Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение летучих и ограниченно летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2973—12
МУК 4.1.2974—12

Издание официальное

Москва • 2012

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение летучих и ограниченно летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2973—12
МУК 4.1.2974—12

ББК 51.21
Х94

Х94 **Хромато**-масс-спектрометрическое определение летучих и ограниченно летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—48 с.

ISBN 978—5—7508—1099—4

1. Одобрены и рекомендованы к практическому применению на бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды при Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды».

2. Рекомендованы Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 22.12.2011 № 2).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 9 февраля 2012 г.

4. Введены в действие с 9 февраля 2012 г.

5. Введены впервые

ББК 51.21

Редактор Н. В. Кожока
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 27.07.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,0

Тираж 200 экз. Заказ 49

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Хромато-масс-спектрометрическое определение летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе: МУК 4.1.2973—12 5

Хромато-масс-спектрометрическое определение ограниченно летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе: МУК 4.1.2974—12 25

Предисловие

Кофе – широко распространенный тонизирующий напиток. Его получают из семян кофейного дерева (Coffea), семейства Мареновые. Кофейные семена после сбора очищают от плодовой и внутренних оболочек, сушат при 50—60 °С и полируют.

На предприятиях пищевой промышленности из сырых семян получают обжаренные кофейные зерна и растворимый кофе, которые расфасовывают и упаковывают в виде готовой продукции. Обжарка семян происходит в закрытых аппаратах при температуре 180—200 °С. При обжарке зёрна теряют в весе около 18 %. Химический состав сырых и обжаренных семян может меняться в зависимости от сорта и места произрастания.

Для получения растворимого кофе обжаренные кофейные зерна размалывают, экстрагируют горячей водой, охлаждают экстракт и удаляют из него воду в распылительных сушилках.

В результате технологических процессов производства различных видов кофе в воздух может поступать сложная смесь органических веществ. Хромато-масс-спектрометрические исследования спектров органических соединений, поступающих в воздух на разных этапах технологических процессов производства кофе, установили присутствие более 100 веществ. Среди них кофеин и другие азотсодержащие вещества, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, фенолы, фураны и углеводороды. Отметим также, что загрязнение атмосферного воздуха в районе расположения пищевых предприятий, производящих кофе, приводит к многочисленным жалобам населения на наличие запаха.

Обобщение результатов хромато-масс-спектрометрических исследований летучих органических веществ, образующихся при обжарке кофейных семян, экстракции размолотого кофе и сушке экстракта, воздушной среды рабочей зоны, производственных выбросов, а также воздуха жилой зоны вблизи производства кофе позволило выделить с учётом ряда критериев (уровни концентраций веществ, распространённость, специфичность химического состава летучей фракции кофе) 17 приоритетных для контроля в атмосферном воздухе органических веществ. Среди них кислородсодержащие вещества (2,3-бутандион, 2,3-пентандион, метилацетат), азотсодержащие вещества (кофеин, пиридин, пиразин, 2-метилпиразин, 2,5-диметилпиразин), фурановые вещества (фуран, 2-метилфуран, фурфуриловый спирт, фурфурилацетат, 2-фуральдегид и 2-фуральдегид-5-метил), фенол, гексаналь и γ-бутиролактон.

Сборник методических указаний предназначен для контроля атмосферного воздуха вблизи расположения пищевых предприятий по производству кофе, а также воздушной среды производственных, жилых и общественных помещений, находящихся вблизи расположения предприятий по производству кофе.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение ограниченно летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2974—12

Разработаны Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-исследовательский институт экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации (д.б.н., проф. А. Г. Малышева, к.х.н. А. А. Беззубов, к.х.н. Н. Ю. Козлова, к.м.н. О. В. Бударина).

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
9 февраля 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. *МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ*

Хромато-масс-спектрометрическое определение ограниченно летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2974—12

1. Область применения

1.1. Методические указания предназначены для лабораторий центров гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, а также могут быть использованы производственными лабораториями промышленных предприятий, научно-исследовательскими институтами и иными организациями при осуществлении аналитического контроля качества атмосферного воздуха в районе расположения производства кофе.

1.2. Методические указания аттестованы Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (Свидетельство о государственной метрологической аттестации № 01.00225/205-38-11).

2. Общие положения

2.1. Настоящие методические указания устанавливают методику измерений массовых концентраций ограниченно летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе хромато-масс-спектрометрическим методом: кофеина в диапазоне концентраций от 0,015 до 0,15 мг/м^3, пиридина в диапазоне концентраций от 0,04 до 0,4 мг/м^3, 2-метилпиразина и 2,5-диметилпиразина в диапазоне концентраций от 0,01 до

0,1 мг/м^3, фенола в диапазоне концентраций от 0,0015 до 0,015 мг/м^3, фурфурилового спирта в диапазоне концентраций от 0,025 до 0,25 мг/м^3, 5-метил-2-фуральдегида в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,2 мг/м^3, гексаналя в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,1 мг/м^3 и γ-бутиролактона в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,5 мг/м^3.

2.2. Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 [1].

