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 летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2973—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. Е. Г. Растянников, 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 летучих органических веществ кофе в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2973—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 № 01.00225/205-37-11).

2. Общие положения

2.1. Настоящие методические указания устанавливают методику количественного хромато-масс-спектрометрического анализа атмосферного воздуха для определения в нём летучих органических веществ кофе: фуран-2-альдегида в диапазоне от 0,02 до 0,2 мг/м^3, 2,3-бутандиона и 2,3-пентандиона в диапазоне от 0,05 до 0,5 мг/м^3, фурфурилацетата (2-фуранметанол ацетата) и метилацетата в диапазоне от 0,025 до

0,25 мг/м^3, фурана и 2-метилфурана в диапазоне от 0,008 до 0,4 мг/м^3, пиразина в диапазоне от 0,01 до 0,1 мг/м^3.

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

3. Физико-химические и токсикологические свойства, гигиенические нормативы

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы в атмосферном воздухе представлены в табл. 1.

Фуран-2-альдегид. Бесцветная жидкость, быстро буреющая на воздухе, с запахом ржаного хлеба. Нервный яд, вызывающий судороги и параличи. Обладает раздражающим действием.

2,3-Бутандион. Зелёная или жёлтая подвижная жидкость. Пар тяжелее воздуха. Огнеопасна, смесь пар/воздух взрывоопасна. Всасывается в организм при вдыхании и через кожу. Повторный или длительный контакт вызывает сенсибилизацию кожи.

2,3-Пентандион. Бесцветная жидкость с характерным запахом. Пар тяжелее воздуха. Огнеопасна, смесь пар/воздух взрывоопасна.

Фурфурилацетат. Бесцветная жидкость со слабым запахом.

Метилацетат. Жидкость. Слабый наркотик, действует раздражающе на слизистые оболочки.

Фуран. Бесцветная жидкость с запахом хлороформа. Наркотик. Обладает слабым раздражающим действием. Имеет высокую степень кумуляции. Проникает через неповреждённую кожу.

2-Метилфуран. Легкоподвижная жидкость с эфирным запахом. Пары раздражают слизистые оболочки, вызывают угнетение центральной нервной системы и дистрофические изменения в печени. Всасывается через неповреждённую кожу.

Пиразин. Бесцветное кристаллическое вещество. Обладает гербицидными свойствами и антибиотической активностью.

4. Метрологические характеристики методики выполнения измерений

Значения характеристик погрешности и её составляющие представлены в табл. 2.

Таблица 1

Физико-химические свойства 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/100 см^3			Характерист. ионы, m/z	ПДК, мг/м^3		Класс опасности
							вода	этанол	эфир		м.р.	с.с.	
Фуран-2-альдегид	98-01-1	$C_5H_4O_2$	96,09	–36,5	161,7	1,16	8,3	∞	∞	96,95, 39,38	0,08	0,04	3
2,3-Бутандион	431-03-8	$C_4H_6O_2$	86,09	–2,4	88	0,99	25	∞	∞	43,86, 42,15	ОБУВ = 0,1		–
2,3-Пентандион	600-14-6	$C_5H_8O_2$	100,12	–	110—112	0,96	р.	р.	р.	43,29, 57,27	–	–	–
Фурфурилацетат (2-фуранметанол ацетат)	623-17-6	$C_7H_8O_3$	140,14	–	175—177	1,12	н.р.	р.	р.	81,98, 43,140	–	–	–
Метилацетат	79-20-9	$C_3H_6O_2$	74,08	–98,1	56,9	0,92	31,9	∞	∞	43,74, 42,59	0,07	–	4
Фуран	110-00-9	C_4H_4O	68,07	–	32	0,96	н.р.	л.р.	л.р.	68,39, 38,40	ОБУВ = 0,01		–
2-Метилфуран	534-22-5	C_5H_6O	82,11	–	62,5	0,92	н.р.	р.	р.	82,53, 81,39	ОБУВ = 0,015		–
Пиразин	290-37-9	$C_4H_4N_1$	80,08	53	116	1,03	∞	л.р.	л.р.	80,53, 26,52	–	–	–

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

Таблица 2

Значения характеристик погрешности и её составляющие

Диапазон измерений массовых концентраций 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, $CR_{0,95}$, %, $n = 3$, $P = 0,95$
От 0,008 до 0,1 вкл.	20	5	10	17
Св. 0,1 до 0,5 вкл.	14	4	6	14

5. Метод измерения

Измерение концентраций летучих органических веществ кофе основано на концентрировании их из воздуха на твёрдый полимерный сорбент, последующей термической десорбции, криогенном фокусировании в капилляре, газохроматографическом разделении на стеклянной капиллярной колонке с идентификацией по масс-спектрам.

