Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе

Методические указания
МУК 4.1.1869—04

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе

Методические указания
МУК 4.1.1869—04

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—11 с.

ISBN 5—7508—0501—8

1 Разработаны Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии – к б н Е. А. Комраковой, к. б н. Л. В Мельниковой и И А Лобачевой.

2 Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 4 марта 2004 г

3. Введены впервые

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0501—8

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Область применения 4
1. Погрешность измерения 4
2. Метод измерений 4
3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы 5
3 1. Средства измерений 5
3 2. Вспомогательные устройства 5
3.3. Материалы 6
3 4. Реактивы. 6
4 Требования безопасности 6
5 Требования к квалификации оператора 7
6 Условия измерений 7
7. Подготовка к выполнению измерений. 7
7.1 Приготовление растворов. 7
7.2. Подготовка измерительной аппаратуры 8
7.3 Подготовка сорбционных трубок 9
7.4 Установление градуировочной характеристики 9
7.5. Отбор проб 10
8. Выполнение измерений 10
9 Обработка результатов измерений 10
10. Оформление результатов анализа 10
11. Контроль погрешности измерений 11

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра
здравоохранения Российской Федерации
Г Г. Онищенко
4 марта 2004 г.
Дата введения· 1 июля 2004 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе

Методические указания МУК 4.1.1869—04

Область применения

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику анализа атмосферного воздуха на содержание N-нитрозодиметиламина (НДМА) в диапазоне концентраций 0,00003—0,001 мг/м^3.

$C_2H_6ON_2$ Мол. масса 74,09

В обычных условиях N-нитрозодиметиламин – жидкость со специфическим запахом аминов, хорошо растворим в воде и органических растворителях, плотность – 1,4374, температура кипения 153 °С, обладает основными свойствами. В воздухе находится в виде паров.

Относится к 1 классу опасности.

Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе $ПДК_{с\,с} = 0{,}00005$ мг/дм^3

1. Погрешность измерения

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 24 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентрации N-нитрозодиметиламина в воздухе основано на улавливании его на пленочный хемосорбент, элюировании образовавшейся соли дистиллированной водой, обработке полученного раствора гидроксидом калия в герметичном сосуде и газохроматогра-

фическом анализе газовой фазы с регистрацией азотно-фосфорным детектором.

Нижний предел измерения 0,003 мкг в анализируемой пробе.

Нижний предел измерения в пробе воздуха 0,00003 мг/м^3 при отборе 100 дм^3 воздуха.

Определению не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, амины, несимметричный диметилгидразин, диметилформамид, хлорированные углеводороды.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Хроматограф лабораторный газовый с азотно-фосфорным детектором	
Система обработки хроматографической информации «Полихром» ТОО «Инфохром», г. Москва	ТУ 25-7473-0009—94
Весы аналитические типа ВЛА-200, 2-го класса	ГОСТ 24104—01
Гири	ГОСТ 7328—01
Секундомер, 3-го класса	ГОСТ 5272—79Е
Колбы мерные, вместимостью 25 и 100 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки, вместимостью 2 и 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Шприц медицинский стеклянный с поршнем с силиконовой прокладкой, вместимостью 1 см^3	ТУ 64-1-789—83
Термометр ТМ-8 (предел измерений от –35 °С до 40 °С)	ГОСТ 112—78Е
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Электроаспиратор ПУ-4Э	ТУ 6—95

3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-232—70
Колонка хроматографическая стеклянная 200 × 0,3 см	ГОСТ 16225—20
Сорбционные трубки СТ 212 (маркировка 2)	ТУ 25-1110.039—82
Флаконы пенициллиновые, вместимостью 16 см^3, с резиновыми пробками и алюминиевыми колпачками	
Пресс для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73

Чашка фарфоровая выпарительная, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 9147—73
Баня водяная	ТУ 64-1-2850—76
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 10696—75
Шкаф сушильный	ГОСТ 7365—55
Холодильник бытовой	
Пробирки, вместимостью 5 см^3	ГОСТ 23932—79Е