3. Физико-химичекские и токсикологические свойства, гигиенические нормативы

Физико-химические свойства ограниченно летучих органических веществ кофе представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства ограниченно летучих органических веществ кофе и их гигиенические нормативы

Вещество	CAS	Формула	Мол. масса	$T_{пл.}$ °C	$T_{кип.}$ °C	Плотность, г/см^3	Растворимость, г/см^3			Характерист. ионы, m/z	ПДК, мг/м^3		Класс опасности
							вода	этанол	эфир		м.р.	с.с.	
Кофеин	58-08-2	$C_8H_{10}N_4O_2$	194,2	236,0	–	1,23	13,5	23,0	0,44	194,109, 55,67	0,06	0,03	3
Фенол	108-95-2	C_6H_6O	94,12	42,0	182,0	1,05	67,0	∞	л.р.	94,66, 65,39	0,01	0,003	2
Пиридин	110-86-1	C_5H_5N	79,11	–40,0	115,3	0,98	∞	∞	∞	79,52, 51,50	0,08	–	2
2-Метилпиразин	109-08-0	$C_5H_6N_2$	94,11	–29,0	135,0	1,03	∞	∞	∞	94,67, 26,42	–	–	не устан.
2,5-Диметилпиразин	123-32-0	$C_6H_8N_2$	108,14	15,0	155,0	0,99	∞	∞	∞	42,108, 39,41	0,02 (ОБУВ)		не устан.
Фурфуриловый спирт	98-00-0	$C_5H_6O_2$	98,11	–	171,0	1,13	∞	∞	∞	98,41, 53,81	0,1	0,05	3
2-Фуральдегид-5-метил	620-02-0	$C_6H_6O_2$	110,12	–	187,0	1,11	33,0	л.р.	∞	110,109, 53,27	–	–	не устан.
Гексаналь	66-25-1	$C_6H_{12}O$	100,16	–	131,0	0,84	н.р.	л.р.	р.	44,56, 41,43	0,02	–	2
γ-Бутиролактон	96-48-0	$C_4H_6O_2$	86,09	–42,0	206,0	1,13	∞	р.	р.	42,28, 41,29	0,3	0,1	3

Сокращения: CAS – численный идентификатор химических соединений, полимеров и др., внесённых в реестр Chemical Abstracts Service (он же CAS reg-

istry number, CAS number или CAS RN); характерист.ионы, m/z – наиболее интенсивные спектры для органического вещества, масс/заряд; $ПДК_{м.р.}$ – предельно допустимая концентрация максимально разовая; $ПДК_{с.с.}$ – предельно допустимая концентрация средне суточная; ОБУВ – ориентировочные безопасные уровни воздействия.

Кофеин. Игольчатые кристаллы, растворимые в воде. Действует возбуждающе на центральную нервную систему, в частности на головной мозг, сосудодвигательный и дыхательный центры продолговатого мозга.

Фенол. Бесцветные кристаллы, краснеющие на воздухе. Острые отравления фенолом имеют место при попадании фенола на кожу. При хроническом отравлении – раздражение дыхательных путей, расстройство пищеварения, тошнота, рвота, кожный зуд, раздражительность, бессонница.

Пиридин. Бесцветная жидкость с резким неприятным запахом. Токсичен, действует на нервную систему и кожу.

2-Метилпиразин и 2,5-диметилпиразин. Жидкости. Слагаемые аромата пищи, образующиеся при её приготовлении. Входят в состав некоторых феромонов, антибиотиков, антивирусных и антибактериальных препаратов.

5-метил-2-фуральдегид. Жидкость.

Фурфуриловый спирт. Быстро темнеющая на воздухе жидкость с запахом ржаного хлеба. Нервный яд, обладает раздражающим действием.

Гексаналь. Жидкость с крайне неприятным запахом. Раздражающе действует на слизистые оболочки глаз и носа. При длительном вдыхании – кашель, слезотечение, покраснение конъюнктивы.

γ-Бутиролактон. Жидкость с неприятным запахом. Угнетает центральную нервную систему. Нередко раздражает кожу без развития сенсибилизации.

4. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значения погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышают значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Значения характеристик погрешности и её составляющие

Диапазон измерений массовых концентраций ограниченно летучих органических веществ кофе, мг/м^3	Показатель точности (границы относительной погрешности), ± δ, % при $P = 0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Значение критического диапазона, $CR_{0,95}$, %, $n = 3$, $P = 0,95$
Пиридин, бутиролактон, фурфуриловый спирт от 0,025 до 0,25 вкл.	14	3	6	10
Пиридин, бутиролактон от 0,25 до 0,5 вкл.	8	2	4	7
2-Метилпиразин, гексаналь от 0,01 до 0,1 вкл.	20	5	10	17
2,5-Диметилпиразин, фенол, 5-метил-2-фуральдегид, кофеин от 0,0015 до 0,2 вкл.	18	4,5	9	15

5. Метод измерения

Измерение массовых концентраций ограниченно летучих органических веществ кофе основано на концентрировании их из воздуха на твёрдом полимерном сорбенте, экстракции диэтиловым эфиром, упаривании до органического масла или сухого остатка, реэкстракции этанолом с дальнейшим газохроматографическим разделением на стеклянной капиллярной колонке, идентификацией по масс-спектрам и количественным определением с использованием полученных градуировочных зависимостей.

