

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач
Российской Федерации – Первый замести-
тель Министра здравоохранения Российской
Федерации

Г. Г. Онищенко

29 октября 2000 г.

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Метод газохроматографического измерения
концентраций трифторметансульфокислоты
и ее ангидрида в атмосферном воздухе**

**Методические указания
МУК 4.1.997—00**

1. Общие положения и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику проведения газохроматографического количественного анализа проб атмосферного воздуха для определения в них содержания трифторметансульфокислоты и ее ангидрида в диапазоне концентраций 0,04—0,80 мг/м³.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений».

Методические указания предназначены для применения в лабораториях предприятий, организаций и учреждений, осуществляющих контроль за загрязнением окружающей среды и аккредитованных в установленном порядке на право проведения таких исследований.

2. Характеристика вещества

Эмпирическая формула трифторметансульфокислоты
CF₃SO₃H, ангидрида – C₂F₆S₂O₅.

Издание официальное Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

Молекулярная масса кислоты – 150,108, ангидрида – 282,11.

Регистрационный номер по CAS кислоты – № 1493—13—6, ангидрида – № 258—23—6.

Физико-химические свойства

Трифторметансульфо кислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения – 162—164 °С, плотность – 1,7 г/см³. Растворима в воде и органических полярных растворителях.

Ангидрид трифторметансульфо кислоты (АТФМСК) – бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения – 83—84 °С, плотность – 1,667 г/см³, показатель преломления – 1,327. Энергично реагирует с водой с образованием трифторметансульфо кислоты. Хорошо растворяется в хлористом метиле, ацетонитриле.

Токсикологическая характеристика

Трифторметансульфо кислота раздражающе действует на кожу, глаза.

Ангидрид трифторметансульфо кислоты раздражающе действует на кожу, глаза, вызывает ожоги.

2.6. Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) кислоты и ее ангидрида – 0,05 мг/м³.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений ТФМСК и ее ангидрида погрешностью, не превышающей $\pm 17\%$, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение концентрации трифторметансульфо кислоты и ее ангидрида выполняют методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Концентрирование веществ из воздуха осуществляют в жидкую поглотительную среду (дистиллированная вода).

Нижний предел измерения веществ – 0,002 мкг в анализируемом объеме пробы.

Нижний предел измерения веществ в атмосферном воздухе – 0,04 мг/м³.

Определению не мешает фторид трифторметансульфо кислоты.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

5.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором, ЛХМ-80, «Кристалл» или другой модели	
Линейка измерительная с ценой деления 1 мм	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм	ГОСТ 25706—83
Секундомер 2 класса точности, цена деления секундной шкалы – 0,2 с	ТУ 25—1894.003—90
Аспирационное устройство, модель 822, погрешность $\pm 10\%$	ТУ 25—11—1414—78
Весы аналитические ВЛА-200, 2 класса точности, цена деления $\pm 0,75$ мг	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы 1 класса точности	ГОСТ 7328—82Е
Барометр-анероид БАММ-1, диапазон измерения 84—106 кПа	ТУ 25—04—1618—72
Микрошприц МШ-10	ТУ 2.833—106
Колбы мерные, 2—50—2; 2—100—2	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки мерные, вместимостью 1 и 2 см ³ , 2 класса точности	ГОСТ 29169—91
Термометр лабораторный, шкальный с ценой деления 1 °С	ГОСТ 28498—90

5.2. Вспомогательные устройства

Баня водяная типа БКЛ	ТУ 79—231—77
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—295—70
Хроматографическая колонка из нержавеющей стали или стекла, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	
Поглотительные приборы Рихтера	

5.3. Материалы

Азот сжатый	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 17433—80
Стекловата	
Стеклянные заглушки	

5.4. Реактивы

Трифторметансульфо кислота, х. ч.	ТУ 2431—002—07623046—96
Ангидрид трифторметансульфокислоты, ч.	ТУ 2439—003—07623046

МУК 4.1.997—00

Ацетон, ч. д. а.

ГОСТ 2603—79

Хроматон N-AW-DMCS зернением
0,25—0,315 мм с нанесенной жидкой фазой
полифениловый эфир 5ф4э в количестве 15 %
весовых (насадка для хроматографической
колонки)

ТУ 6—09—4523—80

Дистиллированная вода

ГОСТ 6709—77

6. Требования безопасности

При выполнении измерений трифторметансульфокислоты и ее ангидрида в атмосферном воздухе соблюдают следующие требования:

6.1. Правила техники безопасности при работе с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТам 12.1.005—88 и 12.0.003—74.

6.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТу 12.1.019—79 и инструкции по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц с высшим и средним специальным образованием, прошедших соответствующую подготовку и имеющих навыки работы на газовом хроматографе.

8. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

8.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 84—106 кПа и влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовка хроматографической колонки, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

Исходный раствор трифторметансульфо кислоты или ее ангидрида для градуировки ($c = 5 \text{ мг/см}^3$) готовят весовым способом. Вносят 250 мг вещества в колбу, вместимостью 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор с концентрацией вещества 100 мкг/см³ готовят соответствующим разбавлением исходного раствора трифторметансульфо кислоты или ее ангидрида дистиллированной водой в мерной колбе, вместимостью 100 см³. Срок хранения раствора – 1 месяц.

