УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения 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

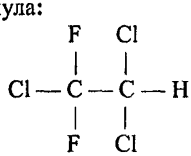
## Методические указания МУК 4.1.1628—03

## 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/м$^3$.

## 2. Характеристика вещества

2.1 Структурная формула:



2.2 Эмпирическая формула: $C_2HF_2Cl_3$.

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/см$^3$ 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 000мг/м$^3$.

## 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/м$^3$ при анализе 1 см$^3$ 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 цельностеклянные, 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 °С | 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 Porapak 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. Трсбования 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 $kgf/см^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздуховодов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 $kgf/см^2$)», 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 ± 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 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 °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 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 × 15 × 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/дм$^3$*

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 см$^3$ хладона-122. Быстро вводят в вакуумированную бутыль вместимостью 20 дм$^3$, прокалывают иглой заглушку на пробке. Уравнивают давление воздуха внутри бутыли с внешним.

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

Газовоздушную смесь используют в день приготовления.

Массовую концентрацию хладона-122 в исходных смесях $C$ (мг/м$^3$) при условиях, поддерживаемых в лабораторном помещении, в котором проводится градуировка, рассчитывают по формуле:

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

$d$ = 1,56 – плотность хладона-122 при 20 °С и давлении 101,3 г/см$^3$;

$V_{хл.}$ – объем хладона-122, введенного в бутыль, см$^3$;

$V_{б.}$ – вместимость бутыли, см$^3$;

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

$10^9$ – коэффициент пересчета на мг/м$^3$.

Исходные газовые смеси используют в день приготовления.

*9.3.3. Приготовление градуировочных газовоздушных смесей*

Образцы для градуировки готовят в вакуумированных бутылях вместимостью 1 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 и вводят в бутыль вместимостью 1 дм$^3$.

Шкала строится по пяти концентрациям.

В вакуумированные бутыли вместимостью 1 дм$^3$ вводят 5; 15; 30; 60 и 100 см$^3$ газовоздушной смеси № 1, концентрации хладона-122 в бутылях составляют 500, 1 500, 3 000, 6 000, 10 000 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-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 °С;

температура детектора 200 °С;

температура испарителя 200 °С;

скорость потока газа-носителя (азот) 30 см$^3$/мин;

скорость потока водорода 30 см$^3$/мин;

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

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 $см^3$ 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 ($C$, мг/$м^3$) в воздухе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{V} \cdot 1\,000, \text{ где} \qquad (2)$$

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

1 000 – 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 $(C \pm \Delta)$ мг/$м^3$, $P = 0,95$, где $\Delta$ – 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/м$^3$ 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,% |
|---|---|---|---|
| 14 | 15 (для $n$ = 5 при градуировке)<br>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:

$$\frac{S_{max} - S_{min}}{S_{ср}} \cdot 100 \le d \text{, где}$$

$S_{max}$ – максимальная площадь хроматографического пика, ед. счета;

$S_{min}$ – минимальная площадь хроматографического пика, ед. счета;

$S_{ср}$ – 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:

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

$m_i^*$ – 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;

$K_{пр}$ – норматив контроля, $K_{пр}$ = 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

$$\frac{\left|m_k^* - m_k\right|}{m_k} \cdot 100 \le K_{ст}, \text{ где}$$

$m_k^*$ – 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;

$K_{ст}$ – норматив контроля, $K_{ст}$ = 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).