3.3. Материалы

Азот технический	ГОСТ 9293—74
Водород технический марки А	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Пленка фторопластовая	ГОСТ 24222—80
Стекловата или стекловолокно	
Бумага фильтровальная	
Перчатки хлопчатобумажные	
Бумага черная светонепроницаемая	

3.4. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Калия гидроксид, чда	ГОСТ 24363—80
Кислота серная, осч	ГОСТ 14262—78
Гексаметилдисилазан, ч	ТУ 609-11-647—75
N-нитрозодиметиламин Chemical Company Inc фирма Aldrich (99,9%)	
Толуол, чда	ГОСТ 5789—78
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Хлороформ, чда	ТУ 2631-020-12910-58—96
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652—00
Насадка для хроматографической колонки: 15 % Carbowax 20M + 5 % KOH на хроматоне N-AW-HMDS (0,25—0,315 мм)	

Примечание: Допускается применение лабораторной посуды, приборов и реактивов других типов и марок по метрологическим и техническим характеристикам, не хуже указанных.

4. Требования безопасности

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

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и электроаспиратора соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

4.3. Работу по вводу пробы в испаритель хроматографа выполнять в хлопчатобумажных перчатках.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию, не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия.

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка измерительной аппаратуры, подготовка сорбционных трубок, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор НДМА для градуировки (С = 500 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 25 см^3 вводят 12,5 мг НДМА и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – 30 суток.

Исходный раствор НДМА для градуировки № 2 (С = 5 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вводят 1 см^3 исходного градуировочного раствора № 1 и доводят объем колбы 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – 30 суток.

Рабочий раствор НДМА для градуировки (С = 0,5 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вводят 10 см^3 исходного градуировочного раствора № 2 и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике – 20 суток.

Раствор гексаметилдисилазана В 30 см^3 толуола растворяют 5 см^3 гексаметилдисилазана.

Раствор гидроксида калия Растворяют 0,1 г гидроксида калия в 60 см^3 этилового спирта.

Серной кислоты 15 %-ный раствор В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50—60 см^3 дистиллированной воды, добавляют 8,2 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Серной кислоты 1,5 %-ный раствор. В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 вводят 100 см^3 15 %-го раствора серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор Carbowax 20M В 60 см^3 хлороформа растворяют 0,3 г Carbowax 20M.

7.2. Подготовка измерительной аппаратуры

Подготовка хроматографической колонки. Хроматографическую колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, толуолом и заполняют раствором гексаметилдисилазана. Этим же раствором обрабатывают стекловату, используемую для закрепления насадки в колонке. Через 5—6 ч раствор сливают, колонку высушивают в токе азота, а стекловату – в сушильном шкафу при 100—110 °С.

В фарфоровую чашку высыпают 2 г хроматона и заливают 60 см^3 раствора гидроксида калия. Испаряют этиловый спирт, нагревая насадку на водяной бане до сыпучего состояния. Затем насадку заливают 60 см^3 раствора Carbowax 20M, также испаряют хлороформ и окончательно высушивают насадку при 100—110 °С. Силанизированную колонку заполняют подготовленным сорбентом, оставляя пустым конец колонки, входящий в испаритель Колонку подсоединяют к испарителю и кондиционируют в течение 10—12 ч без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150 °С и расходе газа-носителя 20 см^3/мин. Подготовленную колонку охлаждают и подсоединяют к детектору.

Установление рабочего режима хроматографа:

температура колонки	80 °С;
температура испарителя	150 °С;
температура детектора	390 °С;
расход газа-носителя (азот)	20 см^3/мин,
расход водорода	15 см^3/мин;
расход воздуха	150 см^3/мин;
ориентировочное время удерживания НДМА	260 с.

7.3. Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки кипятят в дистиллированной воде в течение 20 мин. Затем сушат в сушильном шкафу при 100—110 °С.

