой колбе, в которой проводилась термообработка.

9.2.2. Навеску полидиэтиленгликольфталата (ПДЭГФ) термообрабатывают в сушильном шкафу в течение 10 ч при температуре 150 °С в вакууме.

9.2.3. Термообработанный ПДЭГФ в количестве 15 в.в. на 100 в.ч. оксида алюминия растворяют в ацетоне, взятом в объеме, превышающем объем навески оксида алюминия на 15—20 %, и в полученный раствор, при перемешивании, высыпают носитель. Ацетон испаряют до получения сухой сыпучей массы и исчезновения запаха растворителя. Для удаления остатков ацетона неподвижную фазу термообрабатывают в вакууме на водяной бане в течение 2 ч и при температуре 130 °С в течение 5 ч в сушильном шкафу.

9.3. Подготовка прибора

9.3.1. Общая подготовка прибора

Общую подготовку прибора осуществляют согласно инструкции по эксплуатации.

9.3.2 Подготовка фильтра

Фильтр, заполненный силикагелями марок КСК и КСМ и синтетическими цеолитами марок NaA и NaX, прокаленными при температуре 300 °С в течение 3 ч (сыпучие материалы разделяют фильтрующим материалом), устанавливают на входе в хроматограф.

9.3.3. Подготовка хроматографической колонки

Колонку заполняют хроматографической насадкой, устанавливают её в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, и термообрабатывают в токе газа-носителя в течение 30 ч при температуре 180 °С. После этого колонку подсоединяют к детектору для постоянной работы.

9.3.4. Условия выполнения измерений, градуировки хроматографа и измерения анализируемых проб

Хроматографическая колонка:
- длина — 5 м;
- внутренний диаметр — 3 мм.

Неподвижная фаза:
- состав — 15 в.ч. ПДЭГФ на 100 в.ч. Al_2O_3;
- масса фазы в колонке — (20,1 ± 0,8) г.

Расход газа:
- гелий (газ-носитель) — 30 $см^3$/мин;
- водород — 30 $см^3$/мин;
- воздух — 300 $см^3$/мин.

Температура термостата колонки — 50 °С.
Объем вводимой пробы — 10 $см^3$.
Шкала измерителя тока — $2 \cdot 10^{-11}$ А.
Скорость диаграммной ленты — 240 мм/ч.
Время удерживания 1,1-дифторэтилена — 13 мин.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины хроматографического сигнала (площади пика, $мм^2$) от массы анализируемого вещества (мкг) в хроматографируемом объеме пробы, устанавливают по методу абсолютной калибровки с использованием серии градуировочных смесей с концентрациями 1,1-дифторэтилена, получаемыми соответствующим разбавлением стандартной смеси воздухом в шприцах вместимостью 100 $см^3$ согласно табл. 1.

Таблица 1

Приготовление газовых смесей 1,1-дифторэтилена для определения градуировочной характеристики

№ смеси	Стандартная смесь 1,1-дифторэтилена, $см^3$	Воздух, $см^3$	Концентрация вещества, $мг/м^3$	Содержание вещества в хроматографируемом объеме пробы (10 $см^3$), мкг
1	0,0	100,0	0,0	0,0
2	0,5	99,5	9,3	0,093
3	1,0	99,0	18,6	0,186
4	2,0	98,0	37,1	0,371
5	3,0	96,0	74,2	0,742
6	5,0	93,0	129,9	1,299
7	7,5	90,0	185,6	1,856

Используют 6 градуировочных смесей. Смеси могут храниться в течение 3 ч.

Пробу из ряда градуировочных смесей подают в колонку и снимают хроматограмму (учитывают условия п. 9.3.4). Записывают давление и температуру пробы в дозирующем устройстве.

Для определения каждой точки вычисляют среднее арифметическое значение хроматографического сигнала из 5 параллельных измерений.

По полученным точкам, используя метод наименьших квадратов, строят линейную регрессию, представляющую собой собственно градуировочную характеристику.

Проверку градуировочной характеристики проводят 1 раз в 3 месяца или в случае смены партии реактивов, оборудования или приборов.

9.5. Отбор проб воздуха

Для отбора проб используют чистые сухие герметичные газовые пипетки такой же вместимости, как и пипетки, используемые при градуировке.

Пробы отбирают в две параллельно установленные пипетки, предварительно отваккумированные до остаточного давления не более 5 мм рт. ст.

Отобранная проба должна принять температуру помещения, где проводится анализ.

Отметить температуру воздуха и барометрическое давление.

Пробы в пипетках можно хранить при температуре 15—28 °С не более 3 ч.

