Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение 2-хлорпропена в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2324—08

Издание официальное

Москва • 2008

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 2-хлорпропена в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2324—08

ББК 51.21
Х94

Х94 **Хромато**-масс-спектрометрическое определение 2-хлорпропена *в атмосферном воздухе: Методические указания.*— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—14 с.

ISBN 5—7508—0723—1

1. Разработаны ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН (д. б. н., проф. А. Г. Малышева, к. х. н. А. А. Беззубов, к. х. н. Н. Ю. Козлова, к. т. н. Т. Ю. Теплова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 06 декабря № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 28 января 2008 г.

4. Введены в действие с 25 марта 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0723—1

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

1. Область применения 4
2. Общие положения 4
3. Физико-химические и токсикологические свойства 5
4. Метрологическая характеристика 5
5. Метод измерения 6
6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 6
7. Требования безопасности 8
8. Требования к квалификации оператора 8
9. Условия измерений 8
10. Подготовка к выполнению измерений 8
11. Выполнение измерений 12
12. Вычисление результатов измерений 12
13. Оформление результатов измерений 12
14. Контроль погрешности измерений 12

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
28 января 2008 г.
Дата введения: 28 марта 2008 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение 2-хлорпропена в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2324—08

1. Область применения

Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению 2-хлорпропена в атмосферном воздухе предназначены для использования лабораториями центров гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий, научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля загрязнения атмосферного воздуха в районах производства и применения 2-хлорпропена.

2. Общие положения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ атмосферного воздуха для определения в нем 2-хлорпропена в диапазоне концентраций 0,035—0,35 мг/м^3.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—96 «Методики выполнения измерения». Методические указания одобрены и рекомендованы к практическому применению на бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды при Проблемной комиссии «Научные основы эколо-

гии человека и гигиены окружающей среды» и бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

3. Физико-химические и токсикологические свойства

2-хлорпропен (β-хлорпропилен, изопропенил хлористый)

$CH_3CCl = CH_2$ М. масса 76,52 CAS 000557-98-2

Бесцветная жидкость с плотностью $0,918^3$ г/см^3, температура плавления – 137,4 °С, температура кипения 23 °С, не растворим в воде, легко растворим в этиловом спирте

По химическим свойствам значительно менее реакционноспособен, чем его изомер аллил хлористый (3-хлорпропен). Это связано с малой подвижностью хлора при двойной связи. Замена хлора в нем может быть произведена только с отщеплением хлористого водорода и образованием метилацетилена.

2-хлорпропен используется как промежуточный продукт органического синтеза на предприятиях химической промышленности.

Пары 2-хлорпропена обладают раздражающим действием и оказывают влияние на почки и печень.

Предельно допустимая максимально разовая концентрация 2-хлорпропена в атмосферном воздухе $ПДК_{м.р.}$ – 0,07 мг/м^3, предельно допустимая среднесуточная концентрация $ПДК_{с.с.}$ – 0,01 мг/м^3, 2 класс опасности.

4. Метрологическая характеристика

Таблица 1

Диапазоны измерений, значения точности (правильности и прецизионности) методики

Диапазон измерений концентраций 2-хлорпропена, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности методики при доверительной вероятности $P = 0,95$), ±δ %
0,035—0,35	8	11	23

Таблица 2

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений концентраций 2-хлорпропена, мг/м^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), R %
0,035—0,35	22	31

5. Метод измерения

Измерение концентраций 2-хлорпропена основано на улавливании его из атмосферного воздуха и концентрировании на твердом сорбенте, последующим элюировании этиловым спиртом, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке, идентификации по масс-спектру и количественному определению с использованием градуировочных растворов.

Нижний предел измерения 2-хлорпропена в анализируемом объеме пробы 0,0168 мкг.