Определению не мешают другие органические вещества.

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-спектрометр с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором, имеющим следующие характеристики:	
источник ионизации	электронный удар
диапазон массовых чисел, а.е.м.	1—1 050
скорость сканирования, а.е.м./с	11 000
чувствительность в режиме сканирования шкалы масс и ионизации электронным ударом при инжекции в колонку 1 пг октафторнафталина и отношении сигнал/шум 272 а.е.м., не менее 450 : 1	
стабильность шкалы масс (отклонение от начального значения после 12 ч непрерывной работы), а.е.м., не более 0,1	
предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала, %, не более	
– по времени удерживания	2,0
– по площади пиков	5,0
режим сканирования	
по полному ионному току (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	
Весы лабораторные равноплечные ВЛР-200 высокого класса точности	ГОСТ Р 53228 [2]
Гири (1 мг—100 г)	ГОСТ 7328 [3]

Микрошприц вместимостью 10 мм^3 со шкалой деления 0,1 мм^3; с погрешностью измерения вытесняемого 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]
Электропечь трубчатая типа СУОЛ 0,3 2/12 или аналогичная с максимальной температурой 1 250 °С и размером рабочей камеры 3 × 20 см	
Термопара ТХА-ТХК-0292	ТУ 311-00226253.026 [10]
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]

6.3. Материалы

Гелий газообразный марки 60 в баллоне	ТУ 0271-001-45905715 [13]
Стекловолокно или стекловата	ГОСТ 19170 [14]
Заглушки из фторопласта для сорбционных трубок	
Мешочки для активированного угля марлевые	
Тенакс ТА, фракция 0,18—0,25 мм (60—80 меш.) (поли-2,6-дифенил-n -фениленоксид)	
Уголь активированный любой марки	ГОСТ 6217 [15]
Силикагель КСК	ГОСТ 3956[16]
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709 [17]

6.4. Реактивы

Этанол абсолютный, квалификации хч	ТУ 6-09-1710 [18]
Серная кислота, квалификации чда с концентрацией 99 %	ГОСТ 4204 [19]
Калий двухромовокислый, квалификации хч	ГОСТ 4220 [20]

Фуран-2-альдегид, квалификации чда с концентрацией 99,5—99,7 %	ГОСТ 10930 [21]
2,3-Бутандион, квалификации ч с концентрацией 97 %	
2,3-Пентандион, квалификации ч с концентрацией 97 %	
Метилацетат, квалификации чда с концентрацией 99 %	
Фуран, квалификации чда с концентрацией 99 %	
2-Метилфуран, квалификации чда с концентрацией 99 %	
Пиразин, квалификации чда с концентрацией 99 %	
Фурфурилацетат, квалификации чда, с концентрацией 99 %	

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

7. Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений массовой концентрации 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 [22], ГОСТ 12.1.007 [23], ГОСТ 12.1.004 [24], ГОСТ 31340 [25]. Контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны проводят в соответствии с ГОСТ 12.1.005 [22] и ГОСТ 31340 [25].

7.2. При работе с хромато-масс-спектрометром следует соблюдать требования электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 [26] и инструкцией 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 [27].

7.4. Требования взрывобезопасности соблюдают в соответствии с ГОСТ 12.1.010 [28].

8. Требования к квалификации оператора

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:

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

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 сорбционных трубок,
- подготовка хроматографической системы,
- приготовление растворов для градуировки,
- установление градуировочных характеристик,
- 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 сорбционных трубок

Сорбционную трубку заполняют полимерным сорбентом тенакс, закрывают концы тампонами из стекловаты, помещают в нагретую до

300 °С трубчатую электропечь и выдерживают в потоке гелия при скорости 15 см^3/мин в течение 24 ч. По окончании кондиционирования трубки с заглушенными концами помещают для хранения в промытый и тщательно просушенный эксикатор, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

10.4. Подготовка хроматографической системы

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 70 до 250 °С в течение 2 ч и выдерживают при 250 °С в течение суток. После охлаждения 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.

