

# МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

## МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

СОГЛАСОВАНО

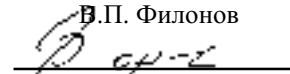
Заместитель директора ГП  
«Центр эталонов, стандартиза-  
ции и метрологии»  
В.П. Лобко

---

декабрь 1999 г.

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный  
санитарный врач Республики  
Беларусь, заместитель министра  
здравоохранения  
В.П. Филонов



7 февраль 2000 г.

Регистрационный № 31-0001

## МЕТОДИКА

# ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ 1,1,1,2-ТЕТРАФТОРЭТАНА (ФРЕОНА R-134a) В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Минск 2000

**Учреждение-разработчик:**

Белорусский научно-исследовательский санитарно-гигиенический институт

**Авторы:** канд. хим. наук Н.И. Марусич, Ю.А. Присмотров

**Рецензенты:** канд. хим. наук А.Л. Перцовский, В.В. Гулин, С.А. Емельянов

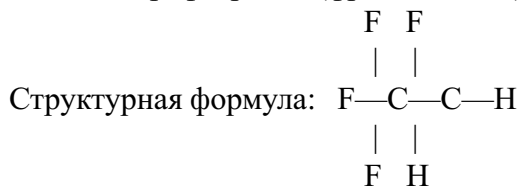
Предложенная методика измерения концентрации 1,1,1,2-тетрафторэтана в воздухе рабочей зоны основана на анализе отобранных проб воздуха методом газовой хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора и полисорба-1 в качестве сорбента. Интервал определяемых концентраций 1500–30000 мг/м<sup>3</sup>. Суммарная погрешность измерений составляет 14,6%.

Методика предназначена для контроля воздуха рабочей зоны органами санэпиднадзора и для производств, использующих 1,1,1,2-тетрафторэтан.

Методика утверждена Министерством здравоохранения Республики Беларусь в качестве официального документа.

Настоящий метод устанавливает методику выполнения измерений концентраций 1,1,1,2-тетрафторэтана (фреон R-134a) в воздухе рабочей зоны в диапазоне концентраций 1500 мг/м<sup>3</sup>–30000 мг/м<sup>3</sup>.

1,1,1,2-тетрафторэтан (фреон R-134a) — C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>.



1,1,1,2-тетрафторэтан — бесцветный сжиженный газ с запахом эфира. Температура кипения 101,3 кПа — 26,5°C, температура плавления 101,3 кПа — 101,0°C. Относительная плотность при 25°C 1,21 кг/л (жидк.). Растворимость в воде при 25°C (1 бар) составляет 0,15% (вес).

Обладает наркотическим действием, не проявляет канцерогенных, тератогенных или мутагенных эффектов в экспериментах на животных.

ПДК 1,1,1,2-тетрафторэтана в воздухе рабочей зоны 3000 мг/м<sup>3</sup>.

## 1. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика выполнения измерений (МВИ) обеспечивает выполнение измерения концентраций 1,1,1,2-тетрафторэтана с погрешностью 14,6%, доверительная граница случайной погрешности 5,9% при доверительной вероятности 0,95. Минимально определяемое количество 1,1,1,2-тетрафторэтана в хроматографируемом объеме 100 нг при разработанных условиях ГЖХ-анализа.

## 2. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

### 2.1. Средства измерений и мерная посуда

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором (чувствительность по пропану 10<sup>-2</sup> мг/см<sup>3</sup>)

Весы аналитические ВЛР-200 ГОСТ 24104-80Е

Меры массы Г-2-210 ГОСТ 7328-82Е

Линейка измерительная (цена деления 1 мм) ГОСТ 427-75

Микрошприц типа МШ-10 ТУ 8043-75

Шприцы медицинские со стеклянным поршнем вместимостью 2 см<sup>3</sup> ТУ 64.-1.378.-83

Колба мерная вместимостью 50 см<sup>3</sup> ГОСТ 1770-74Е

## Пипетки вместимостью

0,5 см <sup>3</sup> , 1-1-1-0,5	ГОСТ 29227-91
1,0 см <sup>3</sup> , 1-1-2-1	ГОСТ 29227-91
2,0 см <sup>3</sup> , 1-1-2-2	ГОСТ 29227-91
5,0 см <sup>3</sup> , 1-2-2-5	ГОСТ 29227-91

