

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

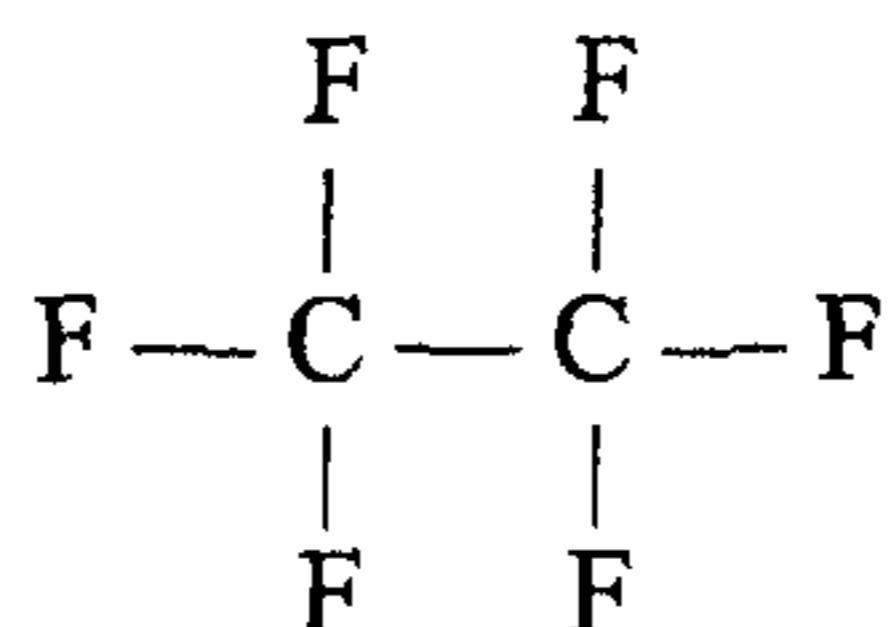
#### Методические указания МУК 4.1.1621—03

#### 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 ± 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

## МУК 4.1.1621—03

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 Rorapak 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 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), 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 газовоздушных смесей хладона-116, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### 9.1. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку, стальную, механически заполненную насадкой RogaPak 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 газовоздушных смесей 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 бутыль 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 бутыли ( $V_{бут}$ , см $^3$ ) в 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, закрывают тубусом с притиром. 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.

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

#### *9.3.2. Приготовление газовоздушной смеси № 1 с массовой концентрацией хладона-116 62 мг/дм $^3$*

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

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

#### *9.3.3. Приготовление газовоздушной смеси № 2 с массовой концентрацией хладона-116 620 мг/дм $^3$*

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

Массовую концентрацию хладона-116 в смесях  $C$  (мг/дм $^3$ ) рассчитывают по формуле:

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

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

$V_{хл}$  — объем хладона-116, введенного в бутыль, см $^3$ ;

$V_{бут}$  — вместимость бутыли, дм $^3$ ;

$P$  – 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 бутылях с名义ной 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 бутыль вместимостью  $1\ \text{дм}^3$ .

В вакуумированные бутыли 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 бутылях составляют  $1\ 500$ ,  $3\ 000$ ,  $6\ 000$ ,  $12\ 000$ ,  $15\ 000\ \text{мг}/\text{м}^3$ .

### 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, мкг	Концентрация хладона-116 в хроматографируемом объеме, $\text{мг}/\text{м}^3$
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  $20\ ^\circ\text{C}$ ;
- температура детектора  $200\ ^\circ\text{C}$ ,
- скорость потока газа-носителя (азот)  $30\ \text{см}^3/\text{мин}$ ;

## МУК 41 1621—03

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 хладона-116 воздух отбирают в газовые 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 хладона-116 и по средним результатам из трех измерений по градуировочному графику находят содержание его в пробе (мкг).

## 11. Вычисление результатов измерений

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

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

$a$  – масса хладона-116 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  $(C \pm \Delta) \text{ мг}/\text{м}^3$ ,  $P = 0,95$ , где  $\Delta$  – характеристика погрешности, значение  $\Delta = 0,25 C$ .

## 13. Контроль погрешности методики

Значения характеристики погрешности, нормативы оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и точности результатов измерений хладона-116 в диапазоне концентраций  $1\ 500\text{--}15\ 000 \text{ мг}/\text{м}^3$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

Погрешность КХЛ, $\Delta$ , хладона-116, % ( $P = 0,95$ )	Норматив контроля сходимости выходных сигналов хроматографа, %, $d, \text{ мг}/\text{м}^3$ ( $P = 0,95$ )	Норматив контроля воспроизведи- 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).