

**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/м<sup>3</sup>.

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  
CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, ангидрида – C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

---

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/см<sup>3</sup>. 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/см<sup>3</sup>, 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/м<sup>3</sup>.

### **3. Погрешность измерений**

Методика обеспечивает выполнение измерений ТФМСК и ее ангидрида погрешностью, не превышающей  $\pm 17\%$ , при 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/м<sup>3</sup>.

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 <sup>3</sup> , 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

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

*Рабочий раствор с концентрацией вещества  $100 \text{ мкг/см}^3$*  готовят соответствующим разбавлением исходного раствора трифторметансульфокислоты или ее ангидрида дистиллированной водой в мерной колбе, вместимостью  $100 \text{ см}^3$ . 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:  $4,5 \text{ г}$  полифенилового эфира растворяют в  $100 \text{ см}^3$  хлороформа и выливают в фарфоровую чашку, в которую вносят  $30 \text{ г}$  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  $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ . 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  $25 \text{ см}^3$ . В колбы вносят  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $2,5$ ;  $4,0$ ;  $5,0$  и  $10 \text{ см}^3$  рабочего раствора ТФМСК или ее ангидрида и доводят до метки дистиллированной водой, что соответствует содержанию веществ  $2$ ;  $4$ ;  $10$ ;  $16$ ;  $20$  и  $40 \text{ мкг/см}^3$ .

В испаритель прибора вводят по  $1 \text{ мкл}$  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 <sup>3</sup> /мин;
скорость потока водорода	30 см <sup>3</sup> /мин;
скорость потока воздуха	300 см <sup>3</sup> /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 (мм<sup>2</sup>), 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 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 3 см<sup>3</sup> 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/м<sup>3</sup>) 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, см<sup>3</sup>;

$V_1$  – объем раствора пробы, взятый на анализ, см<sup>3</sup>;

$V_0$  – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм<sup>3</sup>.

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

$V_n$  – объем исследуемой пробы воздуха, дм<sup>3</sup>;

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

$t$  – температура воздуха, °С.

## 12. Оформление результатов

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

$\Delta$  – 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 трифторметан-сульфокислоты и ее ангидрида, мг/м <sup>3</sup>	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности, мг/м <sup>3</sup> ( $P = 0,95$ )	Норматив оперативного контроля погрешности, $K$ , мг/м <sup>3</sup> ( $P = 0,90, m = 3$ )	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, $D$ , мг/м <sup>3</sup> ( $P = 0,95, m = 2$ )
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/м<sup>3</sup>;

$\bar{C}_1$  и  $\bar{C}_2$  – средние результаты определений, выполненные разными операторами, мг/м<sup>3</sup>;

$D$  – норматив оперативного контроля воспроизводимости, мг/м<sup>3</sup>.

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 трифторметансульфокислоты 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.