Определению не мешают другие хлорсодержащие органические вещества и непредельные и предельные углеводороды. Продолжительность проведения хромато-масс-спектрометрического анализа 45 мин.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

6.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором и программным обеспечением типа HPG 1034 VS Chem Station (серии DOS)	
Библиотека NBS-54	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—01
Меры массы	ГОСТ 7328—01
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770—74 ГОСТ 25336—82
Микрошприц МШ-10	ГОСТ 8043—75

Коническая стеклянная емкость на 100 мм^3 фирма Agilent Technologies кат. № 5183-2085 (2005—2006 г.)	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73
Электроаспиратор ПУ–2ЭП или аналогичный	

6.2. Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная длиной 60 м внутренним диаметром 0,25 мм с нанесенной жидкой фазой SPB-624, толщина пленки 1,4 мкм	
Трубки сорбционные из молибденового стекла длиной 100 мм внутренним диаметром 4 мм	
Шкаф сушильный электрический типа 2В-151	ТУ 64-1-1411—72
Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Холодильник	
Эксикатор	

6.3. Материалы

Гелий газообразный марки А в баллоне	ТУ 51-940—80
Азот газообразный в баллоне	ГОСТ 9293—74
Заглушки из фторопласта или силиконовый шланг со стеклянными пробками	
Мешочки для активированного угля	
Стекловата	

6.4. Реактивы

2- хлорпропен, чистота 98,5 % ЗАО «Каустик», г. Стерлитамак	
Этанол, хч	ГОСТ 18300—72
Силохром С-120, фракция 0,35—0,5 мм	ТУ 6-09-17-48—82
Молекулярные сита 5А	
Силикагель КСК, крупнозернистый	
Уголь активированный любой марки	
Натрий хлористый, чда	ГОСТ 4233—77
Бихромат калия, чда	ГОСТ 4220—75
ислота серная, хч	ГОСТ 4204—77
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже приведенных выше.

7. Требования безопасности

7.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

7.2. При выполнении измерений концентраций веществ с использованием хромато-масс-спектрометра и электроаспиратора следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкциями по эксплуатации приборов.

7.3. Этанол является наркотиком и при работе с ним следует соблюдать меры безопасности.

7.4. *Все работы с 2-хлорпропеном следует проводит в вытяжном* шкафу с включенной вентиляцией, избегая его попадания на кожу и в органы дыхания.

8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов на хромато-масс-спектрометре допускают лиц, имеющих квалификационную группу не ниже четвертой при работе на установках с высоким напряжением, прошедших курс обучения и знающих устройство и правила эксплуатации прибора.

9. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

9.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха 20 ± 5 °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

9.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе с масс-селективным детектором проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

10. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы:

- подготовка хроматографической колонки
- подготовка сорбента

- подготовка стеклянной посуды
- подготовка сорбционных трубок
- приготовление растворов для градуировки
- установление градуировочной характеристики
- отбор проб

10.1. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку подсоединяют к испарителю хроматографа и нагревают термостат в течение 4-х часов, постепенно повышая температуру с 35 °С до температуры 220 °С. После чего подсоединяют выходной конец колонки к интерфейсу масс-селективного детектора и проверяют нулевую линию. При отсутствии флуктуаций приступают к работе.

10.2. Подготовка сорбента

Силохром С-120 промывают тремя порциями этанола, подсушивают на воздухе под тягой и прогревают в сушильном шкафу при 250 °С в течение 4-х часов в токе азота. Азот предварительно пропускают через молекулярное сито 5А. После охлаждения до комнатной температуры силохром С-120 помещают в склянку с притертой пробкой и хранят в эксикаторе.

10.3. Подготовка стеклянной посуды

Стеклянную посуду тщательно моют хромпиком, промывают дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105 °С.

10.4. Подготовка сорбционных трубок

В сорбционную трубку помещают 0,1 г силохрома С-120, уплотняют стекловатой или стекловолокном, закрывают тефлоновыми заглушками или силиконовым шлангом со стеклянными пробками. Трубки хранят в эксикаторе, на дно которого положен силикагель, а по бокам – мешочки с активированным углем.

