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 (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в воздухе рабочей зоны

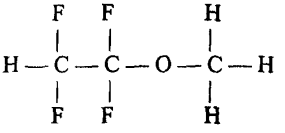
## Методические указания МУК 4.1.1637—03

## 1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в диапазоне массовых концентраций от 100 до 1 600 мг/м$^3$.

## 2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: $C_3H_4F_4O$.

2.3. Молекулярная масса: 132,06.

2.4. Регистрационный номер CAS 425-88-7.

2.5. Физико-химические свойства.

(1,1,2,2-Тетрафторэтокси)метан – бесцветная жидкость. Температура кипения – 33—35 °С. Плотность – 1 300 мг/см$^3$.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

(1,1,2,2-Тетрафторэтокси)метан является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием.



gost.e-ecolog.ru

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в воздухе рабочей зоны – 200 мг/м$^3$.

## 3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана с относительной погрешностью не превышающей ± 20 % при доверительной вероятности 0,95.

## 4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в воздухе рабочей зоны выполняют газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб воздуха проводится без концентрирования в газовые пипетки.

Нижний предел измерения содержания (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в анализируемом объеме пробы – 0,5 мкг.

Нижний предел измерения концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в воздухе рабочей зоны – 100 мг/м$^3$ при анализе 5 см$^3$ 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) | |
| 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 | |
| Шприцы медицинские вместимостью 5; 10; 50 см$^3$, предел допускаемой относительной погрешности действительного значения дозируемого объема ± 2,5 % | ГОСТ 22967—90 |
| Газовая пипетка вместимостью 0,5 дм$^3$ | ГОСТ 8503—57 |
| Барометр-анероид М-67 | ТУ 2504-1797—75 |

| | |
|---|---|
| Цилиндры, вместимостью 100 и 2 000 $см^3$ | ГОСТ 1770—74Е |
| Шприц 1001 LTN фирмы Hamilton, вместимостью 1 $см^3$, каталожный номер 13 270, фирма Chrompak | |
| Термометр ТЛ-31-А, предел измерений 0—100 °С | ГОСТ 28498—87 |
| Бутыль, вместимостью 1 $дм^3$ | ТУ 6-09-5472—90 |
| Вата стеклянная обезжиренная, стекловолокно | ГОСТ 10727—74 |
| Бутыль, вместимостью 20 $дм^3$ | ГОСТ 14182—80 |

### *5.2. Реактивы*

| | |
|---|---|
| Насадка Porapak Q (80-100 mesh) для хроматографии (фирма W.A, США) | |
| (1,1,2,2-Тетрафторэтокси)метан, содержание основного вещества не менее 98 % | ТУ 2434-146-05-807960—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—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 $кгс/см^2$), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздуховодов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 $кгс/см^2$)» 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

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 газовоздушных смесей (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### *9.1. Подготовка хроматографической колонки*

Хроматографическую колонку стальную 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 газовоздушных смесей (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана*

#### *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 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 бутыли

($V_{бут}$, 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, 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 с массовой концентрацией 50 мг/дм$^3$ (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана*

Отбирают шприцем 0,78 см$^3$ (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана (шприц 1001 LTN фирмы Hamilton), вводят в отградуированную, вакуумированную бутыль с номинальной вместимостью 20 дм$^3$, прокалывая 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 (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в смесях ($C$, мг/м$^3$) рассчитывают по формуле:

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

$d$ – 1 300 мг/см$^3$, плотность (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана при 15 °С и давлении 101,3 кПа;

$V_{эф.}$ – объем (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана, введенного в бутыль, см$^3$;

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

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

$10^6$ – коэффициент пересчета на мг/м$^3$.

Газовоздушные смеси используют в день приготовления.

*9.3.3. Приготовление газовоздушных смесей*

Газовоздушные смеси готовят в вакуумированных бутылях с номинальной 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$^3$.

В вакуумированные бутыли вместимостью 1 дм$^3$ вводят 2; 4; 8; 16 и 32 см$^3$ газовоздушной смеси № 1, концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в бутылях составляют 100, 200, 400, 800, 1 600 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 (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана**

| № стандарта | Объем газовозд. смеси (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана, см$^3$ | Объем воздуха, см$^3$ | Содержание в хроматогр. объеме, мкг | Концентрация (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в хроматогр. объеме, мг/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,0 | 1 000,0 | 0,0 | 0,0 |
| 1 | 2,0 | 998,0 | 0,5 | 100,0 |
| 2 | 4,0 | 996,0 | 1,0 | 200,0 |
| 3 | 8,0 | 992,0 | 2,0 | 400,0 |
| 4 | 16,0 | 984,0 | 4,0 | 800,0 |
| 5 | 32,0 | 968,0 | 8,0 | 1 600,0 |

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура колонки 180 °С;
температура детектора 200 °С;
температура испарителя 180 °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 2 мин 30 с;
объем вводимой пробы 5 см$^3$;
чувствительность прибора $1,0 \times 10^{-8}$ мг/см$^3$.