9.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку перед заполнением неподвижной фазой промывают дистиллированной водой, ацетоном, высушивают в токе инертного газа.

Насадку для заполнения колонки готовят следующим образом: 4,5 г полифенилового эфира растворяют в 100 см³ хлороформа и выливают в фарфоровую чашку, в которую вносят 30 г твердого носителя – хроматона N-AW-DMCS. Содержимое в чашке тщательно перемешивают, растворитель испаряют на водяной бане до сухого состояния сорбента.

Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловатой и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя с расходом 40 см³/мин. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

9.3. Подготовка прибора

Включают в сеть хроматограф в соответствии с техническим описанием и руководством по эксплуатации прибора.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки по 5 сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 6 градуировочных растворов, готовят в мерных колбах, вместимостью 25 см³. В колбы вносят 0,5; 1,0; 2,5; 4,0; 5,0 и 10 см³ рабочего раствора ТФМСК или ее ангидрида и доводят до метки дистиллированной водой, что соответствует содержанию веществ 2; 4; 10; 16; 20 и 40 мкг/см³.

В испаритель прибора вводят по 1 мкл каждого раствора и анализируют в следующих условиях:

температура колонки	110 °С;
температура испарителя	190 °С;
температура детектора	190 °С;
скорость потока газа-носителя (азот)	30 см ³ /мин;
скорость потока водорода	30 см ³ /мин;
скорость потока воздуха	300 см ³ /мин;
скорость движения диаграммной ленты	240 мм/ч;
время удерживания трифторметансульфокислоты	4 мин 30 с.

На полученной хроматограмме рассчитывают площади пиков и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику. На ось ординат наносят значения площади пиков (мм²), на ось абсцисс – соответствующие им величины содержания веществ в градуировочном растворе (мкг). Градуировку проверяют 1 раз в квартал и при смене партии реактивов.

9.5. Отбор проб

Отбор проб проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух со скоростью 5 дм³/мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 3 см³ дистиллированной воды в течение 30 мин. Срок хранения пробы – не более 6 час.

10. Выполнение измерений

Режим работы хроматографа устанавливают соответственно п. 9.4.

После выхода прибора на режим вводят в испаритель хроматографа 1—5 мкл раствора пробы из поглотительного прибора. Объем раствора пробы выбирают в зависимости от концентрации трифторметансульфокислоты и ее ангидрида в атмосферном воздухе. На хроматограмме рассчитывают площадь пика и по градуировочной характеристике определяют массу ангидрида в пробе.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию (С) вещества в воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m \cdot V}{V_1 \cdot V_0}, \text{ где}$$

m – масса вещества, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V – общий объем раствора пробы, см³;

V_1 – объем раствора пробы, взятый на анализ, см³;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

$$V_0 = \frac{V_n \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

V_n – объем исследуемой пробы воздуха, дм³;

P – атмосферное давление в момент отбора пробы, кПа;

t – температура воздуха, °С.

12. Оформление результатов

Результат количественного анализа представляют в виде:

$$C \pm \Delta, \text{ мг/м}^3, P = 0,95, \text{ где}$$

Δ – характеристика погрешности; значение $\Delta = 0,17 X$.

13. Контроль погрешности методики

Таблица

Значение характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых концентраций трифторметансульфокислоты и ее ангидрида, мг/м ³	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, мг/м ³ ($P = 0,95$)	Норматив оперативного контроля погрешности, K , мг/м ³ ($P = 0,90, m = 3$)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D , мг/м ³ ($P = 0,95, m = 2$)
0,04—0,80	0,17 X	0,143 X	0,068 X

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в пробе.

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб, отобранных и проанализированных разными операторами в точном соответствии с прописью методики, т. е. получают два результата анализа, выполненных разными опе-

раторами с использованием разных наборов мерной посуды и реактивов. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|\bar{C}_1 - \bar{C}_2| \leq D, \text{ где } \bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

C_1 и C_2 – результаты параллельных определений одного оператора, мг/м³;

\bar{C}_1 и \bar{C}_2 – средние результаты определений, выполненные разными операторами, мг/м³;

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости, мг/м³.

Разница в результатах анализа не должна превышать допустимого значения D , указанного в таблице.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

13.2. Оперативный контроль погрешности

Оперативный контроль точности проводят с использованием аттестованной смеси и он состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между контрольным измерением трифторметансульфо кислоты и ее ангидрида в аттестованной смеси (\bar{X}) и его аттестованным значением (C), с нормативом оперативного контроля точности K (см. табл.).

Точность контрольного измерения (\bar{X}), а также точность результатов анализа рабочих проб признают удовлетворительными, если выполняется условие

$$K_k = (\bar{X} - C) \leq K, \text{ где}$$

K – норматив оперативного контроля погрешности, равный 0,143 X .

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 3 проб требуется 1 час.