

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 гексафторэтана (хладона-116)  
в воздухе рабочей зоны**

**Методические указания  
МУК 4.1.1621—03**

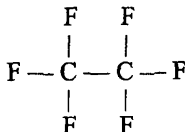
---

**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<sup>3</sup>.

**2. Характеристика вещества**

**2.1. Структурная формула**



2.2. Эмпирическая формула: C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>.

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<sup>3</sup>.

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

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<sup>3</sup>.

### **3. Погрешность измерений**

Методика обеспечивает выполнение измерений хладона-116 с относительной погрешностью, не превышающей  $\pm 25\%$  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<sup>3</sup> при анализе 1 см<sup>3</sup> 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  $1,0 \times 10^{-8}$  мг/см<sup>3</sup>  
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<sup>3</sup>, предел допускаемой относительной погрешности действительного значения дозируемого объема ± 2,5 %

Газовая пипетка, вместимостью 500 см<sup>3</sup>

Барометр-анероид М-67

Термометр ТЛ-31-А

Бутыль, вместимостью 1 дм<sup>3</sup>

Вата стеклянная обезжиренная, стекловолокно

ТУ 2.833.106

ГОСТ 8503—57

ТУ 2504-1797—75

ГОСТ 28498—87

ТУ 6-09-5472—90

ГОСТ 10727—74

## 5.2. Реактивы

Насадка Porapak Q (80—100 mesh)

Хладон-116, газ в баллонах

Азот газообразный

Водород

Воздух в баллонах с редукторами

ТУ 2412-006-3283-7395—00

ГОСТ 9293—74

ГОСТ 3022—80

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 кгф/см<sup>2</sup>) необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 кгф/см<sup>2</sup>)», 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 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  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ , 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 газовой смеси 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  $180^\circ\text{C}$  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 газовой смеси хладона-116**

#### **9.3.1. Градуировка и подготовка бутылей**

Бутыли, применяемые для приготовления образцов для градуировки, с номинальной вместимостью  $1\text{ дм}^3$  нумеруют, принимая меры для

сохранения номеров на время их использования. В бутылку помещают 15—20 пластинок из фторопласта размером  $15 \times 15 \times 3$  мм, заполняют дистиллированной водой до верхнего края горловины и закрывают резиновой пробкой, вытесняя излишки воды. Вместимость бутылки ( $V_{\text{бут}}$ , см<sup>3</sup>) принимают равной объему находящейся в ней воды. Объем воды определяют с помощью мерного цилиндра. Определение объема проводят с погрешностью не более 2 %. Подготовленную бутылку сушат, закрывают тубусом с притиром. Перед приготовлением градуировочных смесей бутылку предварительно тренируют, т. е. 3—5 раз готовят в ней газозоодушную смесь с наименьшей концентрацией. Таким образом достигается уменьшение влияния сорбционных эффектов на внутренней поверхности бутылки.

Градуировке подвергают все бутылки, применяемые для приготовления образцов для градуировки. Результаты градуировки заносят в рабочий журнал.

### 9.3.2. Приготовление газозоодушной смеси № 1 с массовой концентрацией хладона-116 62 мг/дм<sup>3</sup>

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

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

### 9.3.3. Приготовление газозоодушной смеси № 2 с массовой концентрацией хладона-116 620 мг/дм<sup>3</sup>

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

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

$$C = \frac{d \cdot V_{\text{хл}} \cdot P \cdot 1000}{V_{\text{бут}} \cdot 101,3}, \text{ где} \quad (1)$$

$d$  — плотность газообразного хладона-116 при 15 °С и давлении 101,3 кПа; мг/см<sup>3</sup>;

$V_{\text{хл}}$  — объем хладона-116, введенного в бутылку, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{бут}}$  — вместимость бутылки, дм<sup>3</sup>;

$P$  – атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа;  
1 000 – коэффициент пересчета на  $\text{м}^3$ .

Газовоздушные смеси используют в день приготовления.

#### 9.3.4 Приготовление градуировочных газовоздушных смесей

Газовоздушные смеси готовят в вакуумированных бутылках с номинальной вместимостью 1  $\text{дм}^3$ . 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 бутылку вместимостью 1  $\text{дм}^3$ .

В вакуумированные бутылки вместимостью 1  $\text{дм}^3$  вводят 25, 50 и 100  $\text{см}^3$  газовоздушной смеси № 1, 20 и 25  $\text{см}^3$  газовоздушной смеси № 2, концентрации хладона-116 в бутылках составляют 1 500, 3 000, 6 000, 12 000, 15 000  $\text{мг/м}^3$ .

#### 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, $\text{см}^3$	Объем газовоздушной смеси хладона-116 № 2, $\text{см}^3$	Объем воздуха, $\text{см}^3$	Содержание хладона-116 в хроматографируемом объеме, $\text{мкг}$	Концентрация хладона-116 в хроматографируемом объеме, $\text{мг/м}^3$
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  $\text{см}^3/\text{мин}$ ;

скорость потока водорода 30 см<sup>3</sup>/мин,  
 скорость потока воздуха 300 см<sup>3</sup>/мин,  
 время удерживания 4 мин,  
 объем вводимой пробы 1 см<sup>3</sup>

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 хлорона-116 воздух отбирают в газозовые пипетки вместимостью 500 см<sup>3</sup>, предварительно «промыв» путем 10-кратного воздухообмена со скоростью 2 дм<sup>3</sup>/мин. По окончании отбора концы пипетки закрывают стеклянными залушками. 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<sup>3</sup> из газовой пипетки и вводят в хроматографическую колонку через испаритель. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков хлорона-116 и по средним результатам из трех измерений по градуировочному графику находят содержание его в пробе (мкг).

## 11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию хлорона-116  $C$  в пробе в мг/м<sup>3</sup> рассчитывают по формуле

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

$a$  — масса хлорона-116 в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочному графику, мкг,

1000 — коэффициент пересчета на м<sup>3</sup>,

$V$  — объем пробы, введенной в хроматограф, приведенный к стандартным условиям, см<sup>3</sup> (прилож. 1)

## 12. Оформление результатов измерений

Результат измерений записывается в виде  $(C \pm \Delta)$  мг/м<sup>3</sup>,  $P = 0,95$ , где  $\Delta$  – характеристика погрешности, значение  $\Delta = 0,25$  С.

## 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<sup>3</sup> приведены в табл. 2.

Таблица 2

Погрешность КХЛ, $\Delta$ , хладона-116, % ( $P = 0,95$ )	Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа, %, $d$ , мг/м <sup>3</sup> ( $P = 0,95$ )	Норматив контроля воспроизводи- мости, % ( $P = 0,90, m = 2$ )	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:

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

$S_{\max}$  – 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.  $K_{cx} = 15$  % 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

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

$m_i^*$  – 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;

$K_{np}$  – 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-116 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-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;

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

## **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).