

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

Методические указания  
МУК 4.1.1637—03

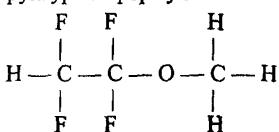
---

#### 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<sup>3</sup>.

#### 2. Характеристика вещества

##### 2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>4</sub>O.

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<sup>3</sup>.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

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

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

### 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<sup>3</sup> при анализе 5 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, предел допускаемой относительной  
погрешности действительного значения

дозируемого объема ± 2,5 %

ГОСТ 22967—90

Газовая пипетка вместимостью 0,5 дм<sup>3</sup>

ГОСТ 8503—57

Барометр-анероид М-67

ТУ 2504-1797—75

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

### 5.2. Реактивы

Насадка Rorapak Q (80-100 mesh) для хроматографии (фирма W.A, США)	
(1,1,2,2-Тетрафторэтокси)метан, содержание ос- новного вещества не менее 98 %	ТУ 2434-146-05-807960—02
Азот газообразный	ГОСТ 9293—74
Водород	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый, класс загрязненности I, в баллонах с редукторами	ГОСТ 17433—80

Допускается применение иных средств измерений, вспомогатель-  
ных 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 легковоспламе-  
няющимися 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 хрома-  
тографа 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 воз-  
духоводов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 kgf/cm<sup>2</sup>)»  
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 хлопчато-  
бумажные 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  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ; атмосферное давление от 84 до 106 кПа; относительная влажность не более 80 % при температуре  $25 ^\circ\text{C}$ .

## 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 RogaPak 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  $180 ^\circ\text{C}$  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 ( $1,1,2,2$ -тетрафторэтокси)метана

#### 9.3.1. Градуировка и подготовка бутылей

Бутыли, применяемые для приготовления образцов для градуировки, с номинальной вместимостью 1 и  $20 \text{ дм}^3$  нумеруют, принимая меры для сохранения номеров на время их использования. В бутыль помещают 15—20 пластинок из фторопласта размером  $15 \times 15 \times 3 \text{ мм}$ , заполняют дистиллированной водой до верхнего края горловины и закрывают резиновой пробкой, вытесняя излишки воды. Вместимость бутыли

## МУК 4.1.1637—03

( $V_{бут}$ , дм<sup>3</sup>) 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.

Градуировку 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<sup>3</sup> (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана

Отбирают шприцем 0,78 см<sup>3</sup> (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана (шприц 1001 LTN фирмы Hamilton), вводят в отградуированную, вакуумированную бутыль с номинальной вместимостью 20 дм<sup>3</sup>, прокалывая иглой заглушку на пробке. Уравнивают давление воздуха внутри бутыли с внешним.

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

Газовоздушную смесь используют в день приготовления.

Массовую концентрацию (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в смесях ( $C$ , мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

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

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

$V_{\text{шф}}$  — объем (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана, введенного в бутыль, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{бут}}$  — вместимость бутыли, см<sup>3</sup>;

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

$10^6$  — коэффициент пересчета на мг/м<sup>3</sup>.

Газовоздушные смеси используют в день приготовления.

### 9.3.3. Приготовление газовоздушных смесей

Газовоздушные смеси готовят в вакуумированных бутылях с номинальной вместимостью 1 дм<sup>3</sup>. 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<sup>3</sup>.

В вакуумированные бутыли вместимостью 1 дм<sup>3</sup> вводят 2; 4; 8; 16 и 32 см<sup>3</sup> газовоздушной смеси № 1, концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в бутылях составляют 100, 200, 400, 800, 1 600 мг/м<sup>3</sup>.

#### *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 <sup>3</sup>	Объем воздуха, см <sup>3</sup>	Содержание в хроматогр. объеме, мкг	Концентрация (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в хроматогр. объеме, мг/м <sup>3</sup>
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 °C;
- температура детектора 200 °C;
- температура испарителя 180 °C;
- 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 2 мин 30 с;
- объем вводимой пробы 5 см<sup>3</sup>;
- чувствительность прибора  $1,0 \times 10^{-8}$  мг/см<sup>3</sup>.

#### *9.5. Выполнение градуировки хроматографа*

Градуировку проводят в день приготовления смеси. Для этого 5 см<sup>3</sup> 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  $S_j$ . 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 (градуировочный образец) по формуле:

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

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

$V$  – объем пробы, введенной в хроматограф, приведенной к стандартным условиям, см<sup>3</sup>;

$\bar{S}_i$  – 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:

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

$m$  – 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 хроматографе, после ремонта хроматографа, при отрицательных результатах контроля.

Градуировку необходимо проводить заново при поступлении новой партии реагентов, 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<sup>3</sup>, предварительно «промыв» путем десятикратного воздухообмена со скоростью 2 дм<sup>3</sup>/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 отобранный пробой выдерживают в лабораторном помещении не менее 30 мин, затем отбирают необходимый объем (5 см<sup>3</sup>) 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<sup>3</sup>) по формуле:

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

$K$  – градуировочный коэффициент;

$S_{cp}$  – 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<sup>3</sup>,  $P = 0,95$ , 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<sup>3</sup> приведены в табл. 2.

Таблица 2

Погрешность КХА, $\Delta$ , % ( $P = 0,95$ )	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)	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.

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

$S_{\max}$  – 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:

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

$K_{\max}$  – 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;

$k_r$  – 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:

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

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