## Пробирки П-2-10-14/23

вместимостью 10 см<sup>3</sup> ГОСТ 1770-74

Термометр метеорологический ТМ-1 ТУ 2504-1797-76

## Барометр-анероид

метеорологический БАММ-1 ТУ 25-11-1513-79

Аспирационный аппарат, модель 822 ТУ 64-1-862-77

## 2.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая, металлическая

(300 см × 2 мм)

Насос водоструйный ГОСТ 25336-82

Генератор водорода СГС-2 ТУ 6-09-1.550.044-72

Пипетки газовые стеклянные

вместимостью 200, 500 см<sup>3</sup> ГОСТ 18954-78

Могут быть использованы другие средства измерения и вспомогательные устройства, по точности не уступающие рекомендуемым в методике.

## 2.3. Материалы и реактивы

1,1,1,2-тетрафторэтан (фреон R-134a) не менее 99,9%

Азот газообразный, повышенной чистоты ГОСТ 9293-74

Водород технический марки А ГОСТ 3022-90

или водород электролизный от генератора водорода типа СГС-2

Воздух класса 0 ГОСТ 17433-72

Полисорб-1, фракция — 0,25–0,5 мм ТУ 10 П 392-69

Спирт этиловый, ректификованный ГОСТ 5964-93

Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72

Ацетон, ч.д.а. ГОСТ 2603-79

Натрий углекислый ГОСТ 83-79

Могут быть использованы реактивы-эквиваленты, не уступающие по квалификации чистоты, указанные в ГОСТах и ТУ.

### 3. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Для определения концентрации 1,1,1,2-тетрафторэтана в воздухе рабочей зоны используется метод газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора и полисорба-1 в качестве хроматографического сорбента.

Определению не мешает изобутан и циклопентан в концентрациях 150–3000 мг/м<sup>3</sup>, 25–100 мг/м<sup>3</sup> соответственно.

### 4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Необходимо соблюдать все требования безопасности при работе в химических лабораториях, а также правила устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях санитарно-эпидемиологических учреждений системы МЗ СССР (№ 2455-81 от 20.10.1981 г.).

### 5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений могут быть допущены лица, имеющие высшее или среднее специальное образование, или лица со средним образованием, знакомые с основами газовой хроматографии, изучившие требования безопасности, настоящую методику, имеющие опыт работы в аналитической лаборатории не менее года.

### 6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории согласно ГОСТу 15150-69 должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха ( $20 \pm 5$ )°С,
- атмосферное давление 84,0–106,7 кПа (630–800 мм рт. ст.),
- влажность воздуха не более 80: при температуре 25°С.

### 7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

**7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы:** подготовка хроматографической колонки и прибора, приготовление растворов, градуировка прибора, отбор проб.

#### **7.2. Подготовка хроматографической колонки и прибора к работе**

Металлическую хроматографическую колонку длиной 3 м и внутренним диаметром 2 мм, предварительно промытую насыщенным раствором углекислого натрия, дистиллированной водой, ацетоном и высушенную в

токе воздуха, заполняют полисорбom-1 под вакуумом с помощью водоструйного насоса. Заполненную колонку подключают к испарителю хроматографа и кондиционируют в токе азота с расходом 20–25 см<sup>3</sup>/мин сначала несколько циклов программирования температуры от 50°C до 160°C со скоростью 2°C/мин, а затем в изотермическом режиме при 160°C в течение 12 ч. По окончании кондиционирования колонку подсоединяют к детектору, поджигают пламя и вновь продувают в токе газа-носителя при 90°C до тех пор, пока дрейф нулевой линии не уменьшится до 5% от длины шкалы регистратора за 1 ч при чувствительности, соответствующей минимально определяемой концентрации.

Подключение хроматографа к сети и вывод его на рабочий режим выполняют согласно инструкции по эксплуатации хроматографа.

### **7.3. Градуировка хроматографа**

Градуировку хроматографа проводят по спиртовым растворам 1,1,1,2-тетрафторэтана в диапазоне необходимых концентраций.