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

10.5. Приготовление растворов для градуировки

Исходный раствор № 1. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 приливают приблизительно 30—35 см^3 этанола и помещают в морозильную

камеру холодильника при температуре –12 °С. Одновременно охлаждают ампулу с 2-хлорпропеном. Мерную колбу и ампулу вынимают из холодильника, быстро вскрывают ампулу и приливают 5—7 $см^3$ 2-хлорпропена в мерную колбу. Колбу закрывают шлифованной пробкой, перемешивают содержимое и взвешивают до постоянного веса. Затем приливают этанол до метки и перемешивают. Срок хранения раствора в холодильнике 3 дня.

Исходный раствор № 2 (с = 10,5 мг/$см^3$). Объем исходного раствора № 1, соответствующий 1,05 г 2-хлопропена, вносят пипеткой в мерную колбу на 100 $см^3$, приливают этанол до метки и перемешивают. Срок хранения раствора в холодильнике 3 дня.

Рабочий раствор № 1 (с = 105,0 мкг/$см^3$). 1,0 $см^3$ исходного раствора № 2 вносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают этанол до метки и перемешивают. Срок хранения раствора в холодильнике 1 сутки.

Рабочий раствор № 2 (с = 1,05 мг/$см^3$). 10,0 $см^3$ исходного раствора № 2 вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают этанол до метки и перемешивают. Срок хранения раствора в холодильнике 3 дня.

10.6 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на рабочих растворах № 1 и № 2. Она выражает зависимость суммарной площади индивидуальных характеристических ионов 2-хлорпропена (безразмерные единицы) от их количества в мкг и строится по 5 сериям рабочих растворов.

Таблица 3

Объемы рабочих растворов для установления градуировочной характеристики при определении концентраций 2-хлорпропена

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора № 1 (с = 105,0 мкг/$см^3$), $мм^3$	0	4,0	8,0	16,0	0	0
Объем рабочего раствора № 2 (с = 1,05 мг/$см^3$) $мм^3$	0	0	0	0	2,0	4,0
Содержание 2-хлопропена в 4 $мм^3$, мкг	0	0,0168	0,0336	0,0672	0,084	0,168
Концентрация 2-хлорпропена в атмосферном воздухе, мг/$м^3$	0	0,035	0,070	0,14	0,175	0,35

При построении градуировочной характеристики в сорбционные трубки, предварительно вынув стекловату или стекловолокно, на силохром С-120 наносят микрошприцем рабочие растворы № 1 и № 2 в соответствии с табл. 3, закрывают, стекловатой или стекловолокном и с другого конца приливают по каплям этанол. Элюат собирают в мерную стеклянную коническую емкость. Объем элюата составляет 100 мм^3. Степень извлечения 2-хлорпропена с сорбента составляет 98 %. Отсутствие «проскока» 2-хлорпропена контролируют установкой двух последовательно соединенных сорбционных трубок с сорбентом.

4 мм^3 элюата анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа:

Температура испарителя – 220 °С

Температура интерфейса – 280 °С

Температура хроматографической колонки 12 мин изотермически при температуре 35 °С, затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до 200 °С

Время задержки деления потока при вводе пробы – 0,5 мин

Время отключения масс-селективного детектора – 15,7 мин

Скорость газа-носителя (гелий) – 0,374 мл/мин (15,5 см/с)

Время выхода 2-хлорпропена – 14,85 мин

Общее время анализа – 45 мин

Масс-спектры электронного удара 2-хлорпропена получают при:

Энергии электронного удара – 70 эВ

Температуре масс-селективного детектора – 174 °С

Ток эмиссии – 50 мкА

Диапазон сканирования масс 34—550 m/z

На полученной хромато-масс-спектрограмме идентифицируют 2-хлорпропен по масс-спектру (характеристические ионы 38,41,76,78 m/z), измеряют площадь пика и по результатам 5 серий строят градуировочную характеристику. Градуировку проверяют 1 раз в квартал в зависимости от изменения температуры окружающей среды.

