4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воздухе

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1044—1053—01

Выпуск 2

Часть 2

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** концентраций химических веществ в воздухе: Сборник методических указаний.—Вып 2.—Ч. 2.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.—64 с.

ISBN 5—7508—0306—6

1. *Подготовлен НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН авторским коллективом под руководством А. Г. Малышевой (А. Г. Малышева, Н. П. Зиновьева, А. А. Беззубов, Т. И. Голова).*

2. Утвержден и введен в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации – Первым заместителем министра здравоохранения Российской Федерации – Г. Г. Онищенко 5 июня 2001 г.

3. Введен впервые.

ББК 51. 21

Редакторы Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технические редакторы Климова Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 31.01.02

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,0

Тираж 3000 экз. Заказ 3

ЛР № 021232 от 23.06.97 г.
Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

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

© Минздрав России, 2002
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1050—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа атмосферного воздуха для определения в нем содержания тетраэтилсвинца (ТЭС) в диапазоне концентраций 0,00004—0,0005 мг/м^3.

$Pb(C_2H_5)_4$ Мол. масса 323,44

Тетраэтилсвинец – бесцветная, прозрачная жидкость. Температура кипения 200 °С с разложением, температура плавления 136 °С, давление паров 0,05 мм рт.ст. (0 °С).

Тетраэтилсвинец – сильный нервный яд, поражающий центральную нервную систему. ПДК$_{м.р.}$ – 0,0001 мг/м^3, ПДК$_{с.с.}$ – 0,00004 мг/м^3, относится к 1 классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций тетраэтилсвинца выполняют методом газожидкостной хроматографии с фотоионизационным детектированием. Концентрирование тетраэтилсвинца из воздуха осуществляют на твердый сорбент. Десорбцию вещества с сорбента проводят хлороформом.

Нижний предел измерения в объеме пробы 0,00004 мг/м^3.

Определению не мешают примеси летучих органических веществ: алифатические углеводороды от C_1 до C_{12}; бензол, толуол, этилбензол, изомеры ксилола, галоидзамещенные углеводороды.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый серии «Цвет-560» с фотоионизационным детектором Аспиратор ПУ-1Э с погрешностью не более 5 %. Аттестат ВНИИМ 2421-249	
Секундомер механический	ТУ 25—1894—003—09
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—55 °С, цена деления 1 °С	ГОСТ 215-73Е
Весы аналитические лабораторные типа ВЛР-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—73
Микрошприц МШ-10М	ТУ 2.833.106
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Колбы мерные емкостью 50, 250 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки емкостью 0,2 см^3	ГОСТ 29169—91
Пробирки с притертой пробкой емкостью 5 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Цилиндр мерный, емкостью 50 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Колба коническая емкостью 250 см^3	ГОСТ 25336—82Е
Чаша выпарительная	ГОСТ 9147—80
Пикнометр с притертой пробкой, емкостью 5 см^3	ГОСТ 22524—77
Воронка стеклянная	ГОСТ 25336—82

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая металлическая Х18Н10Т 2000 х 3 мм	
Трубка сорбционная стеклянная длиной 8 см, внутренним диаметром 0,4 см, толщина стенок 0,1 см	
Устройство ультразвуковой очистки УЗ 01-0,1 «Реут-0,01», ПС ЛКЗ.836.000	
Шкаф сушильный лабораторный СНВС, обеспечивающий поддержание температуры от + 50 °С до 250 °С	ТУ 16.531.743—83
Баня водяная лабораторная	ТУ 64—12850—76
Набор сит лабораторных «Физприбор»	
Насос вакуумный типа 461М	
Эксикатор	ГОСТ 25336—82

3.3. Материалы

Азот сжатый, ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Стеклоткань	ГОСТ 10146—79
Стеклянные заглушки	