Продолжительность хромато-масс-спектрометрического анализа 36 мин.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

6.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометрическая система, включающая нижеперечисленные блоки, модули и программы:
масс-спектрометрический детектор с квадрупольным масс-анализатором;
хроматограф с полным электронным контролем газовых потоков и режимом цифрового контроля давления и потоков с автоматическим определением параметров колонки и поиск утечек по каналу газа-носителя;
программное обеспечение, контролирующее работу всего прибора, обеспечивающее сбор и хранение всех масс-спектров в процессе проведения хромато-масс-спектрометрического анализа, обеспечивающее обработку результатов измерений, вывод и расчёт хроматограмм, вывод и вычитание фона масс-спектров, количественный анализ, поиск и сравнение с библиотеками масс-спектров;
– библиотека масс-спектров типа NIST 08
Аналитические характеристики:

– диапазон массовых чисел, а.е.м. 1—1050
– стабильность масс до 0,10 а.е.м. за 12 ч
– ионизация электронным ударом, энергия ионизации в диапазоне 0—130 эВ, ток эмиссии катода до 850 мкА;
– линейный динамический диапазон $1—10^5$
– скорость сканирования больше, чем 11 000 а.е.м./с
– чувствительность при ионизации ударом при инжекции в колонку 1 пг октафторнафталина даёт соотношение сигнал/шум не менее 450 : 1 на массе m/z 272 а.е.м. при сканировании в диапазоне от 200 до 300 а.е.м. со скоростью 5 сканирований в секунду,
– предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала, %, не более

по времени удерживания	2,0
по площади пиков	5,0

– режим сканирования по полному ионному току (TIC) и по селективному иону (MR)

Колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла DB-1 с внутренним диаметром 0,32 мм длиной 60 м с неподвижной полидиметоксисилоксановой фазой и толщиной плёнки 1 мкм или аналогичная	
Стандартный образец фенола, 0,1 г (аттестов. значение 99,71 %), абсолютная погрешность при доверительной вероятности 0,95 0,06 %	
Весы лабораторные равноплечные ВЛР-200 второго класса точности	ГОСТ Р 53228 [2]
Гири (1 мг—100 г)	ГОСТ 7328 [3]
Микрошприцы вместимостью 10 и 100 мм^3, шкалой деления 0,1 мм^3, с погрешностью объёма ± 1 %	
Пипетки мерные градуированные 2-2-2-1, 2-2-2-5, 2-2-2-2, 2-2-2-10	ГОСТ 29227 [4]
Колбы мерные 2-25-2, 2-100-2	ГОСТ 1770 [5]
Колбы плоскодонные конические КН-10, КН-250	ГОСТ 25336 [6]
Цилиндр мерный с носиком 3-250-2	ГОСТ 1770 [5]
Барометр-анероид М-67 диапазон измерения от 610 до 790 мм рт.ст, предел допускаемой погрешности ± 0,8 мм рт. ст.	ГОСТ 6359 [7]
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-42, предел измерения от 0 до 55 °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 29224 [8]

6.2. Вспомогательные устройства

Электроаспиратор ПУ-2ЭП	ТУ 4215-000-11696625 [9]
Шкаф сушильный электрический 2В-151 с диапазоном рабочих температур от 40 до 200 °С	ТУ 64-1-1411 [11]
Дистиллятор	ГОСТ 22340 [12]
Эксикатор	ГОСТ 25336 [6]
Баня водяная серии ПЭ или аналогичная с пределом регулирования температуры от 30 до 100 °С, поддержка температуры с точностью 0,5 °С	ТУ 3614-022-23050963 [13]
Микрососуд с узким коническим дном (виала) вместимостью 3 см^3	

6.3. Материалы

Гелий газообразный марки 60 в баллоне	ТУ 0271-001-45905715 [14]
Стекловолокно	ГОСТ 19170 [15]
Заглушки из фторопласта для сорбционных трубок	
Мешочки для активированного угля марлевые	
Уголь активированный любой марки	ГОСТ 6217 [16]
Силикагель КСК	ГОСТ 3956[17]
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 [18]
Силохром С-120 зернением 0,2—0,355 мм	ТУ 6-09-17-48 [19]

6.4. Реактивы

Этанол абсолютный, квалификации хч	ТУ 6-09-1710 [20]
Эфир диэтиловый стабилизированный	ТУ 2600-001-45682126-06 [21]
Серная кислота, квалификации чда с концентрацией 99 %	ГОСТ 4204 [22]
Калий двухромовокислый, квалификации хч	ГОСТ 4220 [23]
Фурфуриловый спирт, квалификации хч с концентрацией 99 %	ТУ 6-09-08-1703 [24]
γ-Бутиролактон, квалификации ч	ТУ 6-09-3610 [25]
Пиридин, квалификации чд» с концентрацией 99,8 %	ГОСТ 13647 [26]
Кофеин, квалификации хч с концентрацией 99 %	
2-Метилпиразин, квалификации хч с концентрацией 99 %	
2,5-Диметилпиразин, квалификации хч с концентрацией 98 %	
5-метил-2-фуральдегид (фурфурол-5-метил), квалификации хч с концентрацией 99 %	
Гексаналь, квалификации хч с концентрацией 98 %	

Примечание: Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

7. Требования безопасности

При выполнении измерений массовой концентрации ограниченно летучих органических веществ кофе соблюдают следующие требования:

7.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005 [27], ГОСТ 12.1.007 [28],

ГОСТ 12.1004 [29], ГОСТ 31340 [30]. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны проводят в соответствии с ГОСТ 12.1.005 [27] и ГОСТ 31340 [30].

