

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 1,1-дифтор-1,2,2-трихлорэтана (хладона-122) в воздухе рабочей зоны

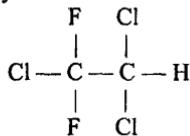
Методические указания МУК 4.1.1628—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона-122 в диапазоне массовых концентраций от 500 до 10 000 мг/м³.

2. Характеристика вещества

2.1 Структурная формула:



2.2 Эмпирическая формула: C₂HF₂Cl₃.

2.3 Молекулярная масса: 169,38.

2.4 Регистрационный номер CAS 354-21-2.

2.5 Физико-химические свойства.

Хладон-122 – бесцветная жидкость. Температура кипения 71,85 °С, температура плавления – минус 150,05 °С. Критическая температура 246,0 °С, температура стеклования – минус 175,25 °С. Плотность – 1,56 г/см³ при 20 °С. Показатель преломления – 1,3889 (при 25 °С).

Трудно горючая жидкость. Температура самовоспламенения – 653 °С.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Хладон-122 является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием.

Класс опасности – четвертый.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) хладона-122 в воздухе рабочей зоны – 3 000 мг/м³.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений хладона-122 с относительной погрешностью, не превышающей ± 14 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации хладона-122 выполняют газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб проводится без концентрирования.

Нижний предел измерения содержания хладона-122 в анализируемом объеме пробы – 0,5 мкг.

Нижний предел измерения концентрации хладона-122 в воздухе рабочей зоны – 500 мг/м³ при анализе 1 см³ воздуха.

Определению не мешают: фтордихлорметан (хладон-21), дифторметан (хладон-32).

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяются 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)

ТУ 1.550-150

Колонка хроматографическая стальная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм
Программно-аппаратный комплекс «МультиХром» для приема и обработки хроматографических пиков

Шприцы медицинские многоразовые цельно-стеклянные, вместимостью 1; 2; 5; 20; 100 см ³	ГОСТ 22967—90
Бутыль, вместимостью 20 дм ³	ГОСТ 14182—80
Бутыль, вместимостью 1 дм ³	ТУ 6-09-5472—90
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр ТЛ-31-А, предел измерений 0—100 °C	ГОСТ 28498—90
Стекловолокно	ГОСТ 10727—91
Цилиндры мерные, вместимостью 100 и 1 000 см ³	ГОСТ 1770—74Е

5.2 Реактивы, растворы

Хладон-122, жидкость, содержание основного вещества 98,6 %	ТУ 301-02-137—90
Насадка Rogapak 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/cm²), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздуховодов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 kgf/cm²)», 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 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 в лабораторных помещениях, согласно ГОСТ 15.150—69, соблюдаются следующие условия: температура воздуха $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$, атмосферное давление от 84 до 106 кПа, относительная влажность не более 80 % при температуре $25 ^\circ\text{C}$.

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-122, 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 $180 ^\circ\text{C}$ 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 газовоздушной смеси хладона-122

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 $15 \times 15 \times 3$ 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 газовоздушной смеси № 1 с массовой концентрацией хладона-122 100 мг/дм³

Для проведения градуировки хроматографа готовят серию газовоздушных смесей хладона-122 (не менее трех: в начале, середине и конце диапазона измерений) в вакуумированных бутылях.

Отбирают шприцем соответствующей вместимости 1,3 см³ хладона-122. Быстро вводят в вакуумированную бутыль вместимостью 20 дм³, прокалывают иглой заглушку на пробке. Уравнивают давление воздуха внутри бутыли с внешним.

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

Газовоздушную смесь используют в день приготовления.

Массовую концентрацию хладона-122 в исходных смесях C (мг/м³) при условиях, поддерживаемых в лабораторном помещении, в котором проводится градуировка, рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{d \cdot V_{хл} \cdot P \cdot 10^9}{V_b \cdot 101,3}, \text{ где} \quad (1)$$

d = 1,56 — плотность хладона-122 при 20 °С и давлении 101,3 г/см³;

$V_{хл}$ — объем хладона-122, введенного в бутыль, см³;

V_b — вместимость бутыли, см³;

P — атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа;

10^9 — коэффициент пересчета на мг/м³.