10.5. Приготовление растворов для градуировки

Градуировочные характеристики устанавливают с использованием градуировочных растворов фуран-2-альдегида, 2,3-бутандиона, 2,3-пентандиона, фурфурилацетата, метилацетата, фурана, 2-метилфурана и пиразина.

10.5.1. Приготовление исходного раствора 2,3-бутандиона и 2,3-пентандиона (с = 10,0 мг/см^3). Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 2,3-бутандиона (или 2,3-пентандиона) и помещают в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 см^3, взвешивают, точно определяя массу навески вещества, приливают 5 см^3 этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 см^3, повторно в коническую колбу приливают 5 см^3 этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в ту же мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию вещества. Срок хранения рабочего раствора – 20 дней при температуре 5 °С.

10.5.2. Приготовление основного раствора 2,3-бутандиона и 2,3-пентандиона (с = 1,5 мг/см^3). С помощью пипетки вместимостью 10 см^3 отбирают 15 см^3 исходного раствора 2,3-бутандиона или 2,3-пентандиона (п. 10.5.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 20 дней при температуре 5 °С .

10.5.3. Приготовление исходного раствора фуран-2-альдегида (с = 10,0 мг/см^3). Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 0,9 см^3 фуран-

2-альдегида и помещают в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 $см^3$, взвешивают, точно определяя массу навески вещества, приливают 5 $см^3$ этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, повторно в коническую колбу приливают 5 $см^3$ этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в ту же мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию вещества. Срок хранения исходного раствора – 20 дней при температуре 5 °С.

10.5.4. Приготовление основного раствора фуран-2-альдегида (с = 1,5 мг/см³). С помощью пипетки вместимостью 10 $см^3$ отбирают 15 $см^3$ исходного раствора фуран-2-альдегида (п. 10.5.3), вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 20 дней при температуре 5 °С.

10.5.5. Приготовление исходного раствора фурана и 2-метилфурана (с = 10,0 мг/см³). Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ фурана или 2-метилфурана и помещают в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 $см^3$, взвешивают, точно определяя массу навески вещества, приливают 5 $см^3$ этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, повторно в коническую колбу приливают 5 $см^3$ этанола, тщательно ополаскивают стенки колбы, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Точно рассчитывают концентрацию вещества. Срок хранения рабочего раствора – 10 дней в холодильнике при температуре (5 ± 1) °С.

10.5.6. Приготовление основного раствора фурана и 2-метилфурана (с = 1,0 мг/см³). С помощью пипетки вместимостью 10 $см^3$ отбирают 10 $см^3$ исходного раствора фурана или 2-метилфурана (п. 10.5.5), помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 10 дней при температуре 5 °С.

10.5.7. Приготовление исходного раствора пиразина (с = 10,0 мг/см³). Пипеткой вместимостью 1 $см^3$ отбирают 1 $см^3$ пиразина и помещают в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 $см^3$, взвешивают, точно определяя массу навески вещества, приливают 5 $см^3$ этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, повторно в коническую колбу приливают 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. Срок хранения – 10 дней при температуре 5 °С.

10.5.8. Приготовление основного раствора пиразина (с = 0,5 мг/см^3). С помощью пипетки вместимостью 5 см^3 отбирают 5 см^3 исходного раствора пиразина (п. 10.5.7), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 20 дней при температуре 5 °С.

10.5.9. Приготовление исходного раствора метилацетата и фурфурилацетата (с = 10,0 мг/см^3). Пипеткой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 метилацетата или 0,9 см^3 фурфурилацетата и помещают в предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 10 см^3, взвешивают, точно определяя массу навески вещества, приливают 5 см^3 этанола, сливают содержимое конической колбы в мерную колбу вместимостью 100 см^3, повторно в коническую колбу приливают 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. Срок хранения исходного раствора – 10 дней при температуре 5 °С.

10.5.10. Приготовление основного раствора метилацетата и фурфурилацетата (с = 1,25 мг/см^3). С помощью пипетки вместимостью 10 см^3 отбирают 12,5 см^3 исходного раствора метилацетата или фурфурилацетата (п. 10.5.9), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения основного раствора – 10 дней при температуре 5 °С.