7.2. При работе с хромато-масс-спектрометром следует соблюдать требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 [31] и инструкцию по эксплуатации прибора.

7.3. При работе с сосудами, работающими под давлением, соблюдают правила их устройства и безопасной эксплуатации в соответствии с ПБ 03-576 [32].

7.4. Требования взрывобезопасности соблюдают в соответствии с ГОСТ 12.1.010 [33].

8. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедшие обучение и владеющие техникой проведения анализа.

9. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

9.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях:

- температура окружающего воздуха плюс (22 ± 2) °С;
- атмосферное давление от 84 до 106 кПа;
- относительная влажность воздуха от 30 до 80 %.

9.2. Выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

10. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- подготовка стеклянной посуды;
- подготовка стекловаты или стекловолокна;
- подготовка сорбента;
- подготовка сорбционных трубок;
- подготовка хроматографической системы;
- приготовление растворов для градуировки;
- установление градуировочной характеристики;
- отбор проб.

10.1. Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду тщательно моют хромовой смесью (хромовую смесь готовят путём растворения 30 г дихромата калия в 140 $см^3$ тёплой дистиллированной воды с температурой 35—45 °С, с последующим постепенным добавлением к водному раствору 40 $см^3$ концентрированной серной кислоты), промывают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

10.2. Подготовка стекловолокна или стекловаты

Приготовление раствора серной кислоты (1 : 1). Мерным цилиндром отмеряют 50 $см^3$ дистиллированной воды, выливают дистиллированную воду в плоскодонную колбу вместимостью 250 $см^3$. Мерным цилиндром отмеряют 50 $см^3$ концентрированной серной кислоты с концентрацией 99 % и осторожно приливают кислоту в ту же плоскодонную колбу.

Стекловолокно или стекловату промывают разбавленной (1 : 1) серной кислотой, дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

10.3. Подготовка сорбента

Сорбент силохром С-120 промывают тремя порциями этанола и прогревают в сушильном шкафу при 200 °С в течение 4 ч. После охлаждения готовый сорбент помещают в склянку с хорошо притёртой стеклянной пробкой и хранят в промытом и тщательно высушенном эксикаторе, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

10.4. Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки готовят непосредственно перед отбором проб или установлением градуировочных характеристик. В трубку помещают 0,1 г силохрома С-120, закрепляют стекловолокном и закрывают тефлоновыми заглушками или силиконовым шлангом со стеклянными пробками.

10.5. Подготовка хроматографической системы

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 70 °С до 270 °С в течение 2 ч и выдерживают при 270 °С в течение 4 ч. По охлаждении термостата до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к устройству сопряжения с масс-спектрометром. Записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографического анализа. При отсутствии флуктуации приступают к работе.

10.6. Приготовление растворов для градуировки

Градуировочные характеристики устанавливают с использованием градуировочных растворов кофеина, пиридина, 2-метилпиразина, 2,5-диметилпиразина, фенола, 5-метил-2-фуральдегида (фурфурол-5-метил), гексаналя и γ-бутиролактона.

10.6.1. *Приготовление исходного раствора кофеина (с = 10 мг/см^3).* Навеску кофеина в количестве 1 г (результат взвешивания записывают с точностью до целых) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию вещества. Срок хранения исходного раствора – 30 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.2. *Приготовление основного раствора кофеина (с = 0,25 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 исходного раствора кофеина (п. 10.6.1) и вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 10 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.3. *Приготовление исходного раствора фенола (с = 1,0 мг/см^3).* Содержимое ампулы ГСО фенола (0,1 г фенола) переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, ампулу тщательно промывают дважды этанолом в ту же мерную колбу, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 30 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.4. *Приготовление основного раствора фенола (с = 0,025 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 исходного раствора фенола (п. 10.6.3) и вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 10 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.5. *Приготовление исходного раствора пиридина (с = 10,0 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 пиридина и вносят в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 см^3, взвешивают, точно определяя навеску пиридина, приливают 5 см^3 этанола, переносят содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 см^3, повторно в коническую колбу вносят 5 см^3 этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в ту же мерную колбу, доводят этанолом до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию пиридина. Срок хранения исходного раствора – 20 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.6. *Приготовление основного раствора пиридина (с = 2,0 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают 20 см^3 исходного раствора пиридина (п. 10.6.5) и вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3,

приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 10 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.7. *Приготовление исходных растворов 2-метилпиразина и 2,5-диметилпиразина (с = 25,0 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 2-метилпиразина (2,5-диметилпиразина) и вносят в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 см^3, взвешивают, точно определяя навеску вещества, приливают 5 см^3 этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 см^3, повторно в коническую колбу вносят 5 см^3 этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в ту же мерную колбу, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию вещества, исходя из содержания вещества в реактиве. Срок хранения исходного раствора – 20 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.8. *Приготовление основных растворов 2-метилпиразина и 2,5-диметилпиразина (с = 0,25 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1,0 см^3 исходного раствора 2-метилпиразина (2,5-диметилпиразина) (п. 10.6.7) и вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 20 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.9. *Приготовление исходного раствора фурфурилового спирта (с = 10,0 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 1,0 см^3 отбирают 0,9 см^3 фурфурилового спирта и вносят в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 см^3, взвешивают, точно определяя навеску фурфурилового спирта, в ту же колбу приливают 5 см^3 этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 см^3, повторно в коническую колбу вносят 5 см^3 этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в ту же мерную колбу, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию фурфурилового спирта, исходя из содержания вещества в реактиве. Срок хранения исходного раствора – 20 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.10. *Приготовление основного раствора фурфурилового спирта (с = 0,25 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 2,5 см^3 исходного раствора фурфурилового спирта (п. 10.6.9) и вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 20 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.11. *Приготовление исходного раствора 5-метил-2-фуральдегида (с = 10,0 мг/см^3).* Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 0,9 см^3 5-метил-2-фуральдегида и вносят в предварительно взвешенную коничес-

кую колбу вместимостью 10 $см^3$, взвешивают, точно определяя навеску вещества, приливают 5 $см^3$ этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, повторно в коническую колбу вносят 5 $см^3$ этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в ту же мерную колбу, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию вещества, исходя из его содержания в реактиве. Срок хранения исходного раствора – 20 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.12. *Приготовление основного раствора 5-метил-2-фуральдегида (с = 0,5 мг/$см^3$).* Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 5,0 $см^3$ исходного раствора 5-метил-2-фуральдегида (п. 10.6.11) и вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 20 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.13. *Приготовление исходного раствора гексаналя (с = 10,0 мг/$см^3$).* Пипеткой вместимостью 2 $см^3$ отбирают 1,2 $см^3$ гексаналя и вносят в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 $см^3$, взвешивают, точно определяя навеску гексаналя, приливают 5 $см^3$ этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, повторно в коническую колбу вносят 5 $см^3$ этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в ту же мерную колбу, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию вещества, исходя из его содержания в реактиве. Срок хранения – 10 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.14. *Приготовление основного раствора гексаналя (с = 0,25 мг/$см^3$).* Пипеткой вместимостью 5 $см^3$ отбирают 2,5 $см^3$ исходного раствора гексаналя (п. 10.6.13) и помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 10 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.15. *Приготовление исходного раствора γ–бутиролактона (с = 10,0 мг/$см^3$).* Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 0,9 $см^3$ γ-бутиролактона и помещают в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 $см^3$, взвешивают, точно определяя навеску вещества, приливают 5 $см^3$ этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, повторно в коническую колбу вносят 5 $см^3$ этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в ту же мерную колбу, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию вещества, исходя из его содержания в реактиве. Срок хранения рабочего раствора – 20 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.6.16. *Приготовление основного раствора γ–бутиролактона (с = 0,5 мг/см³).* Пипеткой вместимостью 5 см³ отбирают 5 см³ исходного раствора γ-бутиролактона (п. 10.6.15) и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 10 дней в холодильнике при температуре 5 °С.

10.7. Установление градуировочных характеристик

Градуировочную характеристику для каждого компонента устанавливают по градуировочным растворам методом абсолютной градуировки. Она выражает зависимость площадей пиков характеристических молекулярных ионов органических веществ: кофеина (m/z 194), пиридина (m/z 79), 2-метилпиразина (m/z 94), 2,5-диметилпиразина (m/z 42), фенола (m/z 94), фурфурилового спирта (m/z 98), 5-метил-2-фуральдегида (m/z 110), гексаналя (m/z 44) и γ-бутиролактона (m/z 42) (безразмерные компьютерные единицы) на масс-фрагментограмме от их количества в мкг, нанесённого на сорбент и строится по результатам пяти измерений каждого градуировочного раствора. Градуировочные растворы готовят в мерных колбах вместимостью 25 см³. Для этого в каждую колбу пипеткой вместимостью, указанной в табл. 3, вносят основной раствор соответствующего компонента в объёме, указанном в табл. 3, доводят объём до метки этанолом и перемешивают.