10. Выполнение измерения

10.1. Подготовка к измерениям

При выполнении измерений осуществляют следующие операции.

10.1.1. Включают хроматограф в режиме, указанном в п. 9.3.4.

10.1.2. Измерения проводят после установки рабочих параметров хроматографа и достижения стабильной нулевой линии на шкале усилителя $2 \cdot 10^{-11}$ А.

10.2. Проведение измерений

Проводят 3 параллельных определения. Анализ проб осуществляют точно так же, как и при построении градуировочной характеристики, соблюдая условия п. 9.3.4.

Количественное определение содержания 1,1-дифторэтилена в пробе проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Расчет концентрации вещества в воздухе

Концентрацию 1,1-дифторэтилена в воздухе (C, мг/м^3) вычисляют как среднюю из 3-х параллельных измерений $C_{изм}$, каждая из которых определяется по формуле

$$C_{изм} = \frac{a}{V} \cdot 1000, \text{ где}$$

a – содержание 1,1-дифторэтилена в хроматографируемом объеме пробы, мкг,

V – объем пробы, взятой для анализа, приведенной к стандартным условиям, см^3 (см. прилож. 1),

1 000 – коэффициент (появляется в результате пересчета см^3 в м^3 и мкг в мг)

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде ($C \pm C \cdot \Delta/100$) мг/м^3, $P = 0{,}95$, где Δ – характеристика погрешности, выраженная в процентах

13. Контроль погрешности методики

Значения полученных метрологических характеристик погрешности, норматива оперативного контроля точности и норматива оперативного контроля воспроизводимости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты метрологической аттестации методики количественного химического анализа (КХА)

Диапазон определяемых массовых концентраций 1,1-дифторэтилена, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности Δ, % ($P = 0{,}95$)	Норматив оперативного контроля точности K, % ($P = 0{,}90$, $m = 2$)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D, % ($P = 0{,}95$, $m = 2$)
9,3—186,0	25	21	30

13.1. Внутренний оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы или искусственные смеси 1,1-дифторэтилена в воздухе, приготовленные по методике МЗ-69-97

Контрольный образец анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая два результата анализа $(X_{ср})_1$ и $(X_{ср})_2$, мг/м^3

При этом, должны быть соблюдены условия внутрилабораторной воспроизводимости: разные операторы, разные экземпляры средств измерений, разное время проведения анализа (интервал между $(X_{ср})_1$ и $(X_{ср})_2$ должен составлять 5—7 ч).

Воспроизводимость контрольных измерений, а также воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, получаемых за период, в течение которого условия проведения анализа считают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольных измерений, признают удовлетворительной, если:

$$(X_{ср})_1 - (X_{ср})_2 \le D\frac{(X_{ср})_1 + (X_{ср})_2}{200}, \text{ где}$$

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости, %.

В противном случае эксперимент повторяют. При повторном невыполнении данного неравенства выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Периодичность проведения внутреннего оперативного контроля воспроизводимости и интервал времени между первичным и повторным анализами пробы устанавливают с учётом стабильности условий выполнения контрольных измерений; периодичности и длительности проведения КХА, устанавливаемых соответствующими нормативными документами; вариации состава анализируемых проб; плана выборочного статистического контроля воспроизводимости (как правило, интервал времени между получением первичного и повторного результатов КХА пробы составляет 1—3 дня).

13.2. Внутренний оперативный контроль точности

Оперативный контроль точности выполняют в одной серии с анализом рабочих проб. Образцами для контроля являются аттестованные смеси 1,1-дифторэтилена в воздухе, приготовленные по методике М3-69-97. Контрольную смесь анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Точность контрольного измерения $X_{ср}$, а также точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа принимаются как стабильные и соответствующие условиям проведения контрольного измерения, признают удовлетворительной, если:

$$(X_{ср} - C_{оа}) \le \frac{K \cdot (X_{ср} - C_{оа})}{200}, \text{ где}$$

$X_{ср}$ – результат анализа контрольной смеси, мг/м^3;

$C_{оа}$ – концентрация определяемого компонента в контрольной смеси, рассчитанная по приготовлению, мг/м^3;

K – норматив оперативного контроля точности, %.

В противном случае эксперимент повторяют. При повторном невыполнении данного неравенства выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

14. Нормы затрат времени на анализ

Время проведения анализа одной пробы 40 мин.

Методические указания разработаны Российским государственным медицинским университетом (А. В. Лиманцев), АООТ Кирово-Чепецким химическим комбинатом (С. Б. Израилев, В. А. Утробин, Л. М. Боровнев, Л. А. Хахулина, Н. В. Мамаева).

gost.e-ecolog.ru