УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный врач Российской Федерации – Первый заместитель 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/м$^3$.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТа Р8.563—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 $CF_3SO_3H$, ангидрида – $C_2F_6S_2O_5$.

Издание официальное

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



gost.e-ecolog.ru

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

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

*Физико-химические свойства*

Трифторметансульфокислота – бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения – 162—164 °С, плотность – 1,7 г/см$^3$. Растворима в воде и органических полярных растворителях.

Ангидрид трифторметансульфокислоты (АТФМСК) – бесцветная жидкость с резким запахом. Температура кипения – 83—84 °С, плотность – 1,667 г/см$^3$, показатель преломления – 1,327. Энергично реагирует с водой с образованием трифторметансульфокислоты. Хорошо растворяется в хлористом метилене, ацетонитриле.

*Токсикологическая характеристика*

Трифторметансульфокислота раздражающе действует на кожу, глаза.

Ангидрид трифторметансульфокислоты раздражающе действует на кожу, глаза, вызывает ожоги.

2.6. Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) кислоты и ее ангидрида – 0,05 мг/м$^3$.

## 3. Погрешность измерений

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

## 4. Метод измерений

Измерение концентрации трифторметансульфокислоты 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/м$^3$.

Определению не мешает фторид трифторметансульфокислоты.

## 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 ± 10 % | ТУ 25—11—1414—78 |
| Весы аналитические ВЛА-200, 2 класса точности, цена деления ± 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*

| | |
|---|---|
| Трифторметансульфокислота, х. ч. | ТУ 2431—002—07623046—96 |
| Ангидрид трифторметансульфокислоты, ч. | ТУ 2439—003—07623046 |

| | |
|---|---|
| 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 ± 5) °С, 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 трифторметансульфокислоты или ее ангидрида для градуировки (с = 5 мг/см³)* 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 трифторметансульфокислоты 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 см³/мин; |
| скорость потока водорода | 30 см³/мин; |
| скорость потока воздуха | 300 см³/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 ($C$) 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, см$^3$;

$V_0$ – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм$^3$.

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

$V_n$ – объем исследуемой пробы воздуха, дм$^3$;

$P$ – атмосферное давление в момент отбора пробы, кПа;

$t$ – температура воздуха, °С.

## 12. Оформление результатов

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

$\Delta$ – 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:

$$\left|\overline{C}_1 - \overline{C}_2\right| \le D \text{, где } \overline{C} = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

$C_1$ и $C_2$ – результаты параллельных определений одного оператора, мг/м$^3$;

$\overline{C}_1$ и $\overline{C}_2$ – средние результаты определений, выполненные разными операторами, мг/м$^3$;

$D$ – норматив оперативного контроля воспроизводимости, мг/м$^3$.

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 $Кк$, равного разности между контрольным измерением трифторметансульфокислоты и ее ангидрида в аттестованной смеси ($\overline{X}$) и его аттестованным значением ($C$), с нормативом оперативного контроля точности $K$ (см. табл.).

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

$$Кк = (\overline{X} - C) \le K \text{, где}$$

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

## 14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 3 проб требуется 1 час.

gost.e-ecolog.ru