

## 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**

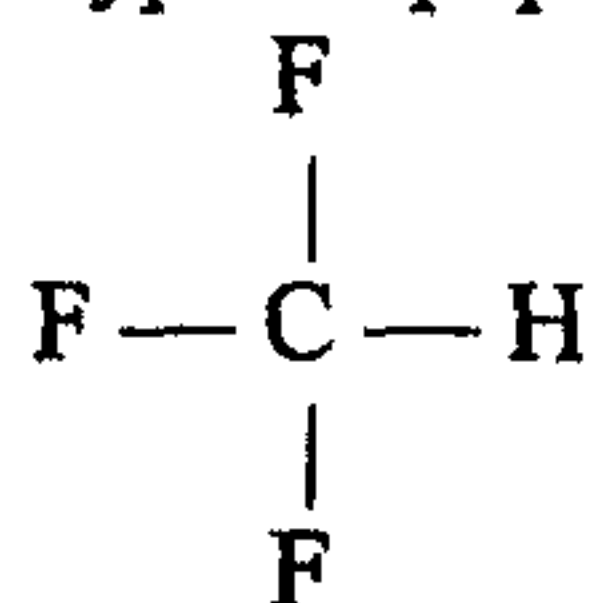
**Методические указания  
МУК 4.1.1639—03**

**1. Область применения**

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание хладона-23 в диапазоне массовых концентраций 1 000 мг/м<sup>3</sup> до 16 000 мг/м<sup>3</sup>.

**2. Характеристика вещества**

## 2.1. Структурная формула

2.2. Эмпирическая формула: CHF<sub>3</sub>.

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/см<sup>3</sup> 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/м<sup>3</sup>.

### 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/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

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/см<sup>3</sup>  
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 <sup>3</sup>                              | ГОСТ 22967—90   |
| Газовые пипетки, вместимостью 100; 500 см <sup>3</sup>                                      | 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/cm<sup>2</sup>), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздуховодов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 kgf/cm<sup>2</sup>)», 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  $(20 \pm 5)$  °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 газоздушных смесей хладона-23, 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 °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-23

#### 9.3.1. Приготовление исходной градуировочной газоздушной смеси № 1 с массовой концентрацией хладона-23 10 мг/дм<sup>3</sup>

Отбирают из баллона, снабженного редуктором, через резиновую мембрану медицинским шприцем соответствующей вместимости 1,6 см<sup>3</sup> хладона-23, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-23 в вакуумированную газовую стеклянную пипетку вместимостью 500 см<sup>3</sup> через резиновую трубку. Затем смесь разбавляют чистым воздухом.

Полученную смесь выдерживают 15—20 мин.

#### 9.3.2. Приготовление газоздушной смеси № 2 с массовой концентрацией хладона-23 100 мг/дм<sup>3</sup>

В медицинский шприц отбирают 16,0 см<sup>3</sup> газообразного хладона-23, приведенного к стандартным условиям. Быстро вводят хладон-23 в вакуумированную пипетку с номинальной вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Полученную смесь выдерживают 15—20 мин.

Массовую концентрацию хладона-23 в смесях  $C$  (мг/м<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

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

$d = 3,12$  – плотность газообразного хладона-23 при 15 °С и давлении 101,3 кПа, мг/см<sup>3</sup>;

$V_{хл}$  – объем хладона-23, введенного в вакуумированную газовую пипетку, см<sup>3</sup>;

$V_n$  – вместимость газовой пипетки, см<sup>3</sup>;

$P$  – атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа.

Газоздушные смеси используют в день приготовления.

#### 9.3.3 Приготовление градуировочных газоздушных смесей

Газоздушные смеси готовят в газовых пипетках вместимостью 100 см<sup>3</sup>. 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 газоздушной смеси № 1 или 2 и вводят в вакуумированные газовые стеклянные пипетки вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

В газовые пипетки, вместимостью 100 см<sup>3</sup>, вводят 10 и 20 см<sup>3</sup> газоздушной смеси № 1 и 4; 8 и 16 см<sup>3</sup> газоздушной смеси № 2, концен-

трации хладона-23 в газовой пипетке составляют 1 000, 2 000, 4 000, 8 000, 16 000 мг/м<sup>3</sup>, 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 газ-возд. смеси хладона-23 № 1, см <sup>3</sup> | Объем газ-возд. смеси хладона-23 № 2, см <sup>3</sup> | Объем воздуха, см <sup>3</sup> | Содержание хладона-23 в хроматогр. объеме, мкг | Концентрация хладона-23 в хроматогр. объеме, мг/м <sup>3</sup> |
|-------------|---|---|--------------------------------|--|--|
| 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 °С;
- температура детектора 120 °С;
- температура испарителя 70 °С;
- скорость потока газа-носителя (азот) 30 см<sup>3</sup>/мин;
- скорость потока водорода 30 см<sup>3</sup>/мин;
- скорость потока воздуха 300 см<sup>3</sup>/мин;
- время удерживания 6,0 мин;
- объем вводимой пробы 1 см<sup>3</sup>;
- чувствительность прибора  $1,0 \times 10^{-8}$  мг/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 массовой концентрации хладона-23 воздух отбирают в шприцы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup> 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/м<sup>3</sup> 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 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  $\Delta = 0,16 C$ .

## 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/м<sup>3</sup> 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)<br>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:

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

$S_{\max}$  – максимальная площадь хроматографического пика, ед. счета;  
 $S_{\min}$  – минимальная площадь хроматографического пика, ед. счета;  
 $S_{\text{ср}}$  – 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);  
 $K_{\text{сх}}$  – норматив контроля ( $K_{\text{сх}} = 11\%$  при градуировке и контроле стабильности градуировочной характеристики,  $K_{\text{сх}} = 10\%$  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

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



$m_i^*$  – 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).