10.6. 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: фуран-2-альдегида (m/z 96), 2,3-бутандиона (m/z 43), 2,3-пентандиона (m/z 43), фурфурилацетата (m/z 81), метилацетата (m/z 43), фурана (m/z 68), 2-метилфурана (m/z 82), пиразина (m/z 80) (безразмерные компьютерные единицы) на массфрагментограмме 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 см^3. Для этого в каждую колбу пипеткой вместимостью, указанной в табл. 3, вносят основной (или исходный) 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
2,3-Бутандион и 2,3-пентандион						
Объем основного раствора (c = 1,5 мг/см^3)	0	2,5	5,0	10,0	15,0	25,0
Вместимость пипетки, см^3	–	5	5	10,0	10,0	10,0
Концентрация вещества в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,15	0,30	0,60	0,90	1,50
Содержание в 2 мм^3, мкг	0	0,3	0,6	1,2	1,8	3,0
Фуран-2-альдегид						
Объем основного раствора (c = 1,5 мг/см^3)	0	1,0	2,0	3,0	5,0	10,0
Вместимость пипетки, см^3	–	1	2	5	5	10
Концентрация вещества в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,06	0,12	0,18	0,30	0,60
Содержание в 2 мм^3, мкг	0	0,12	0,24	0,36	0,60	1,20
Фуран и 2-метилфуран						
Объем основного раствора (c = 1,0 мг/см^3)	0	0,6	3,0	15,0	–	–
Объем исходного раствора (c = 10,0 мг/см^3)	–	–	–	–	2,5	3,0
Вместимость пипетки, см^3	–	1	5	10	5	5
Концентрация вещества в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,024	0,12	0,60	1,00	1,2
Содержание в 2 мм^3, мкг	0	0,048	0,24	1,2	2,0	2,4
Пиразин						
Объем основного раствора (c = 0,5 мг/см^3)	0	1,5	3,0	5,0	7,5	15,0
Вместимость пипетки, см^3	–	2	5	5	10	10
Концентрация вещества в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,03	0,06	0,10	0,15	0,30
Содержание в 2 мм^3, мкг	0	0,06	0,12	0,20	0,30	0,60
Метилацетат и фурфурилацетат						
Объем основного раствора (c = 1,25 мг/см^3)	0	1,5	3,0	6,0	10,0	15,0
Вместимость пипетки, см^3	–	2	5	10	10	10
Концентрация вещества в градуировочном растворе, мкг/мм^3	0	0,075	0,15	0,30	0,50	0,75
Содержание в 2 мм^3, мкг	0	0,15	0,30	0,60	1,0	1,5

При построении градуировочной характеристики в сорбционную трубку, подготовленную по п. 10.3, предварительно вынув стекловату, вводят микрошприцем 2 мм^3 соответствующего градуировочного раствора, закрывают стекловатой. Затем трубку помещают в термодесорбер.

Десорбцию адсорбированных веществ проводят при температуре 300 °С в потоке газа-носителя (гелия) в течение 5 мин в криофокусирующую ловушку термодесорбера, с которой быстрым нагревом со скоростью 150 °С/мин до температуры 300 °С с последующей выдержкой при этой температуре в течение 3 мин, вещества переносятся газом-носителем (гелием) непосредственно в капиллярную колонку газового хроматографа.

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

Режимные параметры хроматографа:

температура термостата колонки	30 °С – 5 мин 10 °С/мин до 230 °С
температура испарителя	170 °С
температура переходной линии (MS Transfer Line)	200 °С
режим без деления потока (Splitless)	1 мин
скорость газа-носителя – гелия (Split Flow)	16 мл/мин
скорость газа-носителя – гелия через колонку	1,6 см^3/мин

Режимные параметры масс-спектрометрического детектора:

температура ионного источника	200 °С
режим сканирования	по полному ионному току (TIC)
время до начала сканирования	4 мин
диапазон сканируемых масс	29—250 m/z
температура термодесорбции	280—300 °С

Время выхода соединений:

фуран	4 мин 55 с
метилацетат	5 мин 40 с
2,3-бутандион	7 мин 30 с
2-метилфуран	8 мин 31 с
2,3-пентандион	11 мин 45 с
пиразин	12 мин 42 с
фуран-2-альдегид	16 мин 20 с
фурфурилацетат	21 мин 15 с

На рисунке приведена хромато-масс-спектрограмма летучей фракции над модельной смесью летучих органических соединений, поступающих в воздух на разных этапах технологических процессов производства кофе.

