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 трифторметансульфофторида в атмосферном воздухе

Методические указания МУК 4.1.995—00

1. Общие положения и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику проведения газохроматографического количественного анализа проб атмосферного воздуха для определения в них содержания трифторметансульфофторида в диапазоне концентраций 0,2—2,4 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 – CF_3SO_3F

Молекулярная масса – 152,07

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

Физико-химические свойства

Трифторметансульфофторид (ТФМСФ) – бесцветный газ с удушливым запахом. Температура кипения – 21,7 °С, расчетная величина плотности 7,45 г/дм^3. Конденсируется в бесцветную жидкость с плотностью 1,8 г/см^3. Реагирует с аммиаком, аминами, щелочами; медленно гидролизуется. Растворяется в полярных растворителях. В воздухе находится в виде паров.

Токсикологическая характеристика

Трифторметансульфофторид относится к IV классу опасности. Раздражающе действует на кожу, глаза.

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) – 0,3 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений ТФМСФ с погрешностью, не превышающей ± 20 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение концентрации ТФМСФ выполняют методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Нижний предел измерения ТФМСФ – 0,0002 мкг в анализируемом объеме пробы (1 см^3).

Нижний предел измерения ТФМСФ в атмосферном воздухе – 0,2 мг/м^3.

Определению не мешают трифторметансульфокислота и ангидрид трифторметансульфокислоты.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, 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» и другие 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, со средней погрешностью ± 0,4 с	ТУ 25—1894.003—90
Шприц медицинский, вместимостью 5 $см^3$, с погрешностью ± 0,05 $см^3$	ТУ 64—1—789—83
Пипетки газовые, вместимостью 500 $см^3$	
Весы аналитические ВЛА-200, 2 класса точности, цена деления ± 0,75 мг	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы Г-2—210, 2 класса точности	ГОСТ 7328—82Е
Барометр-анероид, диапазон измерения 84—106 кПа	ТУ 25—04—1618—72

5.2. Вспомогательные устройства

Баня водяная типа БКЛ	ТУ 79—231—77
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—73
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—295—70
Хроматографическая колонка из нержавеющей стали, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	
Чашки фарфоровые	ГОСТ 9147—73

5.3. Материалы

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

5.4. Реактивы

Трифторметансульфофторид с содержанием основного вещества (98 ± 2 %)	
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
Хлороформ, х. ч.	ТУ 6—09—4263—76

6. Требования безопасности

При выполнении измерений трифторметансульфофторида 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.

6.3. Общие требования пожаро- и взрывобезопасности по ГОСТу 12.1.004—91.

6.4. Все виды работ с реактивами проводят только в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов 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 парогазовых смесей 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 градуировочных смесей, подготовка измерительной аппаратуры, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление градуировочных газовых смесей

Исходную газовую смесь (№ 1) для градуировки с концентрацией трифторметансульфофторида, равной 24 мкг/см³, готовят путем взвешивания на аналитических весах 2 см³ газа, отобранного из баллончика в медицинский шприц на 5 см³. После взвешивания газ из шприца переходит в пипетку, вместимостью 500 см³, в которой находятся тефлоновые шарики.

Газовую смесь (№ 2) с концентрацией ТФМСФ, равной 0,1 мкг/см³, готовят соответствующим разбавлением исходной градуировочной смеси в пипетке на 500 см³.

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 $см^3$ хлороформа и выливают в фарфоровую чашку, в которую вносят 30 г твердого носителя – хроматона N-AW-DMCS. Тщательно перемешивают, растворитель испаряют на водяной бане до сухого состояния сорбента.

Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят под вакуумом. Заполненную колонку подключают к испарителю хроматографа и кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 30 $см^3$/мин при температуре 160 °С в течение 8 часов. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме.

