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 декафторбутана (хладона-31-10) в воздухе рабочей зоны

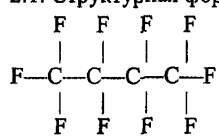
Методические указания МУК 4.1.1625—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона-31-10 в диапазоне массовых концентраций 1 500—15 000 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: C_4F_{10}

2.3. Молекулярная масса: 238,028.

2.4. Регистрационный номер CAS 355-25-9.

2.5. Физико-химические свойства.

Хладон-31-10 – бесцветный газ. Температура кипения – минус 2,0 °С, температура плавления – минус 94,5 °С. Нерастворим в воде. Умеренно растворим в большинстве растворителей. Плотность – 10,6 мг/см^3.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Хладон-31-10 является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием.

gost.e-ecolog.ru

Класс опасности – четвертый.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) хладона-31-10 в воздухе рабочей зоны – 3 000 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений хладона-31-10 с относительной погрешностью, не превышающей ± 20 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации хладона-31-10 в воздухе рабочей зоны выполняют газохроматографическим методом, с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб воздуха проводится без концентрирования в стеклянные медицинские шприцы.

Нижний предел измерения содержания хладона-31-10 в анализируемом объеме пробы – 1,5 мкг.

Нижний предел измерения концентрации хладона-31-10 в воздухе 1 500 мг/м^3 при анализе 1 см^3 воздуха.

Определению не мешают гексафторэтан (хладон-116), пентафторйодэтан (хладон-R 11511).

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 М», оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД)	
Колонка хроматографическая стальная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	
Шприцы медицинские, многоразовые, цельностеклянные, вместимостью 1; 20; 50; 100; 200 см^3	ГОСТ 22967—90
Программно-аппаратный комплекс «Мульти-Хром» для приема и обработки хроматографических пиков	
Термометр ТЛ-31-А, предел измерений 0—100 °С	ГОСТ 28498—90

Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Бутыль, вместимостью 20 $дм^3$	ГОСТ 14182—80
Бутыль, вместимостью 1 $дм^3$	ТУ 6-09-5472—90
Мерные цилиндры, вместимостью 100 $см^3$ и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
Стекловолокно	ГОСТ 10727—91

5.2. Реактивы

Хладон-31-10, газ в баллонах (содержание основного вещества 99,38 %), данные фирмы «F2 CHEMICAL LTD»	
Насадка Porapak Q (80—100 mesh) для хроматографии (фирма W.A. США)	
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый, класс загрязненности 1	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—91.

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 $kgf/см^2$) необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздуховодов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 $kgf/см^2$)», а также «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» ПБ 10-115-96, ГОСТ 12.2.085. 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 (20 ± 5) °С, атмосферное давление от 84 до 106 кПа, относительная влажность воздуха 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-31-10, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку, стальную, механически заполненную насадкой Porapak Q, с применением вакуума, готовят 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-31-10

9.3.1. Градуировка и подготовка бутылей

Бутыли, применяемые для приготовления образцов для градуировки, с номинальной вместимостью 1 и 20 $дм^3$ нумеруют, принимая меры для сохранения номеров на время их использования. В бутыль помеща-

ют 15—20 пластинок из фторопласта размером 15 × 15 × 3 мм, заполняют дистиллированной водой до верхнего края горловины и закрывают тубусом с притиром, вытесняя излишки воды. Вместимость бутыли ($V_{бут}$) в 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. 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.

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

9.3.2. Приготовление исходной градуировочной газовоздушной смеси с массовой концентрацией хладона 100 мг/дм^3

Хладон-31-10 отбирают из баллона, снабженного редуктором, через резиновую мембрану медицинским шприцем соответствующей вместимости.

В медицинский шприц отбирают 188 см^3 газообразного хладона-31-10, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-31-10 в подготовленную по п. 9.3.1 вакуумированную бутыль с номинальной вместимостью 20 дм^3, прокалывая иглой заглушку на пробке. Уравнивают давление воздуха внутри бутыли с внешним.

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

Газовоздушную смесь используют в день приготовления.

Массовую концентрацию хладона-31-10 в смесях C (мг/м^3) рассчитывают по формуле:

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

d = 10,6 – плотность газообразного хладона-31-10 при 15 °С и давлении 101,3 кПа, мг/см^3;

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

$V_б$ – 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 15; 30; 60; 120 и 150 см^3 газовоздушной смеси № 1, концентрации хладона-31-10 в бутылях составляют 1 500, 3 000, 6 000, 12 000, 15 000 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.

Таблица 1

Смеси для установления градуировочной характеристики при определении хладона-31-10

№ стандарта	Объем газовозд. смеси хладона-31-10 № 1, см^3	Объем воздуха, см^3	Содержание хладона-31-10 в хроматогр. объеме, мкг	Концентрация хладона-31-10 в хроматогр. объеме, мг/м^3
1	0,0	1 000,0	0,0	0,0
2	15,0	985,0	1,5	1 500,0
3	30,0	970,0	3,0	3 000,0
4	60,0	940,0	6,0	6 000,0
5	120,0	880,0	12,0	12 000,0
6	150,0	850,0	15,0	15 000,0

Градуировочные смеси сохраняются в течение 6 ч.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура колонки 120 °С;

температура детектора 200 °С;

температура испарителя 200 °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 2 мин 52 с;
объем вводимой пробы 1 $см^3$

9.5. Выполнение градуировки хроматографа

Градуировку проводят в день приготовления смеси. Для этого 1 $см^3$ полученной газовоздушной смеси и холостой пробы (табл. 1, стандарт 1) 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 шприцем. 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

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

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 градуировочного образца по формуле:

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

C_i – массовая концентрация хладона-31-10 в газовоздушной смеси, мг/$м^3$;

V – объем пробы, введенной в хроматограф, приведенный 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 по формуле (4).

Проверку градуировочных коэффициентов проводят при изменении условий анализа, после ремонта хроматографа, при отрицательных результатах контроля, но не реже одного раза в месяц.

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-31-10 воздух отбирают в медицинские шприцы со стеклянным штоком вместимостью 100 см^3, предварительно «промыв» путем десятикратного воздухообмена. По окончании отбора шприцы 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.

Шприцы с отобранной пробой выдерживают в лабораторном помещении не менее 30 мин, затем отбирают необходимый объем (1 см^3) пробы воздуха с помощью медицинского шприца и вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Ввод осуществляется 3 раза.

На полученных хроматограммах измеряют площади пиков хладона-31-10. 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-31-10 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-31-10 по результатам измерений;

V – обьем пробы, введенной в хроматограф, 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, контроля правильности построения и стабильности градуировочной характеристики хладона-31-10 в диапазоне концентраций 1 500—15 000 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, выполнении измерений и периодическом контроле градуировочных коэффициентов.

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

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 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:

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

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-31-10 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 30 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