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 4.1.1048а—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение никотина в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ атмосферного воздуха или воздушной среды помещений жилых и общественных зданий для определения в нем содержания никотина в диапазоне концентраций 0,0002—0,004 мг/м³.

$C_{10}H_{14}N_2$ Мол. масса 162,23

Никотин представляет собой бесцветную жидкость с характерным раздражающим запахом. Плотность 1,01 г/см³. Температура кипения 247,3 °С. Растворяется во всех отношениях при температуре ниже 60 °С в воде, неограниченно в спирте и эфире, легко растворим в хлороформе и петролейном эфире. На воздухе окрашивается в коричневый цвет.

Никотин – сильный яд, действующий на центральную и периферическую нервную систему.

Предельно допустимая средне суточная концентрация в атмосферном воздухе никотина, содержащегося в пыли выбросов табачной фабрики, равна 0,0004 мг/м³, максимальная разовая концентрация – 0,0008 мг/м³, класс опасности – 4.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 23 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций никотина основано на концентрировании его из воздуха на адсорбент, экстракции диэтиловым эфиром, упаривании до органического масла, реэкстракции этанолом, газохроматографическом разделении на капиллярной колонке и количественном определении по индивидуальным характеристическим ионам.

Нижний предел измерения в объеме экстракта 0,002 мкг.

Определению не мешают другие классы органических соединений.

Продолжительность проведения хромато-масс-спектрометрического анализа 24 мин.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором	
Программное обеспечение HPG 1034	
MS Chem Station (серия DOS)	
Библиотека NBS 54	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Микрошприц МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73Е
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 1770—74Е, 29169—91

Электроаспиратор ПУ-2 Эп

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная хроматографическая длиной 30 м внутренним диаметром 0,25 мм с

неподвижной фазой метилполисилоксаном
с 5 % фенильных групп (HP-5MS)
Трубки сорбционные из молибденового стекла
длиной 80 мм внутренним диаметром 1 мм
Баня водяная
Дистилятор ТУ 61—1—721—79
Микрососуды стеклянные с узким
коническим дном типа
Microvial фирмы Хьюлетт-Паккард
Шкаф сушильный электрический типа 2В-151
Эксикатор

3.3. Материалы

Гелий газообразный марки А ТУ 51—940—80
Заглушки из фторопласта или
силиконовый шланг со стеклянными пробками
Мешочки для активированного угля марлевые
Стекловата, промытая

3.4. Реактивы

Активированный уголь любой марки
Силикагель КСК, крупнозернистый
Никотин, х. ч., Schuchardt (ФРГ)
Силохром С-120,
фракция 0,2—0,355 мм ТУ 6—09—17—48—82
Эфир диэтиловый, стабилизированный,
Госфакопея
Натрий гидроксид, х. ч. ГОСТ 4328—77
Вода дистиллированная ГОСТ 6709—77
Этанол, х. ч. ТУ 6—09—1710—77

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 и ГОСТу 12.1.007—76.

4.2. При выполнении измерений концентраций никотина с использованием хромато-масс-спектрометра и электроаспиратора следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

4.3. Диэтиловый эфир и этанол являются наркотиками и при работе с ними следует соблюдать меры безопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.007—76.

5. Требования к квалификации оператора

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

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 хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

7. Подготовка к выполнению измерений и проведение измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: подготовку сорбента, приготовление растворов, подготовку хроматографической колонки и сорбционных трубок, подготовку стеклоты, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. 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 притертой 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.

7.2. Приготовление растворов

Исходный раствор никотина для градуировки (с = 1 мг/см^3). Навеску никотина в количестве 100 мг вносят в мерную колбу вмести-

мостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения исходного раствора – 30 дней в холодильнике.

Рабочий раствор никотина (с = 0,02 мг/см³). 2 см³ исходного раствора никотина вносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения рабочего раствора – 10 дней в холодильнике.

Гидроксид натрия, 1 %-ный раствор. 1 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде. Объем доводят до 100 см³.

7.3. Подготовка хроматографической колонки

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

7.4. Подготовка сорбционных трубок

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

7.5. Подготовка стекловаты

Стекловату промывают 1 %-ным раствором гидроксида натрия, дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при 100 °С.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах никотина. Она выражает зависимость суммарной площади пиков индивидуальных характеристических ионов никотина (безразмерные компьютерные единицы) от его количества в мкг и строится по 5 сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 7 растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 25 см³. Для этого в каждую колбу вносят пипеткой рабочий раствор никотина в соответствии с табл. 1, приливают этанол до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций никотина

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора никотина (с = 0,02 мг/см³),см³	0	1,25	2,5	6,25	12,50	18,75	25,0
Концентрация никотина, мкг/см³	0	1,0	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0
Содержание никотина в 2 мм³, мкг	0	0,002	0,004	0,01	0,02	0,03	0,04

При построении градуировочной характеристики в сорбционную трубку, предварительно вынув стекловату, на силохром С-120 микрошприцем наносят 2 мм³ градуировочного раствора, закрывают стекловатой и с другого конца трубки приливают по каплям 1,5 см³ диэтилового эфира. Элюат, содержащий никотин собирают в микрососуд с узким коническим дном и упаривают эфир на водяной бане при 45°С. Остаток растворяют в 2 мм³ этанола и 2 мм³ экстракта анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа:

температура испарителя	220 °С;
температура хроматографической колонки в течение 2 мин	100 °С;
затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до	210 °С;
общее время анализа	24 мин;
время удерживания никотина	11,65 мин;
время задержки деления потока газа-носителя при вводе пробы	0,75 мин.

Масс-спектры электронного удара органических соединений получают при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре масс-селективного детектора 172 °С. Диапазон сканирования масс: 84, 133, 161, 162, 163 m/z. Число сканирований в секунду 1,2, число выборок 2, напряжение на электронном умножителе 1635 в, ток эмиссии 50 мкА.

На полученной хроматограмме рассчитывают площадь пика никотина и по результатам анализа 5 серий строят градуировочную характеристику никотина. Градуировку проверяют 1 раз в полгода.

7.7. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух аспирируют с помощью электроаспиратора через сорбционную трубку со скоростью 0,4 дм³/мин в течение 25 мин. Объем отобранного воздуха 10 дм³. Трубки с отобранными пробами закрывают заглушками. Срок хранения отобранных проб не более 1 суток в холодильнике.

8. Выполнение измерений

Никотин, сконцентрированный на сорбенте, элюируют пропусканием через сорбционную трубку 1,5 см³ диэтилового эфира в направлении, противоположном протягиванию воздуха. Элюат собирают в микрососуд с узким коническим дном и упаривают эфир на водяной бане при 45 °С. К остатку добавляют 2 мм³ этанола и 2 мм³ экстракта анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором в условиях, описанных в п. 7.6.

Рассчитывают суммарную площадь пика никотина и по градуировочной характеристике определяют его массу в пробе.

9. Вычисление результатов измерений

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

$$C = \frac{m}{V_o}, \text{ где}$$

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

V_0 – объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к нормальным условиям, дм³.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций никотина оформляют протоколом в виде: С, мг/м³ ± 23 % или С ± 0,23С, 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 никотина 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 $\delta \leq 23\ \%$, то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой, А. А. Беззубовым, Е. Г. Растянниковым, И. В. Баевой, И. К. Остапович (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).

gost.e-ecolog.ru