Сорбционную трубку концом с гранулами опускают в 15 %-ный раствор серной кислоты на высоту слоя гранул. Затем трубку вынимают из раствора и выдувают грушей излишки раствора. Трубку тщательно обтирают фильтровальной бумагой и заглушают с обоих концов. Подготовленные сорбционные трубки могут храниться 14 суток.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки по градуировочным растворам НДМА. Она выражает зависимость высоты пика (мВ) от количества определяемого вещества (мкг). Для этого готовят 5 серий растворов Каждая серия состоит из 6 растворов с концентрациями 0,001—0,03 мкг/см^3. Градуировочные растворы готовят в соответствии с табл. 1 в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Объем колб доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций нитрозодиметиламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора (C = 0,5 мкг/см^3), см^3	0,2	0,4	1,0	2,0	3,0	6,0
Концентрация градуировочного раствора, мкг/см^3	0,001	0,002	0,005	0,01	0,015	0,030

Срок хранения растворов № 1—6 – 5 суток в холодильнике.

Сорбционную трубку концом, содержащим стеклянные гранулы, помещают в пробирку вместимостью 5 см^3 и вводят пипеткой через открытый конец трубки 3 см^3 градуировочного раствора. Прокачивают раствор через слой гранул с помощью резиновой груши и вынимают трубку из пробирки. В пенициллиновый флакон вместимостью 25 см^3 засыпают (17 ± 0,5) г гидроокиси калия и вливают раствор из пробирки. Закрывают флакон резиновой пробкой с прокладкой из фторпластовой пленки и обжимают прессом. Встряхивают флакон несколько раз, помещают в термостат и выдерживают 5 мин при температуре 90 °С. Анализируют 1 см^3 газовой фазы, отбирая ее шприцем, предварительно прогретым при 90 °С. Анализ газовой фазы проводят дважды

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывают высоту пика НДМА и по средним результатам измерений строят градуировочную характеристику. Градуировку проверяют каждый раз перед проведением измерений.

7.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01—86.

Для отбора пробы сорбционную трубку, обернутую в черную бумагу, устанавливают вертикально гранулами вниз, к открытому концу трубки подсоединяют аспиратор и протягивают 100 дм^3 анализируемого воздуха со скоростью 5 дм^3/мин. После отбора пробы сорбционную трубку заглушают с обоих концов, снабжают сопроводительным документом по утвержденной форме и отправляют в лабораторию для анализа. Пробы могут храниться в холодильнике в течение 5 суток.

8. Выполнение измерений

Сорбционную трубку с пробой помещают в пробирку вместимостью 5 см^3 концом, содержащим гранулы, и вводят пипеткой через открытый конец трубки 3 см^3 дистиллированной воды. Прокачивают грушей раствор через слой гранул и анализируют в условиях построения градуировочной характеристики.

9. Обработка результатов измерений

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывается высота пика НДМА.

Концентрации НДМА в воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

m – масса НДМА, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям, дм^3:

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

V_t –объем пробы воздуха при температуре отбора, дм^3;

P – атмосферное давление, мм рт. ст.;

T – температура воздуха, °С.

10. Оформление результатов анализа

Результаты измерений оформляют протоколом в виде C, мг/м^3 $\pm$ 24 % или $C \pm 0{,}24C$ с указанием даты проведения анализа, места отбо-

ра пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания N-нитрозодиметиламина проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания в градуировочных растворах (мкг):

$$C_i = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_i \right), \text{ где}$$

n – число измерений вещества в пробе градуировочного раствора,

C_i – результат измерения содержания вещества в i-ой пробе градуировочного раствора, мкг.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения содержания вещества в градуировочном растворе:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(C_i - \overline{C_i} \right)^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta \overline{C_i} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

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

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C_i}}{C_i} \cdot 100, \%$$

Если $\delta \leq 24$ %, то погрешность измерений удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения

Газохроматографическое определение N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе

Методические указания МУК 4.1.1869—04

Редакторы Аванесова Л. И , Акопова Н Е
Технический редактор Ломанова Е В

Подписано в печать 24 08 04

Формат 60x88/16 Печ л 0,75

Тираж 3000 экз Заказ 62

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер , д 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава РФ
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел 198-61-01

gost.e-ecolog.ru