### *9.5. Выполнение градуировки хроматографа*

Градуировку проводят в день приготовления смеси. Для этого 5 см$^3$ полученной газовоздушной смеси и холостой пробы (табл. 1) с помощью медицинского шприца, проверенного на чистоту и герметичность, вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембра-

ну. При выполнении градуировки и при анализе пробы в испаритель хроматографа вводится одинаковый объем пробы одним и тем же медицинским шприцем. Каждый образец для градуировки хроматографируют не менее 5 раз ($j$ = 1—5). Определяют площади пиков $S_{ij}$. Вычисляют среднее значение площади пика $\overline{S}_i$ для каждой градуировочной смеси по формуле:

$$\overline{S}_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} S_{ij}}{n}, \text{ где} \qquad (2)$$

$S_{ij}$ – 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 (градуировочный образец) по формуле:

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

$C_i$ – массовая концентрация (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в газовоздушной смеси, мг/м$^3$;

$V$ – объем пробы, введенной в хроматограф, приведенной к стандартным условиям, см$^3$;

$\overline{S}_i$ – среднее значение площади пика (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана из 5 измерений.

Получают значения градуировочного коэффициента в начале, середине и конце диапазона измерений.

Вычисляют среднее значение по формуле:

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

$m$ – 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 хроматографе, 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 (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана, воздух отбирают в газовые пипетки вместимостью 500 $см^3$, предварительно «промыв» путем десятикратного воздухообмена со скоростью 2 $дм^3$/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 $см^3$) пробы воздуха с помощью медицинского шприца и вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Ввод осуществляется 3 раза.

На полученных хроматограммах измеряют площади пиков (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана. Вычисляют среднее значение и проверяют сходимость сигналов по п. 13.1.

## 11. Вычисление результатов измерений

По рассчитанной средней площади пиков и установленному ранее градуировочному коэффициенту определяют массовую концентрацию (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана $C$ (мг/$м^3$) по формуле:

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

$K$ – градуировочный коэффициент;

$S_{ср}$ – среднее значение площади пика (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана по результатам измерений;

$V$ – объем пробы, введенной в испаритель хроматографа, и приведенной к стандартным условиям.

## 12. Оформление результатов измерений

Результат измерений записывается в виде ($C \pm \Delta$) мг/$м^3$, $P = 0{,}95$, где $\Delta$ – характеристика погрешности, значение $\Delta = 0{,}20\ C$.

## 13. Контроль погрешности методики

Значения характеристики погрешности, нормативы контроля сходимости выходных сигналов хроматографа, правильности посторения и стабильности градуировочной характеристики (1,1,2,2-тетрафторэтокси)-метана в диапазоне концентраций 100—1 600 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 правильности построения градуировочной характеристики, % | Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, % |
|---|---|---|---|
| 20 | 15 (для $n = 5$ при градуировке)<br>13 (для $n = 3$ при измерении) | 8 | 10 |

### *13.1. Контроль сходимости выходных сигналов хроматографа*

Контролируемым параметром является относительный размах выходных сигналов хроматографа. Контроль осуществляется при проведении градуировки, выполнении измерений и периодическом контроле градуировочных коэффициентов.

$$\frac{S_{max} - S_{min}}{S_{ср}} 100 \le d \text{, где} \qquad (6)$$

$S_{max}$ – 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 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:

$$\frac{K_{max} - K_{min}}{K} \cdot 100 \le k_r \text{, где} \qquad (7)$$

$K_{max}$ – максимальное значение градуировочного коэффициента, нг/ед. счета;

$K_{мин}$ – минимальное значение градуировочного коэффициента, нг/ед. счета;

$K$ – среднее арифметическое значение градуировочного коэффициента вещества по трем значениям диапазона измерений, нг/ед. счета;

$k_r$ – норматив контроля, $k_r < 8$ %.

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 газовоздушной смеси, приготовленной в соответствии с п. 9.4. Используют две газовоздушные смеси, в которых массовые концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана находятся в начале и конце рабочего диапазона измерений.

Результат контроля считают положительным при выполнении условия:

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

$K$ – 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 (Г. В. Пшеничная, Т. А. Кузнецова).

gost.e-ecolog.ru