Таблица 3

Растворы для установления градуировочных характеристик

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
Кофеин						
Объем основного раствора (c = 0,25 мг/см³)	0	1,5	3,0	6,0	9,0	15,0
Вместимость пипетки, см³	–	2	5	10	10	10
Концентрация в градуировочном растворе, мкг/мм³	0	0,015	0,03	0,06	0,09	0,15
Содержание в 10 мм³, мкг	0	0,15	0,3	0,6	0,9	1,5
Фенол						
Объем основного раствора (c = 0,025 мг/см³)	0	1,5	3,0	6,0	9,0	15,0
Вместимость пипетки, см³	–	2	5	10	10	10
Концентрация в градуировочном растворе, мкг/мм³	0	0,0015	0,003	0,006	0,009	0,015
Содержание в 10 мм³ , мкг	0	0,015	0,03	0,06	0,09	0,15
Пиридин						
Объем основного раствора (c = 2 мг/см³)	0	0,5	1,0	1,5	2,5	5,0
Вместимость пипетки, см³	–	1	1	2	5	5

Продолжение табл. 3

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
Концентрация в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,04	0,08	0,12	0,2	0,4
Содержание в 10 мм^3, мкг	0	0,4	0,8	1,2	2	4
2-Метилпиразин и 2,5-диметилпиразин						
Объем основного раствора (c = 0,25 мг/см^3)	0	1,0	2,0	4,0	6,0	10,0
Вместимость пипетки, см^3	–	1	2	5	10	10
Концентрация в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,01	0,02	0,04	0,06	0,10
Содержание в 10 мм^3, мкг	0	0,1	0,2	0,4	0,6	1
Фурфуриловый спирт						
Объем основного раствора (c = 0,25 мг/см^3)	0	2,5	5,0	10,0	20,0	25,0
Вместимость пипетки, см^3	–	5	5	10	10	10
Концентрация в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,025	0,05	0,1	0,2	0,25
Содержание в 10 мм^3, мкг	0	0,25	0,5	1	2	2,5
5-метил-2-фуральдегид (фурфурол-5-метил)						
Объем основного раствора (c = 0,5 мг/см^3)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	10,0
Вместимость пипетки, см^3	–	1	2	5	5	10
Концентрация в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,2
Содержание в 10 мм^3, мкг	0	0,2	0,4	0,6	0,8	2
Гексаналь						
Объем основного раствора (c = 0,25 мг/см^3)	0	1,0	2,0	4,0	8,0	10,0
Вместимость пипетки, см^3	–	1	2	5	10	10
Концентрация в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,01	0,02	0,04	0,08	0,10
Содержание в 10 мм^3, мкг	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1
γ-Бутиролактон						
Объем основного раствора (c = 0,5 мг/см^3)	0	2,5	5,0	10,0	12,5	25
Вместимость пипетки, см^3	–	5	5	10	10	10
Концентрация в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,05	0,10	0,20	0,25	0,50
Содержание в 10 мм^3, мкг	0	0,5	1	2	2,5	5

При построении градуировочной характеристики в сорбционную трубку, подготовленную по п. 10.4, предварительно вынув стекловату, вводят микрошприцем 10 мм^3 соответствующего градуировочного раствора, закрывают стекловатой и с другого конца трубки приливают по каплям 3 см^3 диэтилового эфира. Элюат, содержащий органические вещества, входящие в состав кофе, собирают в микрососуд с узким кони-

ческим дном (виалу) и упаривают эфир на водяной бане при 45 °С. Остаток растворяют в 10 мм^3 этанола и 2 мм^3 раствора (1/5 часть этанольного раствора) и анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Градуировку детектора полного ионного тока хромато-масс-спектрометра проводят при следующих условиях:

Температура испарителя	200 °С
температура интерфейса (MS Transfer Line)	200 °С
Температура термостата колонки	70 °С – выдержка 3 мин
далее нагрев со скоростью	10 °С/мин
до температуры	270 °С
выдержка	20 мин
Скорость газа-носителя гелия	1,5 см^3/мин
Деление потока газа-носителя на входе в колонку	10 : 1
Время без деления потока	1 мин
Общее время анализа	46 мин

Масс-спектры органических соединений получают при следующих параметрах:

Температура масс-селективного детектора	200 °С
Режим сканирования	по полному ионному току (TIC)
Диапазон сканирования масс	41—350 m/z

Время выхода соединений

(колонка хроматографическая капиллярная из кварцевого стекла с внутренним диаметром 0,32 мм длиной 60 м с неподвижной полидиметоксисилоксановой фазой и толщиной плёнки 1 мкм или аналогичная неполярная колонка)*

пиридин	12,44 мин
2-метилпиразин	15,78 мин
гексаналь	16,18 мин
γ-бутиролактон	16,45 мин
фурфуриловый спирт	17,30 мин
2,5-диметилпиразин	18,05 мин
фенол	18,80 мин
2-фуральдегид-5-метил	19,63 мин
кофеин	35,08 мин

* Времена выхода компонентов при использовании другой хроматографической колонки и при другом режиме хроматографического анализа (температура, скорость газа-носителя) могут отличаться от вышеприведённых в пределах 40—50 %.

