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 гексафторэтана (хладона-116) в воздухе рабочей зоны

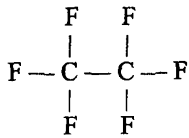
Методические указания МУК 4.1.1621—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона-116 в диапазоне концентраций 1 500 до 15 000 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: C_2F_6.

2.3. Молекулярная масса: 138,01.

2.4. Регистрационный номер CAS 76-16-4.

2.5. Физико-химические свойства.

Хладон-116 – бесцветный газ. Температура кипения – минус 78,2 °С, температура плавления – минус 100,07 °С. Критическое давление – 3,04 МПа, критическая плотность – 0,622 мг/см^3.

Показатель преломления – 1,206 (при –73,3 °С). Плотность – 6,16 мг/см^3 при 15 °С и давлении 101,3 кПа. Негорючий газ. При сопри-

gost.e-ecolog.ru

косновении с пламенем разлагается с образованием высокотоксичных продуктов

Слаборастворим в этаноле, диэтиловом эфире.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Хладон-116 является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием.

Класс опасности – четвертый.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) хладона-116 в воздухе рабочей зоны – 3 000 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений хладона-116 с относительной погрешностью, не превышающей ± 25 % при достоверной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовых концентраций хладона-116 выполняют газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб воздуха проводится без концентрирования.

Нижний предел измерения содержания хладона-116 в анализируемом объеме пробы 1,5 мкг.

Нижний предел измерения концентрации хладона-116 в воздухе 1 500 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, 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), с чувствительностью по пропану не менее 1,0 × 10^{-8} мг/см^3	
Колонка хроматографическая стальная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	
Аспирационное устройство, модель 822	ТУ 64-1-862—77

Программно-аппаратный комплекс «Мульти-Хром» для приема и обработки хроматографических пиков	
Шприц вместимостью 1, 25 и 100 $см^3$, предел допускаемой относительной погрешности действительного значения дозируемого объема ± 2,5 %	ТУ 2.833.106
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
Вата стеклянная обезжиренная, стекловолокно	ГОСТ 10727—74

5.2. Реактивы

Насадка Porapak Q (80—100 mesh)	
Хладон-116, газ в баллонах	ТУ 2412-006-3283-7395—00
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород	ГОСТ 3022—80
Воздух в баллонах с редукторами	ГОСТ 17433—80, 24484—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), утвержденные постановлением Госгортехнадзора России 18.04.95, № 20, ГОСТ 12.2.085. Запрещается открывать вентель 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 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-116, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку, стальную, механически заполненную насадкой Porapak Q, с применением вакуума, выполняют 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-116

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 ($V_{бут}$, $см^3$) в 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 № 1 с массовой концентрацией хладона-116 62 мг/дм^3

Отбирают из баллона, снабженного редуктором, через резиновую мембрану медицинским шприцем соответствующей вместимости 10 $см^3$ хладона-116, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-116 в отградуированную вакуумированную бутыль с номинальной вместимостью 1 $дм^3$.

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

9.3.3. Приготовление газовоздушной смеси № 2 с массовой концентрацией хладона-116 620 мг/дм^3

В медицинский шприц отбирают 100 $см^3$ газообразного хладона-116, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-116 в отградуированную и вакуумированную бутыль с номинальной вместимостью 1 $дм^3$. Полученную смесь выдерживают 15—20 мин, перемешивая при помощи помещенных в бутыль фторопластовых пластинок.

Массовую концентрацию хладона-116 в смесях C ($мг/м^3$) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{d \cdot V_{хл} \cdot P \cdot 1\,000}{V_{бут} \cdot 101{,}3}, \text{ где} \qquad (1)$$

d – плотность газообразного хладона-116 при 15 °С и давлении 101,3 кПа; $мг/см^3$;

$V_{хл.}$ – объем хладона-116, введенного в бутыль, $см^3$;

$V_{бут}$ – вместимость бутыли, $дм^3$;

P – атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа;
1 000 – коэффиент пересчета на $м^3$.
Газовоздушные смеси используют в день приготовления.

9 3 4 Приготовление градуировочных 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 или 2 и вводят в бутыль вместимостью 1 $дм^3$.

В вакуумированные бутыли вместимостью 1 $дм^3$ вводят 25, 50 и 100 $см^3$ газовоздушной смеси № 1, 20 и 25 $см^3$ газовоздушной смеси № 2, концентрации хладона-116 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-116

№ стандарта	Объем газовоздушной смеси хладона-116 № 1, $см^3$	Объем газовоздушной смеси хладона-116 № 2, $см^3$	Объем воздуха, $см^3$	Содержание хладона-116 в хроматографируемом объеме, мкг	Концентрация хладона-116 в хроматографируемом объеме, $мг/м^3$
1	25,0		975,0	1,5	1 500,0
2	50,0		950,0	3,0	3 000,0
3	100,0		900,0	6,0	6 000,0
4		20,0	980,0	12,0	12 000,0
5		25,0	975,0	15,0	15 000,0

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура колонки 20 °С;
температура детектора 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 4 мин,
объем вводимой пробы 1 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 концентрации хладона-116 воздух отбирают в газовые пипетки вместимостью 500 см^3, предварительно «промыв» путем 10-кратного 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 проведения анализов хроматограф выводят на режим, указанный в разделе 9 4 Отбирают 1,0 см^3 из газовой пипетки и вводят в хроматографическую колонку через испаритель На полученной хроматограмме измеряют площади пиков хладона-116 и по средним результатам из трех измерений по градуировочному графику находят содержание его в пробе (мкг)

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию хладона-116 C в пробе в мг/м^3 рассчитывают по формуле

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

a – масса хладона-116 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 $\Delta = 0{,}25\ C$.

13. Контроль погрешности методики

Значения характеристики погрешности, нормативы оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и точности результатов измерений хладона-116 в диапазоне концентраций 1 500—15 000 мг/м^3 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Погрешность КХЛ, Δ, хладона-116, % ($P = 0{,}95$)	Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа, %, d, мг/м^3 ($P = 0{,}95$)	Норматив контроля воспроизводимости, % ($P = 0{,}90$, $m = 2$)	Норматив контроля точности, % ($P = 0{,}95$)
25	15 (для $n = 5$ при градуировке) 12 (для $n = 3$ при измерении)	17	20

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 градуировке и контроле стабильности ГХ, $n = 3$ при выполнении измерений);

K_{cx} – норматив контроля. $K_{cx} = 15$ % при градуировке и контроле стабильности градуировочной характеристики, $K_{cx} = 12$ % при выполнении измерений.

13.2. Контроль правильности построения градуировочной характеристики

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

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

m_i^* – масса хладона-116 в *i*-й градуировочной смеси, соответствующая по ГХ среднеарифметическому значению площади пика (для пяти измерений), мкг;

m_i – масса хладона-116 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-116 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-116 в контрольной смеси, соответствующая по ГХ среднеарифметическому значению площадей пиков (из пяти измерений), мкг;

m_k – масса хладона-116 во вновь приготовленной контрольной смеси, мкг;

$K_{ст}$ – норматив контроля, $K_{ст}$ = 20 %.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 2 ч 40 мин.

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

gost.e-ecolog.ru