#### **7.3.1. Приготовление растворов**

##### ***7.3.1.1. Основной стандартный раствор 1,1,1,2-тетрафторэтана в этиловом спирте***

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> вливают 40–45 см<sup>3</sup> этилового спирта, закрывают колбу пробкой и взвешивают с точностью 0,0001 г, после чего в этанол опускают стеклянную трубку, подсоединенную резиновым шлангом к редуктору баллона с 1,1,1,2-тетрафторэтаном, открывают осторожно редуктор и в течение 10 мин пропускают фреон в этиловый спирт со скоростью 1–2 пузырька в секунду. Вынимают стеклянную трубку из колбы, закрывают ее пробкой, хорошо встряхивают 1–2 мин и взвешивают с той же точностью. Объем в мерной колбе доводят до метки этиловым спиртом и рассчитывают концентрацию полученного основного стандартного раствора 1,1,1,2-тетрафторэтана в этиловом спирте по формуле:

$$C \text{ (мг/см}^3\text{)} = \frac{1000 \times 50}{m_2 - m_1}$$

где  $m_1$  — вес мерной колбы со спиртом без фреона, г,

$m_2$  — вес мерной колбы со спиртом и фреоном, г.

Стандартный раствор устойчив при хранении в мерной колбе в холодильнике в течение 2 недель.

##### ***7.3.1.2. Приготовление градуировочных растворов с концентрацией 1,1,1,2-тетрафторэтана в таноле (мг/см<sup>3</sup>) 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0***

Градуировочные растворы готовят в градуированных пробирках вместимостью 10 см<sup>3</sup> путем введения в них пипетками аликвотной части основного стандартного раствора (п. 7.3.1.1.) и доведения объема раствора до метки пробирки 10 см<sup>3</sup> этиловым спиртом.

Пример приготовления градуировочных растворов, если концентрация основного раствора равна 25 мг/см<sup>3</sup>, приведен в табл. 1.

Растворы в пробирках устойчивы при хранении в холодильнике в течение 5 сут.

Таблица 1

*Пример приготовления градуировочных растворов при концентрации основного раствора 25 мг/см<sup>3</sup>*

Основные параметры	Номер градуировочного раствора				
	1	2	3	4	5
Объем основного стандартного раствора, см <sup>3</sup>	0,2	0,4	1,0	2,0	4,0
Концентрация градуировочного раствора тетрафторэтана, мг/см <sup>3</sup>	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0
Содержание тетрафторэтана в анализируемом объеме (3 мкл), мкг	1,5	3,0	7,5	15,0	30,0

Каждую концентрацию тетрафторэтана, указанную в таблице, готовят пять раз.

**7.3.2. Определение градуировочных коэффициентов**

Для определения градуировочных коэффициентов хроматографируют градуировочные растворы, приготовленные по п.7.3.1.2. Снимают по три хроматограммы для каждого раствора. Замеряют высоты пиков и рассчитывают среднюю высоту пика из трех посадок для каждого градуировочного раствора.

Условия хроматографического анализа

- Температура термостата колонок.....90°C
  - Температура испарителя .....200°C
  - Температура детектора .....200°C
  - Скорость потока газа-носителя азота.....30 см<sup>3</sup>/мин
  - Скорость потока водорода .....33 см<sup>3</sup>/мин
  - Скорость потока воздуха .....300 см<sup>3</sup>/мин
  - Объем вводимой пробы.....3 мкл
  - Скорость протяжки диаграммной ленты .....600 мм/ч
  - Время удерживания 1,1,1,2-тетрафторэтана.....1 мин 25 с
- Градуировочные коэффициенты рассчитывают по формуле:

$$a = \frac{C_r}{h},$$

где  $a$  — градуировочный коэффициент, мкг/мм;

$C_r$  — содержание 1,1,1,2-тетрафторэтана в хроматографируемом анализируемом объеме градуировочного раствора, мкг;

$h$  — высота пика, полученная при хроматографировании соответствующего градуировочного раствора, мм.

#### 7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в газовые пипетки путем прокачивания с помощью аспиратора 10-кратного объема анализируемого воздуха. Пипетки закрываются стеклянными заглушками. В каждой измеряемой точке отбирают по три пробы. Анализы рекомендуется проводить в день отбора проб воздуха.

### 8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Пробу отобранного воздуха для анализа из пипетки отбирают медицинским шприцом в количестве 1,5–2 см<sup>3</sup> путем прокола резины на концах пипетки.

