

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-тетрафторэтокс)метана  
в воздухе рабочей зоны**

**Методические указания  
МУК 4.1.1637—03**

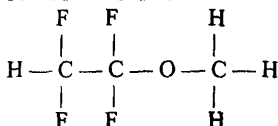
---

**1. Область применения**

Настоящие методические указания устанавливают количественный газохроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание (1,1,2,2-тетрафторэтокс)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-Тетрафторэтокс)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-Тетрафторэтокс)метан является веществом с преимущественно выраженным наркотическим действием.

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

### 3. Погрешность измерений

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

### 4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)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-тетрафторэтоксид)метана в анализируемом объеме пробы – 0,5 мкг.

Нижний предел измерения концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)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

дозированного объема  $\pm 2,5\%$

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 °С	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 Porapak Q (80-100 mesh) для хроматографии (фирма W.A, США)	
(1,1,2,2-Тетрафторэтоксид)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 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 кгф/см<sup>2</sup>), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок, воздухопроводов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 кгф/см<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 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  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ ; 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 газозодушных смесей (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### **9.1. Подготовка хроматографической колонки**

Хроматографическую колонку стальную механически заполняют насадкой Рогарак 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 газозодушных 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

( $V_{\text{бут}}$ ,  $\text{дм}^3$ ) принимают равной объему находящейся в ней воды. Объем воды определяют с помощью мерного цилиндра. Определение объема проводят с погрешностью не более 2 %. Подготовленную бутылку сушат, закрывают тубусом с притиром. Перед приготовлением градуировочных смесей бутылку предварительно тренируют, т. е. 3—5 раз готовят в ней газоздушную смесь с наименьшей концентрацией. Таким образом достигается уменьшение влияния сорбционных эффектов на внутренней поверхности бутылки.

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

### 9.3.2. Приготовление газоздушной смеси с массовой концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup> (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана

Отбирают шприцем 0,78  $\text{см}^3$  (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана (шприц 1001 LTN фирмы Hamilton), вводят в отградуированную, вакуумированную бутылку с номинальной вместимостью 20  $\text{дм}^3$ , прокалывая иглой заглушку на пробке. Уравнивают давление воздуха внутри бутылки с внешним.

Полученную смесь выдерживают 15—20 мин, перемешивая при помощи помещенных в бутылку фториластовых пластинок.

Газоздушную смесь используют в день приготовления.

Массовую концентрацию (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана в смесях ( $C$ ,  $\text{мг/м}^3$ ) рассчитывают по формуле:

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

$d$  — 1 300  $\text{мг/см}^3$ , плотность (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана при 15 °С и давлении 101,3 кПа;

$V_{\text{эф.}}$  — объем (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана, введенного в бутылку,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{бут}}$  — вместимость бутылки,  $\text{см}^3$ ;

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

$10^6$  — коэффициент пересчета на  $\text{мг/м}^3$ .

Газоздушные смеси используют в день приготовления.

### 9.3.3. Приготовление газоздушных смесей

Газоздушные смеси готовят в вакуумированных бутылках с номинальной 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 газоздушной смеси № 1 и вводят в бутылку вместимостью 1  $\text{дм}^3$ .

В вакуумированные бутылки вместимостью 1 дм<sup>3</sup> вводят 2; 4; 8; 16 и 32 см<sup>3</sup> газовой смеси № 1, концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана в бутылках 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-тетрафторэтоксид)метана**

№ стандарта	Объем газовой смеси (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана, см <sup>3</sup>	Объем воздуха, см <sup>3</sup>	Содержание в хроматогр. объеме, мкг	Концентрация (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)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 °С;
- температура детектора 200 °С;
- температура испарителя 180 °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 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 газовой смеси и холостой пробы (табл. 1) с помощью медицинского шприца, проверенного на чистоту и герметичность, вводят в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрана

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  $\bar{S}_i$  для каждой градуировочной смеси по формуле:

$$\bar{S}_i = \frac{\sum_{j=1}^n S_{ij}}{n}, \text{ где} \quad (2)$$

$S_{ij}$  — 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:

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

$C_i$  — массовая концентрация (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана в газовой 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-тетрафторэтоксид)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 реактивов, замене сорбента в хроматографических колонках или других элементов хроматографической системы.

### 9.6. Отбор проб воздуха

Для определения массовой концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)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 отобранной 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-тетрафторэтоксид)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-тетрафторэтоксид)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-тетрафторэтоксид)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 охотности выходных сигналов хроматографа, правильности посторения и стабильности градуировочной характеристики (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)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.

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

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

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

$S_{\text{cp}}$  – 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 газовой смеси, приготовленной в соответствии с п. 9.4. Используют две газовые 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).