3.4. Реактивы

Ацетон, ч.	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гексаметилдисилазан (ГМДС) фирма «Lachema» (Чехия) н-Гексан, ч.	ТУ 6—09—3375—78
Диэтиловый эфир	ГОСТ 6265—74
Кислота хлористо-водородная, х. ч.	ГОСТ 3118—77
Кислота хлористо-водородная, фиксанал 0,1 Н	ТУ 6—09—2540
Серебро азотно-кислое, ч. д. а.	ГОСТ 1277—75
Спирт изопропиловый, ч.	ТУ 9805—84
Сорбент 5 % SE-30 на хроматоне N-AW (фр. 0,16—0,2 мм) фирма «Lachema» (Чехия)	
Силикагель марки КСК и КСМ, 0,25—0,5 мм	ТУ 38.102.185—87
Тетраэтилсвинец технический, регламент № 11 ОАО «Синтез» (г. Дзержинск)	
Хлороформ, х. ч.	ГОСТ 20015—88

4. Требования безопасности

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

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

4.3. Все работы с тетраэтилсвинцом должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-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 ГОСТу 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 хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Подготовка измерительной аппаратуры

Фотоионизационный детектор с безэлектродной ксеноновой ультрафиолетовой лампой монтируют в модуль аналитического блока на место пламенно-ионизационного детектора. Подсоединение хроматографической колонки проводят согласно ТО 1.550.168—01 на «Цвет-560».

7.2. Подготовка разделительной колонки

Разделительную колонку промывают несколько раз 0,1 Н раствором хлороводородной кислоты (фиксанал), затем дистиллированной водой, ацетоном, гексаном, после чего просушивают азотом или воздухом для удаления паров растворителей. Подготовленную колонку прокаливают 30 мин при температуре 100—150 °С.

Готовым сорбентом, подсушенным в течение 2 ч при 120 °С, заполняют хроматографическую колонку. При этом один конец колонки закрывают тампоном из прокаленной стеклоткани и подсоединяют к вакуум-насосу. К другому концу подсоединяется воронка, куда небольшими порциями засыпается сорбент. Включают насос и при легком постукивании происходит заполнение колонки сорбентом (объем сорбента должен быть не менее 14 $см^3$). Затем колонку устанавливают в хроматограф, не подсоединяя к детектору, и проводят кондиционирование колонки в токе азота не более 0,1 $дм^3$/мин в режиме программирования температуры 60—180 (200) °С со скоростью 1 град/мин. При температуре 180—200 °С колонка кондиционируется в течение 4—6 часов. Прокондиционированную колонку подсоединяют к детектору и устанавливают рабочий режим. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки перед использованием необходимо промыть хромовой смесью, проточной, дистиллированной водой и высушить в сушильном шкафу при температуре не более 100—120 °С.

Силикагель марки КСК и КСМ (фракция 0,25—0,50 мм) заливают раствором хлористо-водородной кислоты (1 : 1) и кипятят в течение 2 ч. Затем силикагель промывают дистиллированной водой до отсутствия реакции на Cl-ион (с нитратом серебра) и высушивают при температуре 250 °С. Подготовленный таким образом силикагель силанизируют гексаметилдисилазаном (ГМДС), залив 50 $см^3$ силикагеля раствором ГМДС в гексане (14 $см^3$ ГМДС и 100 $см^3$ гексана). Соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают содержимое на водяной бане при температуре 70—80 °С в течение 5 ч. Затем носитель отделяют декантацией и промывают несколькими порциями гексана. После этого в колбу с силикагелем добавляют 100 $см^3$ изопропилового спирта, соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре 70—80 °С в течение 0,5 ч. После декантации силикагель еще раз промывают гек-

саном и затем высушивают на водяной бане под тягой до получения сыпучего порошка, который прокаливают в сушильном шкафу при температуре 250 °С в течение 4 ч. Непосредственно перед отбором пробы воздуха сорбционные трубки заполняют ≈ 0,5 г (≈ 0,75 см³) силанизированного силикагеля, который фиксируют с обеих сторон стеклотканью. Подготовленные сорбционные трубки герметизируют стеклянными заглушками.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

Исходный раствор тетраэтилсвинца для градуировки готовят весовым способом. На аналитических весах уравновешивают 2 пикнометра с притертыми пробками, вместимостью 5 см³. В пикнометр на левой чашке весов вносят $1 \cdot 10^{-2}$ см³ перегнанного ТЭС (≈ 18 мг) микрошприцем МШ-10М и определяют его массу. Пикнометр с навеской ТЭС заполняют хлороформом и количественно переносят содержимое в мерную колбу вместимостью 250 см³. Содержимое колбы доводят до метки хлороформом. Рассчитывают концентрацию ТЭС в полученном растворе по форме:

$$C = 1{,}6 \cdot 10^{-5} m x, \text{ где} \qquad (1)$$

C – концентрация ТЭС в растворе, мг/см³;

m – масса навески ТЭС, взятая для приготовления исходного раствора, мг;

x – массовая доля основного вещества в тетраэтилсвинце, взятая для приготовления раствора, %;

$1{,}6 \cdot 10^{-5}$ – коэффициент, учитывающий разбавление навески ТЭС при приготовлении раствора.