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 на градуировочных газовых смесях ТФМСФ. Она выражает зависимость площади (высоты) пика на хроматограмме ($мм^2$ или мм) от массы ТФМСФ (мкг) и строится по 5 сериям газовых смесей для градуировки. Для этого берут 5 газовых пипеток, вместимостью 5 $см^3$, внутри которых находятся тефлоновые шарики, отбирают 1, 3, 5, 8 и 10 $см^3$ газовой смеси № 2 с концентрацией ТФМСФ 0,1 мкг/$см^3$ и вводят в подготовленные пипетки, что соответствует содержанию в них ТФМСФ 0,0002; 0,0006; 0,001; 0,0016; 0,002 мкг/$см^3$ (см. табл. 1).

Таблица 1

Газовые смеси для установления градуировочной характеристики при определении концентраций ТФМСФ

Номер смеси для градуировки	1	2	3	4	5
Объем исходной газовой смеси (0,10 мкг/см³), см³	1,0	3,0	5,0	8,0	10,0
Содержание ТФМСФ, мкг/см³	0,0002	0,0006	0,0010	0,0016	0,0020

Градуировочные смеси устойчивы в течение суток.

После выхода прибора на режим в хроматографическую колонку путем прокола мембраны испарителя вводят по 1 см³ каждой градуировочной смеси и анализируют по 5 раз в условиях:

температура термостата колонки	60 °С;
температура испарителя	120 °С;
температура детектора	120 °С;
скорость потока газа-носителя (азот)	30 см³/мин;
скорость потока водорода	30 см³/мин;
скорость потока воздуха	300 см³/мин;
шкала измерителя тока	$20—50 \times 10^{-12}$А;
скорость движения диаграммной ленты	200 мм/ч;
время удерживания трифторметансульфофторида	1 мин 40 с.

На полученной хроматограмме определяют площади (высоты) пиков и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику. На ось ординат наносят значения площади (высоты) пиков, на ось абсцисс – соответствующие им величины содержания ТФМСФ в градуировочной смеси (МКГ). Градуировку проверяют 1 раз в квартал и при смене партии реактивов.

9.5. Отбор проб

Отбор проб атмосферного воздуха осуществляют в газовые пипетки, аспирируя через них 10-ти кратный объем. 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 см³ анализируемого воздуха. Объем пробы воздуха выбирают в зависимости от концентрации ТФМСФ в атмосферном воздухе. На хроматограмме рассчитывают площадь (высоту) пика и по градуировочной характеристике определяют массу ТФМС в пробе.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию (*C*) ТФМСФ в воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_{20}}, \text{ где}$$

m – концентрация вещества в анализируемом объеме пробы, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_{20} – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

$$V_{20} = \frac{V_n \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

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:

$C \pm \Delta$, мг/м³, $P = 0{,}95$, где

Δ – характеристика погрешности;

значение $\Delta = 0{,}195$ X.

13. Контроль погрешности методики

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

Таблица 2

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

Диапазон определяемых концентраций трифторметансульфофторида, мг/м³	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, мг/м³ ($P = 0,95$)	Норматив оперативного контроля погрешности, K, мг/м³ ($P = 0,90$, $m = 3$)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м³ ($P = 0,95$, $m = 2$)
0,2—2,4	0,195 X	0,164 X	0,0687 X

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 операторами 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 – результат параллельных определений одного оператора, мг/м³;

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

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости, мг/м³.

Норматив D рассчитывают по формуле:

$$D = 2,77\sigma\ (\Delta)^{\circ}\text{, где}$$

$\sigma\ (\Delta)^{\circ}$ – показатель воспроизводимости (характеристика случайной составляющей погрешности), мг/м³.

Разница в результатах анализа не должна превышать допустимого значения D, указанного в таблице 2.

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 трифторметансульфофторида в аттестованной смеси ($\overline{X}$) и его аттестованным значением (C), с нормативом оперативного контроля точности K (см. табл. 2).

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

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

K – норматив оперативного контроля погрешности, равный 0,164 Х.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 3 проб требуется 30 мин.

gost.e-ecolog.ru