Исходные газовые смеси используют в день приготовления.

9.3.3. Приготовление градуировочных газовоздушных смесей

Образцы для градуировки готовят в вакуумированных бутылях вместимостью 1 дм³. 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 дм³.

Шкала строится по пяти концентрациям.

В вакуумированные бутыли вместимостью 1 дм³ вводят 5; 15; 30; 60 и 100 см³ газовоздушной смеси № 1, концентрации хладона-122 в бутылях составляют 500, 1 500, 3 000, 6 000, 10 000 мг/м³.

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-122

№ стандарта	Объем газовозд. смеси хладона-122 № 1, см ³	Объем воздуха, см ³	Содержание хладона-122 в хроматогр. объеме, мкг	Концентрация хладона-122 в хроматогр. объеме, мг/м ³
1	0,0	1 000	0,0	0,0
2	5,0	995,0	0,5	500,0
3	15,0	985,0	1,5	1 500,0
4	30,0	970,0	3,0	3 000,0
5	60,0	940,0	6,0	6 000,0
6	100,0	900,0	10,0	10 000,0

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура колонки 180 °C;

температура детектора 200 °C;

температура испарителя 200 °C;

скорость потока газа-носителя (азот) 30 см³/мин;

скорость потока водорода 30 см³/мин;

скорость потока воздуха $300 \text{ см}^3/\text{мин}$;
время удерживания $12,0 \text{ мин}$;
объем вводимой пробы 1 см^3 ;
чувствительность прибора $1,0 \times 10^8 \text{ мг}/\text{см}^3$.

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 массовой концентрации хладона-122 воздух отбирают в шприцы (вместимостью 100 см^3), предварительно «промыв» путем десятикратного воздухообмена. По окончании отбора шприц закрывают стеклянной заглушкой.

Проба сохраняется 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 $1,0 \text{ см}^3$ из шприца и вводят в хроматографическую колонку через испаритель. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков хладона-122 и по средним результатам из трех измерений по градуировочному графику находят содержание его в пробе (мкг).

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию хладона-122 ($C, \text{ мг}/\text{м}^3$) в воздухе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{V} \cdot 1000, \text{ где} \quad (2)$$

a — масса хладона-122 в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочному графику, мкг;

1000 — коэффициент пересчета на м^3 ;

V — объем пробы, введенной в хроматограф, приведенной к стандартным условиям, см^3 (прилож. 1).

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений записывается в виде $(C \pm \Delta) \text{ мг}/\text{м}^3, P = 0,95$, где Δ — характеристика погрешности, значение $\Delta = 0,14 C$.

13. Контроль погрешности методик

Значения характеристики погрешности, нормативы контроля сходимости, контроля погрешности построения и стабильности градуировочной характеристики хладона-122 в диапазоне концентраций 500—10 000 мг/м³ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Погрешность КХА, $\Delta, \%$ ($P = 0,95$)	Норматив контроля сходимости выходных сиг- налов хроматографа, % ($P = 0,95$)	Норматив контро- ля погрешности построения градуировочной характеристики, %	Норматив кон- троля стабиль- ности градуиро- вочной харак- теристики, %
14	15 (для $n = 5$ при градуировке) 13 (для $n = 3$ при измерении)	9	10

13.1. Контроль сходимости выходного сигнала хроматографа

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

Расчет ведется по формуле:

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

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 параллельных вводах.

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

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:

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

МУК 4.1.1628—03

m_i^* – масса хладона-122 в i -й градуировочной смеси, соответствующая по ГХ среднеарифметическому значению площади пика (для пяти измерений), мкг;

m_i – масса хладона-122 в i -й градуировочной смеси;

K_{np} – норматив контроля, $K_{np} = 9\%$.

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-122 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-122 в контрольной смеси, соответствующая по ГХ среднеарифметическому значению площадей пиков (из пяти измерений), мкг;

m_k – масса хладона-122 во вновь приготовленной контрольной смеси, мкг;

K_{cm} – норматив контроля, $K_{cm} = 10\%$.

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 3 ч.

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