Срок годности исходного раствора не более 30 дней при хранении в темном прохладном месте.

Рабочий раствор тетраэтилсвинца для градуировки (с = 2 мкг/см³). 0,2 см³ исходного раствора помещают в колбу вместимостью 50 см³, объем до метки доводят хлороформом. Срок годности раствора не более 5 дней при хранении в темном прохладном месте.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают с использованием градуировочного коэффициента на градуировочных растворах, анализируемых в следующих условиях:

температура термостата колонок 110—120 °С;

температура испарителя	150 °С;
температура детектора	130 °С;
расход газа-носителя (азота)	25 см³/мин;
скорость диаграммной ленты	240 мм/мин;
объем вводимой пробы	2—5 10^{-3} см³;
шкала измерителя тока	4 10^{-12} А;
время удерживания тетраэтилсвинца	4 мин 2 с – 5 мин 2 с.

На полученной хроматограмме измеряют высоты пиков тетраэтилсвинца и по средним значениям из 2 измерений вычисляют градуировочный коэффициент (K) по формуле:

$$K = \frac{C_{гр}}{h}, \text{ где}$$

$C_{гр}$ – концентрация ТЭС в рабочем растворе, мкг/см³;

h – высота пика ТЭС на хроматограмме, см.

Градуировочный коэффициент определяют ежедневно перед началом работы.

7.6. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух с помощью аспиратора с объемным расходом 2 дм³/мин прокачивают по 30 мин через сорбционную трубку в течение суток. Объем отобранной пробы составляет 300—400 дм³. Концы сорбционной трубки заглушают стеклянными заглушками. Анализ проводят в день отбора проб.

8. Выполнение измерений

Содержимое сорбционной трубки высыпают в пробирку с притертой пробкой и заливают 1 см³ хлороформа. Проводят экстракцию ТЭС, поместив пробирку в генератор ультразвуковых колебаний (УЗ) при уровне воды в генераторе чуть выше уровня хлороформа, в течение 15 мин. Затем проводят анализ хлороформного экстракта не более чем через 10 минут после экстракции в условиях анализа градуировочных растворов согласно п. 7.5. Концентрацию тетраэтилсвинца (мг/см³) в экстракте определяют по формуле:

$$C = \frac{h}{K}, \text{ где}$$

h – высота пика тетраэтилсвинца, найденная на хроматограмме, см;

K – градуировочный коэффициент.

Для более точной идентификации проводят анализ «холостой» пробы на отсутствие пика тетраэтилсвинца.

9. Вычисление результатов измерения

Концентрацию тетраэтилсвинца в атмосферном воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C_1 = C\frac{V_1}{V_2 \cdot V_0}, \text{ где}$$

V_1 – объем хлороформа, взятый для экстракции, см³;

V_2 – объем хлороформа, взятый для анализа, см³;

C – концентрация тетраэтилсвинца в экстракте, мг/см³;

V_0 – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

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

V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, дм³;

P – атмосферное давление, мм рт. ст.;

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

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций тетраэтилсвинца оформляют протоколом в виде: С, мг/м³ ± 25 % или С ± 0,25С, мг/м³ с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания тетраэтилсвинца проводят на градуировочных растворах.

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

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

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, определяемых по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

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

Если $\delta \leq 25\ \%$, то погрешность измерений удовлетворительная.

Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Методические указания разработаны А. М. Бондаренко, Т. А. Бранцевой, В. И. Калмановским, А. А. Мироновым (Муниципальное предприятие «Региональный центр экологического мониторинга», г. Дзержинск Нижегородской обл.).

gost.e-ecolog.ru