10.7. Отбор проб

Отбор проб атмосферного воздуха проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01—86. Воздух аспирируют с помощью электроаспиратора через сорбционную трубку со скоростью 0,4 дм^3/мин в течение 30 мин. Объем отобранного воздуха 12 дм^3. Трубки с отобранными пробами закрывают заглушками. Срок хранения отобранных проб в холодильнике не более 3-х дней.

11. Выполнение измерений

2-хлорпропен, сконцентрированный на твердом сорбенте, элюируют этанолом. В мерную коническую стеклянную емкость собирают 100 мм^3 элюата. 4 мм^3 элюата анализируют как описано в п. 10.6. Рассчитывают площадь пика 2-хлорпропена и по градуировочной характеристике определяют его содержание в пробе.

12. Вычисление результатов измерений

Концентрацию 2-хлорпропена в атмосферном воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где} \qquad (1)$$

m – масса 2-хлорпропена, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_0 – объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к нормальным условиям, дм^3, рассчитывают по формуле (2):

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где} \qquad (2)$$

V_1 – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3;

P – атмосферное давление, мм рт. ст;

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

13. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций 2-хлорпропена оформляют протоколом в виде: C, мг/м^3; $\delta \pm 23$ %, с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

14. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений концентраций 2-хлорпропена проводят на градуировочных растворах в соответствии с п. 10.6. Рассчитывают среднее значение результатов измерений 2-хлорпропена в градуировочных растворах:

$$\overline{C_{ni}} = \frac{1}{n}\left(\sum_{i+1}^{n} C_i\right), \text{ где} \quad (3)$$

n – число измерений в градуировочной смеси;

C_{ni} – результат измерений содержания вещества в *i*-ой пробе градуировочного раствора, мг/м^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение измерений концентраций:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_{ni} - \overline{C_{ni}})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta\overline{C_{ni}} = \frac{S}{\sqrt{n}} t, \text{ где} \quad (5)$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Затем рассчитывают относительную погрешность определения концентраций:

$$\delta = \frac{\Delta\overline{C_{ni}}}{\overline{C_{ni}}} 100\ \% \quad (6)$$

Если $\delta \leq 23$ %, то погрешность измерения удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Согласно п. 4.1.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 исходя из сопоставления разности двух результатов измерений, полученных в условиях повторяемости и ли воспроизводимости, находят предел повторяемости

$$r = 2{,}8\ \sigma_r \quad (7)$$

или предел воспроизводимости

$$R = 2{,}8\ \sigma_R \quad (8)$$

Согласно с п. 5.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 проводят проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости. Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает *r*, оба результата признают приемлемыми и в качестве

окончательного результата должно указываться среднее арифметическое значение результатов двух измерений. Если абсолютное расхождение превышает r, следует получить еще два результата измерений.

Если при этом диапазон ($C_{max} - C_{min}$) четырех результатов измерений равен или меньше по значению критического диапазона для уровня значимости 95 % для $n = 4$, $CR_{0,95(4)}$, то в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение результатов четырех измерений. Коэффициент критического диапазона $f_{(n)}$ представлены в табл. 1 ГОСТ Р ИСО 5725—2002, часть 6 и предназначены для использования в расчетах критического диапазона согласно равенству:

$$CR_{0,95(n)} = f(n)\sigma_r, \text{ (для } n = 4, f_{(n)} = 3,6) \quad (9)$$

Если диапазон результатов четырех измерений больше критического диапазона для $n = 4$, то в качестве окончательного результата должна фиксироваться медиана результатов четырех измерений.

Хромато-масс-спектрометрическое определение 2-хлорпропена в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2324—08

Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 25.11.08

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0

Тираж 300 экз. Заказ 73

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

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

gost.e-ecolog.ru