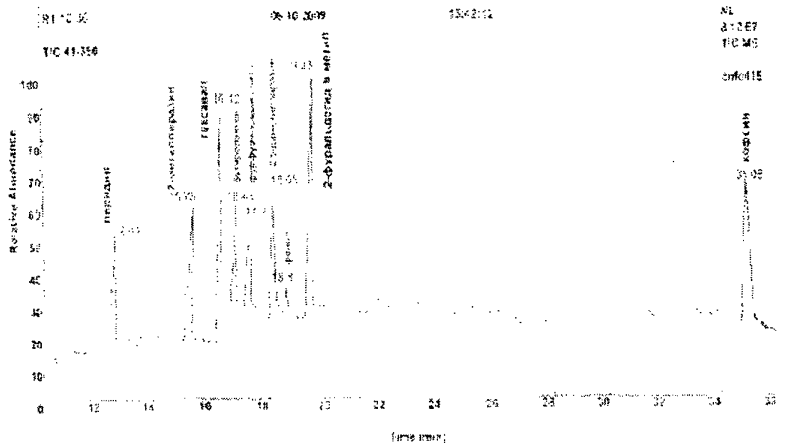

Рис. Хромато-масс-спектрограмма фракции над модельной смесью органических соединений средней летучести, поступающих в воздух на разных этапах технологических процессов производства кофе

На рисунке приведена хромато-масс-спектрограмма органических соединений средней летучести, поступающих в воздух на разных этапах технологических процессов производства кофе.

На полученной масс-фрагментограмме в автоматическом режиме рассчитывают значения площадей пиков характеристических молекулярных ионов органических соединений: кофеина (m/z 194), пиридина (m/z 79), 2-метилпиразина (m/z 94), 2,5-диметилпиразина (m/z 42), фенола (m/z 94), фурфурилового спирта (m/z 98), 5-метил-2-фуральдегида (m/z 110), гексаналя (m/z 44) и γ-бутиролактона (m/z 42) и по результатам 5 измерений строят линейную градуировочную характеристику для каждого соединения.

Градуировку для каждого соединения проверяют перед проведением анализов, а также после регенерации хроматографической колонки или её замене, замене сорбционных трубок, основных реактивов, изменении рабочих параметров масс-спектрометра, проводя анализ трёх контрольных растворов различной концентрации. Если полученные результаты отличаются более чем на 22 % от расчётных данных, градуировочную характеристику строят заново, используя свежеприготовленные градуировочные растворы.

10.8. Контроль стабильности градуировки

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят перед выполнением измерений.

Образцами для контроля являются вновь приготовленные градуировочные растворы. Выбирают градуировочный раствор в середине диапазона измерений и анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если выполняется условие:

$$\frac{\left|m_{изм} - m_{расч.}\right| \cdot 100}{m_{расч.}} \leq K_{гр.}, \text{ где} \qquad (1)$$

$m_{изм}$ и $m_{расч.}$ – значения массы органического вещества, найденной по градуировочной зависимости и расчетной, соответственно;

$K_{гр}$ – норматив контроля, $K_{гр.} = 0{,}5 \times \delta$, где

$\pm \delta$ –границы относительной погрешности, % (табл. 1).

Если условие стабильности не выполняется, то выполняют повторное измерение этого градуировочного раствора с целью исключения результата, содержащего грубую ошибку.

При повторном получении результата, для которого не выполняется условие (1), выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль стабильности с использованием других градуировочных растворов, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики прибор градуируют заново.

10.9. Отбор проб

Отбор проб воздуха, содержащего компоненты кофе, проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01 [34]. Воздух аспирируют с помощью электроаспиратора через сорбционную трубку со скоростью 0,4 дм^3/мин в течение 25 мин. (Примерный объем отбираемой пробы 10 дм^3). Отбирают 2 параллельные пробы воздуха. Трубки с отобранными пробами закрывают пробками из фторопласта и помещают в металлический контейнер, предназначенный для транспортирования. По окончании отбора проб составляют протокол отбора проб. Срок хранения трубки с отобранной пробой в холодильнике при температуре 5 °С – не более 2 недель.

11. Выполнение измерений

При выполнении измерений массовой концентрации ограниченно летучих органических веществ кофе выполняют следующие операции.

Органические вещества, сконцентрированные на сорбенте, элюируют пропусканием через сорбционную трубку 3 $см^3$ диэтилового эфира в направлении, противоположном протягиванию воздуха. Элюат собирают в микрососуд с узким коническим дном (виалу) и упаривают эфир до сухого остатка на водяной бане при 45 °С. К остатку добавляют 10 $мм^3$ этанола и анализируют 2 $мм^3$ раствора на газовом хроматографе с масс-селективным детектором в условиях, описанных в п. 10.7. На полученных масс-фрагментограммах по временам удерживания характеристических молекулярных ионов кофеина (m/z 194), пиридина (m/z 79), 2-метилпиразина (m/z 94), 2,5-диметилпиразина (m/z 42), фенола (m/z 94), фурфурилового спирта (m/z 98), 5-метил-2-фуральдегида (m/z 110), гексаналя (m/z 44) и γ-бутиролактона (m/z 42) и их масс-спектрам идентифицируют соединения и в автоматическом режиме определяют площадь пика характеристических молекулярных ионов каждого соединения. По полученным градуировочным характеристикам (п. 10.7) определяют количество каждого соединения в пробе.

12. Вычисление результатов измерений

12.1. Концентрации органических веществ кофе, содержащихся в воздухе в $мг/м^3$ вычисляют по формуле (2):

$$C = \frac{5\,m}{V_0}, \text{ где} \qquad (2)$$

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

5 – коэффициент пересчета концентрации вещества, учитывающий, что хроматографическому анализу подвергалась 1/5 часть этанольного экстракта (аликвота);

V_0 – объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к нормальным условиям, $дм^3$.

Объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к нормальным условиям ($м^3$), рассчитывают по формуле (3):

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}3}, \text{ где} \qquad (3)$$

V_1 – объем воздуха, отобранный для анализа, $м^3$;

P – атмосферное давление в месте отбора, кПа;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

12.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (4)

$$\frac{3 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{X_1 + X_2 + X_3} \leq CR_{0,95}, \text{ где} \quad (4)$$

X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных трех результатов параллельных определений массовой концентрации ограниченно летучих органических веществ кофе, мг/м^3;

X_1, X_2, X_3 – результаты параллельных определений массовой концентрации ограниченно летучих органических веществ кофе, мг/м^3;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона, % (табл. 2).

12.3. Если условие (4) не выполняется, получают еще три результата в полном соответствии с данной методикой. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов шести определений, если выполняется условие (5)

$$\frac{6 \cdot |X_{max} - X_{min}| \cdot 100}{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6} \leq CR_{0,95}, \text{ где} \quad (5)$$

X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных шести результатов параллельных определений массовой концентрации ограниченно летучих органических веществ кофе, мг/м^3;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ и n – результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для $n = 6$

$$CR_{0,95} = 4,0 \cdot \sigma_r, \text{ где} \quad (6)$$

σ_r – показатель повторяемости, % (табл. 2).

Если условие (5) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

13. Оформление результатов измерений

Результат измерений концентрации органических веществ кофе в воздухе C (мг/м^3) оформляют протоколом в виде:

$$\overline{C} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \overline{C}, \text{ при } P = 0,95, \text{ где}$$

$\bar{C}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по п.п. 12.2, 12.3, массовая концентрация, мг/м^3;

$\pm\delta$ – границы относительной погрешности измерений, % (табл. 2).

В протоколе указывают дату проведения анализа, место отбора пробы, название лаборатории, юридический адрес организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

В случае, если содержание вещества ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись в протоколе: «массовая концентрация вещества менее _____ мг/м^3 (более_____мг/м^3)».

14. Контроль погрешности измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 [35], используя контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6 [35]. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения выясняют причины этих отклонений, в т. ч. проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

15. Список нормативно-технических документов

1. ГОСТ 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

2. ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

3. ГОСТ 7328—2001 «Гири. Общие технические условия».

4. ГОСТ 29227—91 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования».

5. ГОСТ 1770—74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия».

6. ГОСТ 25336—82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры».

7. ГОСТ 6359—75 «Барографы метеорологические анероидные. Технические условия».

8. ГОСТ 29224—91. Межгосударственный стандарт (ИСО 386-77). «Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения».

9. ТУ 4215-000-11696625—2003 «Аспираторы. Технические условия».

10. ТУ 311-00226253.026—2005 «Кабельные термоэлектрические теплопреобразователи (термопары типа ТХА, ТХК, ТНА и др.)».

11. ТУ 64-1-1411—72 «Шкафы сушильные. Технические условия».

12. ГОСТ 22340—89 «Аквадистилляторы медицинские электрические. Общие технические требования и методы испытаний».

13. ТУ 3614-022-23050963—2001 «Баня лабораторная».

14. ТУ 0271-001-45905715—02 «Гелий газообразный марка «60».

15. ГОСТ 19170—2001. Межгосударственный стандарт. «Стекловолокно. Ткань конструкционного назначения. Технические условия».

16. ГОСТ 6217—74 «Уголь активный древесный дроблёный. Технические условия».

17. ГОСТ 3956—76 «Силикагель технический. Технические условия».

18. ГОСТ 6709—72 «Вода дистиллированная. Технические условия».

19. ТУ 6-09-17-48—82 «Силохром 80. $SiO_2 \cdot nH_2O$».

20. ТУ 6-09-1710—77 «Этанол для хроматографии (этиловый спирт) химически чистый. Технические условия».

21. ТУ 2600-001-45682126—06 «Эфир диэтиловый «хч».

22. ГОСТ 4204—77. Межгосударственный стандарт. «Реактивы. Кислота серная. Технические условия».

23. ГОСТ 4220 «Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия».

24. ТУ 6-09-08-1703—84 «Фурфуриловый спирт квалификации «ч».

25. ТУ 6-09-3610—79 «Гамма-бутиролактон (4-бутанолид, тетрагидро-2-фуранон)».

26. ГОСТ 13647—78 «Реактивы. Пиридин. Технические условия».

27. ГОСТ 12.1.005—88 «Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

28. ГОСТ 12.1.007-76.1999. Межгосударственный стандарт. «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности».

29. ГОСТ 12.1.004—91 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования».

30. ГОСТ 31340—2007 «Предупредительная маркировка химической продукции».

31. ГОСТ 12.1.019—79. Межгосударственный стандарт. «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты».

32. ПБ 03-576—03 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

33. ГОСТ 12.1.010—76. Межгосударственный стандарт. «Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность».

34. ГОСТ 17.2.3.01—86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населённых пунктов».

35. ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

gost.e-ecolog.ru