

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 пентафторйодэтана (хладона-R11511)
в воздухе рабочей зоны**

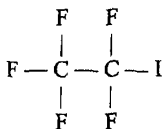
**Методические указания
МУК 4.1.1634—03**

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона-R11511 в диапазоне массовых концентраций от 50 мг/м³ до 1 000 мг/м³.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: C₂F₅I.

2.3. Молекулярная масса: 245,918.

2.4. Регистрационный номер CAS.

2.5. Физико-химические свойства.

Хладон-R11511 – бесцветный газ. Температура кипения 12,5 °С, температура плавления минус 117,0 °С. Плотность – 11,0 мг/см³. Мало-растворим в воде. Смешивается с безводным этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, ацетоном и многими органическими растворителями.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Хладон-R11511 является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) хладона-R11511 в воздухе рабочей зоны – 100 мг/м³.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений хладона-R11511 с относительной погрешностью, не превышающей $\pm 20\%$, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации хладона-R 11511 выполняют газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Отбор проб воздуха проводится без концентрирования в газодымуловую пипетку.

Нижний предел измерения содержания хладона-R11511 в анализируемом объеме пробы – 0,25 мкг.

Нижний предел измерения концентрации хладона-R11511 в воздухе рабочей зоны – 50 мг/м³ при анализе 5 см³ воздуха.

Определению не мешают: гексафторэтан (хладон-116); декафторбутан (хладон-31-10).

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)	ТУ 1.550-150
Колонка хроматографическая стальная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	
Аспирационное устройство, модель 822	ТУ 64-1-862—77
Программно-аппаратный комплекс «МультиХром» для приема и обработки хроматографических пиков	
Шприцы медицинские вместимостью 1; 2; 5; 10; 20 и 50 см ³	ГОСТ 22967—90
Газовая пипетка, вместимостью 500 см ³	ГОСТ 8503—57

МУК 4.1.1634—03

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
Мерные цилиндры, вместимостью 100 см ³	ГОСТ 1770—74Е
Вата стеклянная обезжиренная, стекловолокно	ГОСТ 10727—74

5.2. Реактивы

Насадка Рогарак Q (80—100 mesh) для хроматографии (фирма W.A., США)	
Хладон-R11511, газ в баллонах, содержание основного вещества не менее 98 %	ТУ 2412-145-05-807960—02
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород	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 кгf/cm²), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздухопроводов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 кгf/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

ки работы в химической лаборатории, с сосудами под давлением, токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами и на хроматографе.

8. Условия измерений

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.

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографа и хроматографической колонки, приготовление газоздушных смесей хладона-R11511, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую стальную колонку механически заполняют насадкой Рогарак 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 °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 газоздушных смесей хладона-R11511

9.3.1. Градуировка и подготовка бутылей

Бутыли, применяемые для приготовления образцов для градуировки, с номинальной вместимостью 1 дм³, нумеруют, принимая меры для сохранения номеров на время их использования. В бутылку 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 бутылки ($V_{\text{бут.}}$, дм³) 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 бутыль предварительно тренируют, т. е. 3—5 раз готовят в ней газоздушную 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 газоздушной смеси с массовой концентрацией хладона-R11511 50 мг/дм³

Отбирают из баллона, снабженного редуктором, через резиновую мембрану медицинским шприцем соответствующей вместимости 4,6 см³ газообразного хладона-R11511, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-R11511 в отградуированную, вакуумированную бутыль с номинальной вместимостью 1 дм³ и уравнивают давление воздуха внутри бутыли с внешним.

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

Газоздушную смесь используют в день приготовления.

Массовую концентрацию хладона-R11511 в смесях (C , мг/м³) рассчитывают по формуле:

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

d — 11,0 мг/см³, плотность газообразного хладона-R11511 при 15 °С и давлении 101,3 кПа;

$V_{хл}$ — объем хладона-R11511, введенного в бутыль, см³;

$V_{бут}$ — вместимость бутыли, см³;

P — атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа;

10^6 — коэффициент пересчета на мг/м³.

9.3.3. Приготовление газоздушных смесей

Газоздушные смеси готовят в вакуумированных бутылках с номинальной 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 газоздушной смеси № 1 и вводят в бутыль вместимостью 1 дм³.