На полученной хромато-масс-спектрограмме в автоматическом режиме рассчитывают значения площадей пиков характеристических молекулярных ионов органических соединений: фуран-2-альдегида (m/z 96), 2,3-бутандиона (m/z 43), 2,3-пентандиона (m/z 43), фурфурилацетата (m/z 81), метилацетата (m/z 43), фурана (m/z 68), 2-метилфурана (m/z 82), пиразина (m/z 80). По результатам анализа строят линейную градуировочную зависимость для каждого соединения. Каждую точку на графике получают в результате 5 измерений.

10.7. Контроль стабильности градуировочной характеристики

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.

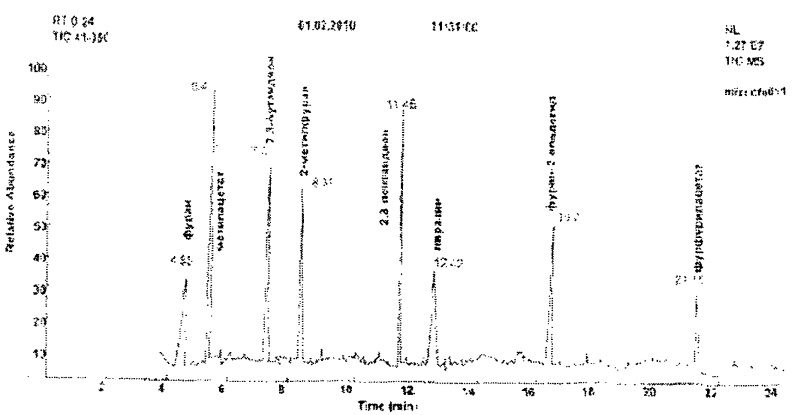


Рис. Хромато-масс-спектрограмма летучей фракции над модельной смесью летучих органических соединений, поступающих в воздух на разных этапах технологических процессов производства кофе

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.

10.8. Отбор проб

Отбор проб воздуха, содержащего компоненты кофе, проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01 [29]. Воздух аспирируют с помощью электроаспиратора через сорбционную трубку со скоростью 0,2 дм^3/мин в течение 30 мин. (Примерный объем отбираемой пробы 6 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 плюс 5 °С – не более 2 недель.

11. Выполнение измерений

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

Перед проведением измерений пробу из сорбционной трубки переводят в фокусирующую трубку, для чего помещают сорбционную трубку в термодесорбер, нагревают в потоке гелия со скоростью 10 см^3/мин до 300 °С в течение 10 мин. В течение 10 мин газ-носитель гелий полностью освобождает сорбционную трубку от сконцентрированных на ней веществ и переводит их в фокусирующую трубку. По завершении тер-

модесорбции и фокусирования вещества поступают в капиллярную хроматографическую колонку.

Измерения проводят при условиях, приведенных в п. 10.6. На полученных хромато-масс-спектрограммах по временам удерживания характеристических молекулярных ионов фуран-2-альдегида (m/z 96), 2,3-бутандиона (m/z 43), 2,3-пентандиона (m/z 43), фурфурилацетата (m/z 81), метилацетата (m/z 43), фурана (m/z 68), 2-метилфурана (m/z 82), пиразина (m/z 80) и их масс-спектрам идентифицируют соединения и в автоматическом режиме определяют площадь пика характеристических молекулярных ионов каждого соединения. По полученным градуировочным характеристикам (п. 10.6) 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 (1):

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

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

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)

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

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

X_1, X_2, X_3 – результаты параллельных определений массовой концентрации 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)

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

X_{max}, X_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных шести результатов параллельных определений массовой концентрации 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 $n = 6$

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

σ_r – показатель повторяемости, % (табл. 1).

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:

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

$\overline{C}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми по п.п. 10.2, 10.3, 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.

14. Контроль погрешности измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 [30], используя

контроль стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6 [30]. 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 0271-001-45905715—02 «Гелий газообразный марка «60».

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

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

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

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

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

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

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

21. ГОСТ 10930—74 «Реактивы. Фурфурол. Технические условия».

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

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

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

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

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

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

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

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

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

gost.e-ecolog.ru