Вводят в испаритель хроматографа 1 см<sup>3</sup> пробы, предварительно выпустив излишек пробы в воздух. Операцию хроматографирования повторяют трижды, соблюдая условия хроматографирования в соответствии с п. 7.3.2. настоящей методики, кроме пункта объема вводимой пробы. На хроматограмме измеряют высоты пиков 1,1,1,2-тетрафторэтана и определяют их среднюю величину. Разница в высотах пиков для одной пробы не должна быть более 2%.

### 9. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию  $C$  (мг/м<sup>3</sup>) 1,1,1,2-тетрафторэтана в воздухе находят по формуле:

$$C = \frac{a \times h \times 10^6 \times 1,31}{V \times 10^3},$$

где  $a$  — градуировочный коэффициент прибора по 1,1,1,2-тетрафторэтану, мкг/мм;

$h$  — высота хроматографического пика анализируемой пробы, мм;

$V$  — объем пробы воздуха, вводимый в хроматограф, см<sup>3</sup>;

$10^6$  и  $10^3$  — коэффициенты перевода метричных единиц;

1,31 — коэффициент пересчета для воздушных проб.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений концентраций 1,1,1,2-



тетрафторэтана ( $C_{cp}$ ), допустимое расхождение значений которых не должно превышать 2,0%.

Гарантированный результат анализа представляют в следующем виде:  $C = C_{cp} \pm \Delta$ , где  $\Delta$  — погрешность измерения, равная 14,6%, которую необходимо перевести в абсолютные единицы по формуле:

$$\frac{\Delta \times C_{cp}}{100} .$$

## 10. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений оформляют записью в журнале по форме, приведенной в табл. 2.

Таблица 2

*Форма рабочего журнала результатов измерений концентраций  
1,1,1,2-тетрафторэтана в воздухе рабочей зоны*

Дата	Место отбора пробы воздуха	Номер пробы	h, мм	C, мг/м <sup>3</sup>

Примечание: h — высота пика 1,1,1,2-тетрафторэтана на хроматограмме, мм;

C — массовая концентрация 1,1,1,2-тетрафторэтана в воздухе, мг/м<sup>3</sup>.

## 11. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МВИ

Внутренний оперативный контроль (ВОК) показателей качества результатов измерений концентраций фреона в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии осуществляют с целью получения оперативной информации о качестве этих анализов и принятия при необходимости оперативных мер по его повышению. ВОК осуществляют по четырем показателям: стабильности градуировочной характеристики, сходимости параллельных определений, воспроизводимости результатов КХА, точности полученных результатов анализов.

Таблица 3

*Нормативы оперативного контроля*

Норматив сходимости результатов парал- лельных определений, d, %	Норматив воспроизво- димости результатов, КХА, D, %	Точность результатов анализа, K, %
5,8	5,8	$1,41 \times \Delta$

11.1. Средства контроля погрешности методики выполнения измерений. В качестве средств контроля в процессе определения показателей качества результатов анализа применяются: для контроля стабильности градуировочной характеристики — градуировочные растворы фреона, приготовленные по п. 7.3.1.2., для контроля сходимости и воспроизводимости воздушные пробы, содержащие фреон, для определения показателей точности рабочие пробы с добавкой фреона.

11.2. Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при смене основных реактивов, но не реже 1 раза в месяц.

При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят измерения не менее трех образцов концентраций для градуировки, содержание фреона, в которых должно охватывать весь диапазон концентраций определений его в воздухе — 1500–30000 мг/м<sup>3</sup>, т.е. при сохранении условий МВИ, 0,5–10 мг/см<sup>3</sup> фреона в спирте.

Градуировочная характеристика считается стабильной, если для каждого из используемого для контроля градуировочного раствора сохраняется соотношение:

$$A = \frac{(X - C) \times 100}{C} \leq 9,0\%,$$

где  $X$  — концентрация фреона контрольного измерения, найденная по формуле  $X = a \times h$ , мкг/см<sup>3</sup>;

$C$  — известная концентрация градуировочного раствора фреона в спирте, взятая для контроля стабильности градуировочной характеристики, мкг/см<sup>3</sup>;

9,0 — погрешность градуировочной характеристики, %.