В вакуумированные бутыли вместимостью 1 дм³ вводят 1; 2; 5; 10 и 20 см³ газоздушной смеси № 1, концентрации хладона-R11511 в бутылках составляют 50, 100, 250, 500, 1 000 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. Газовоздушные смеси используют в день приготовления.

Таблица 1

Смеси для установления градуировочной характеристики при определении хладона-R11511

№ стандарта	Объем газовозд. смеси хладона-R11511 № 1, см ³	Объем воздуха, см ³	Содержание хладона-R11511 в хроматогр. объеме, мкг	Концентрация хладона-R11511 в хроматогр. объеме, мг/м ³
1	0,0	1 000,0	0,0	0,0
2	1,0	999,0	0,25	50,0
3	2,0	998,0	0,5	100,0
4	5,0	995,0	1,25	250,0
5	10,0	990,0	2,5	500,0
6	20,0	980,0	5,0	1 000,0

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

- температура колонки 150 °С;
- температура детектора 200 °С;
- температура испарителя 180 °С;
- 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 5 см³;
- чувствительность прибора $1,0 \times 10^{-8}$ мг/см³.

9.5. Выполнение градуировки хроматографа

Градуировку проводят в день приготовления смеси. Для этого 5 см³ полученной газовоздушной смеси и холостой пробы 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 шпри-

цем. Каждый образец для градуировки хроматографируют не менее 5 раз ($j = 1—5$). Определяют площади пиков S_j . Вычисляют среднее значение площади пика \bar{S}_i для каждой градуировочной смеси по формуле:

$$\bar{S}_i = \frac{\sum_{j=1}^n S_j}{n}, \text{ где} \quad (2)$$

S_j — 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 ОГ (образец градуировочный) по формуле:

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

C_i — массовая концентрация хладона-R11511 в газовой смеси, мг/м³;

V — объем пробы, введенной в хроматограф, приведенной к стандартным условиям, см³;

\bar{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:

$$K = \frac{\sum K_i}{m}, \text{ где} \quad (4)$$

m — количество приготовленных градуировочных смесей в диапазоне измерения.

Периодический контроль погрешности установления градуировочных коэффициентов проводят в соответствии с формулой.

Процедуру градуировки проводят при постановке методики на хроматограф, после ремонта хроматографа, при отрицательных результатах контроля.

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-R11511 воздух отбирают в газовые пипетки вместимостью 500 см³, предварительно

«промыв» путем десятикратного воздухообмена со скоростью 2 дм³/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 выполнения измерений хроматограф выводят на режим, указанный в п. 9.4.

Пипетки с отобранной пробой выдерживают в лабораторном помещении не менее 30 мин, затем отбирают необходимый объем (5 см³) пробы воздуха с помощью медицинского шприца и вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Ввод осуществляется 3 раза.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков хладона-R11511. Вычисляют среднее значение и проверяют сходимость сигнала по п. 13.1.

11. Вычисление результатов измерений

По рассчитанной средней площади пиков и установленному ранее градуировочному коэффициенту определяют массовую концентрацию хладона-R11511 (C , мг/м³) по формуле:

$$C = \frac{K \cdot S_{cp}}{V}, \text{ где} \quad (5)$$

K – градуировочный коэффициент;

S_{cp} – среднее значение площади пика хладона-R11511 по результатам измерений;

V – объем пробы, введенной в хроматограф и приведенной к стандартным условиям.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений записывается в виде $(C \pm \Delta)$ мг/м³, $P = 0,95$, где Δ – характеристика погрешности, значение $\Delta = 0,20 C$.

13. Контроль погрешности методики

Значения характеристики погрешности, нормативы контроля сходимости выходных сигналов хроматографа, правильности построения и стабильности градуировочной характеристики хладона-R11511 в диапазоне концентраций 50—1 000 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 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, при выполнении измерений и при периодическом контроле градуировочных коэффициентов.

$$\frac{S_{\max} - S_{\min}}{S} \cdot 100 \leq d, \text{ где} \quad (6)$$

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:

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

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 газовой смеси, приготовленной в соответствии с п. 9.4. Используют две газовоздушные смеси, в которых массовые концентрации хладона-R11511 находятся в начале и конце рабочего диапазона измерений.

Результаты контроля считают положительными при выполнении условия:

$$\frac{K_g - K}{K} \cdot 100 \leq 10 \%, \text{ где} \quad (8)$$

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 40 мин.

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