

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здраво-
охранения 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

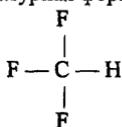
Методические указания
МУК 4.1.1639—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона-23 в диапазоне массовых концентраций 1 000 мг/м³ до 16 000 мг/м³.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: CHF₃.

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/см³ при 15 °С и давлении 101,3 кПа.

Хорошо растворим в этаноле, ацетоне, бензоле.

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/м³.

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/м³ при анализе 1 см³ 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/см³

Колонка хроматографическая стальная, длиной
2 м, внутренним диаметром 3 мм

ТУ 1.550-150

| | |
|---|-----------------|
| 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 kgf/cm²), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздуховодов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 kgf/cm²)», 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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$; атмосферное давление от 84 до 106 кПа; относительная влажность не более 80 % при температуре 25°C .

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 Roparal 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°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. 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/дм³

Отбирают из баллона, снабженного редуктором, через резиновую мембранные медицинским шприцем соответствующей вместимости 1,6 см³ хладона-23, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-23 в вакуумированную газовую стеклянную пипетку вместимостью 500 см³ 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/дм³

В медицинский шприц отбирают 16,0 см³ газообразного хладона-23, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-23 в вакуумированную пипетку с номинальной вместимостью 500 см³. Полученную смесь выдерживают 15—20 мин.

Массовую концентрацию хладона-23 в смесях C (мг/м³) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{d \cdot V_{xh} \cdot P \cdot 1000}{V_n \cdot 101,3}, \text{ где}$$

d = 3,12 — плотность газообразного хладона-23 при 15 °С и давлении 101,3 кПа, мг/см³;

V_{xh} — объем хладона-23, введенного в вакуумированную газовую пипетку, см³;

V_n — вместимость газовой пипетки, см³;

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 см³. 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 см³.

В газовые пипетки, вместимостью 100 см³, вводят 10 и 20 см³ газовоздушной смеси № 1 и 4; 8 и 16 см³ газовоздушной смеси № 2, концен-

МУК 4.1.1639—03

трации хладона-23 в газовой пипетке составляют 1 000, 2 000, 4 000, 8 000, 16 000 мг/м³, 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 газо-возд. смеси хладона-23 № 1, см ³ | Объем газо-возд. 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 °C;
- температура детектора 120 °C;
- температура испарителя 70 °C;
- скорость потока газа-носителя (азот) 30 см³/мин;
- скорость потока водорода 30 см³/мин;
- скорость потока воздуха 300 см³/мин;
- время удерживания 6,0 мин;
- объем вводимой пробы 1 см³;
- чувствительность прибора $1,0 \times 10^{-8}$ мг/см³.

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 см³, 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 см³ 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/м³ 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 м³;

V – объем пробы, введенной в хроматограф, приведенный к стандартным условиям, см³ (прилож. 1).

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений записывается в виде $(C \pm \Delta)$ мг/м³, $P = 0,95$, 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/м³ 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:

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

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

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

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_{np} – норматив контроля, $K_{np} = 17\%$.

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

$$\frac{|m_k^* - m_k|}{m_k} \cdot 100 \leq K_{cm}, \text{ где}$$

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_{cm} – норматив контроля, $K_{cm} = 18\%$.

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).