Если величина расхождения ( $A$ ) превышает 9,0%, делают вывод о невозможности применения градуировочной характеристики для дальнейших измерений. В этом случае выясняют и устраняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других градуировочных растворов фреона, предусмотренных МВИ. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики определяют ее заново согласно п. 7.3.2.

11.3. Сходимость результатов определения ( $d_k$ ) концентраций фреона проводят путем сравнения расхождения результатов двух параллельных определений с нормативом сходимости результатов параллельных определений ( $d$ ). Должно выполняться следующее соотношение:

$$d_k = X_1 - X_2 < d, \quad d_{k\%} = \frac{d_k \times 100}{X_{cp}},$$

где  $d$  — норматив сходимости (табл. 3);

$X_1, X_2$  — результаты параллельных определений, мг/м<sup>3</sup>.

Если  $d_k < d$ , то сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, и по ним может быть рассчитан результат измерений при рабочих измерениях или контрольном измерении.

Если  $d_k > d$ , то рабочая или контрольная проба подлежит повторному измерению. При повторном превышении указанного норматива необходимо выяснить причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устранить их.

11.4. Контроль воспроизводимости результатов измерений проводится не реже 2–3 раз в месяц с использованием рабочих проб. Контроль воспроизводимости обязателен при смене партии реактивов, посуды, после ремонта оборудования, существенных изменений условий выполнения измерений.

Контроль воспроизводимости проводится путем сравнения результата контрольной процедуры  $D_1$ , равного расхождению двух результатов измерений — первичного ( $X_1$ ) и повторного ( $X_2$ ) — содержания фреона в одной и той же рабочей пробе с нормативом воспроизводимости  $D$  (табл. 3).

Первичный и повторный результат измерений должен быть получен в разных условиях, например, двумя операторами в один день.  $D_1$  рассчитывают по формуле:

$$D_1 = \overline{X_1} - \overline{X_2}, \quad D_{1\%} = \frac{K_k \times 100}{C_{\text{доб.}}}$$

$\overline{X_1}$  — первичный результат измерения рабочей пробы;

$\overline{X_2}$  — повторный результат измерения рабочей пробы.

Величины  $\overline{X_1}$  и  $\overline{X_2}$  должны быть получены с соблюдением условий сходимости.

Если  $D_1 < D$ , то воспроизводимость контрольных измерений признается удовлетворительной. В этом случае воспроизводимость результатов измерений рабочих проб, полученных в условиях, соответствующих требованиям МВИ, признается удовлетворительной.

В случае превышения норматива воспроизводимости, когда  $D_1 > D$ , контроль повторяют. При повторном превышении указанного норматива должны быть выяснены и устранены причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля воспроизводимости.

11.5. Внутренний оперативный контроль точности осуществляют с использованием метода добавок. Образцами для контроля точности являются рабочие пробы и эти же пробы с добавкой любой градуировочной смеси. К пробе с добавкой предъявляются следующие требования: добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии измерений, т.е. в газовую пипетку с отобранной пробой воздуха; количество вводимой добавки должно составлять 50–150% от установленного содержания фреона в пробе; проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемого диапазона концентраций фреона согласно МВИ.

Контроль точности проводится по результатам измерений пробы до введения добавки ( $X_{пр.}$ ) и после введения добавки градуировочной смеси ( $X_{пр.доб.}$ ) концентрацией  $C_{доб.}$  в исходную пробу. Разница ( $K_k$ ) между найденной ( $X_{пр.доб.} - X_{пр.}$ ) и введенной  $C_{доб.}$  концентрацией добавки не должна превышать по абсолютной величине значения норматива точности  $K$  (табл. 3).

$$K_k = (X_{пр.доб.} - X_{пр.} - C_{доб.}) < K$$

$$K_{к.отн.} = \frac{D_1 \times 100}{X_{ср.}}$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов измерений рабочих проб, выполненных в условиях соблюдения требований МВИ, признается удовлетворительной, если ( $K_k$ ) <  $K$ .

Если ( $K_k$ ) >  $K$ , то точность контрольных измерений признается неудовлетворительной и процедура контроля повторяется с использованием другой рабочей пробы. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля точности выясняют и устраняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.