

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**

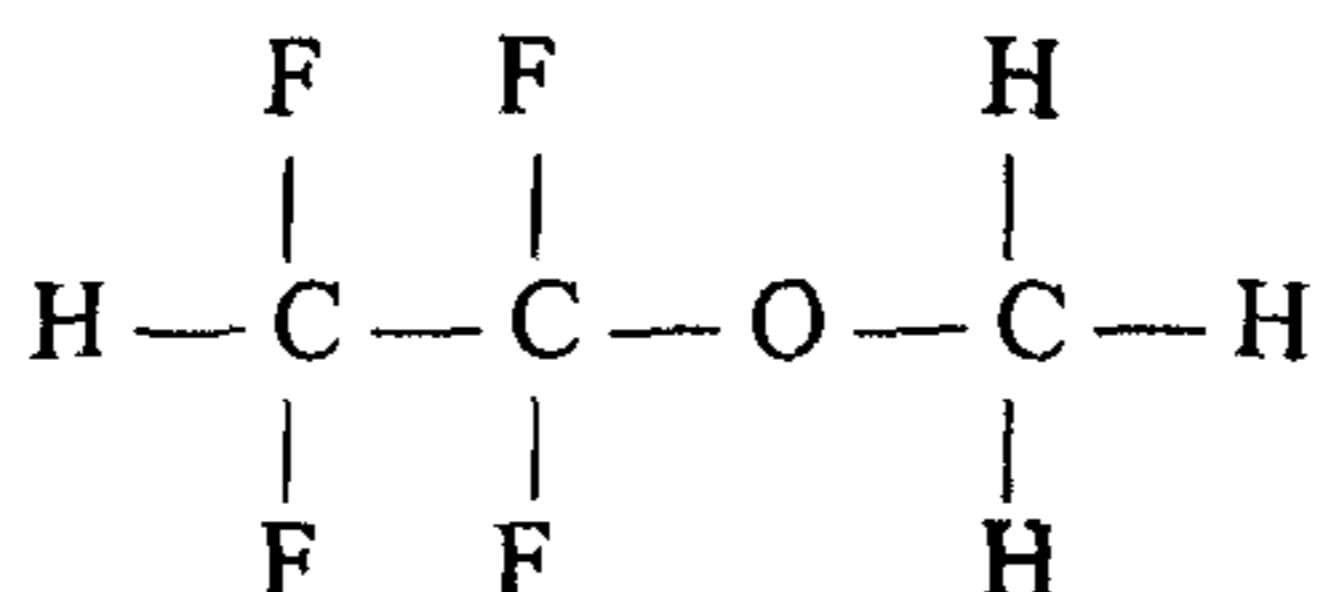
**Методические указания
МУК 4.1.1637—03**

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/м³.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: C₃H₄F₄O.

2.3. Молекулярная масса: 132,06.

2.4. Регистрационный номер CAS 425-88-7.

2.5. Физико-химические свойства.

(1,1,2,2-Тetraфторэтокси)метан – бесцветная жидкость. Температура кипения – 33—35 °С. Плотность – 1 300 мг/см³.

Агрегатное состояние в воздухе: пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

(1,1,2,2-Тetraфторэтокси)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/м³.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана с относительной погрешностью не превышающей $\pm 20\%$ 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/м³ при анализе 5 см³ 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 см³, предел допускаемой относительной погрешности действительного значения

дозированного объема $\pm 2,5\%$

ГОСТ 22967—90

Газовая пипетка вместимостью 0,5 дм³

ГОСТ 8503—57

Барометр-анероид М-67

ТУ 2504-1797—75

МУК 4.1.1637—03

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 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 kgf/cm²), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации стационарных компрессорных установок воздухопроводов и газопроводов при давлении до 15 МПа (150 kgf/cm²)» 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 газоздушных 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 $180 ^\circ\text{C}$ 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 газоздушных 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 бутылку 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 бутылки

($V_{\text{бут}}$, 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 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^3 (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 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 фторпластовых пластинок.

Газоздушную смесь используют в день приготовления.

Массовую концентрацию (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана в смесях (C , 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 — 1300 мг/см^3 , плотность (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана при 15°C и давлении $101,3 \text{ кПа}$;

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

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

P — атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа ;

10^6 — коэффициент пересчета на 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 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 дм^3 .

В вакуумированные бутылки вместимостью 1 дм³ вводят 2; 4; 8; 16 и 32 см³ газовой смеси № 1, концентрации (1,1,2,2-тетрафторэтокси)метана в бутылках составляют 100, 200, 400, 800, 1 600 мг/м³.

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 газовой 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 см³/мин;
- скорость потока водорода 30 см³/мин;
- скорость потока воздуха 300 см³/мин;
- время удерживания 2 мин 30 с;
- объем вводимой пробы 5 см³;
- чувствительность прибора $1,0 \times 10^{-8}$ мг/см³.

9.5. Выполнение градуировки хроматографа

Градуировку проводят в день приготовления смеси. Для этого 5 см³ полученной газовой 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 \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-тетрафторэтокси)метана в газовой смеси, мг/м³;

V — объем пробы, введенной в хроматограф, приведенной к стандартным условиям, см³;

\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 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 см³, предварительно «промыв» путем десятикратного воздухообмена со скоростью 2 дм³/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 см³) 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/м³) 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/м³, $P = 0,95$, где Δ – характеристика погрешности, значение $\Delta = 0,20 C$.

13. Контроль погрешности методики

Значения характеристики погрешности, нормативы контроля оходимости выходных сигналов хроматографа, правильности посторения и стабильности градуировочной характеристики (1,1,2,2-тетрафторэтоксид)метана в диапазоне концентраций 100—1 600 мг/м³ 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) 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.

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

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 газовой смеси, приготовленной в соответствии с п. 9.4. Используют две газоздушные 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).