

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

ББК 51.21

О60

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

ISBN 5—7508—0306—6

1. Подготовлен НИИ экологии человека и гигиены окружающей сре-
ды 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 сани-
тарным врачом Российской Федерации – Первым заместителем минист-
ра 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 60х88/16

Тираж 3000 экз.

Печ. л. 4,0

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/м³.

Pb(C₂H₅)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/м³, ПДК_{с.с.} – 0,00004 мг/м³, 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/м³.

Определению не мешают примеси летучих органических веществ: алифатические углеводороды от C₁ до C₁₂; 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
Стеклообразные заготовки	

3.4. *Реактивы*

Ацетон, ч.	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гексаметилдисилазан (ГМДС) фирма «Lachema» (Чехия) n-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-кислородное, 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 легко воспламеняющимися веществами по ГОСТу 12.1.005—88.

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и электроасpirатора 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 $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$, 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 N раствором хлороводородной кислоты (фиксана), затем дистиллированной водой, ацетоном, гексаном, после чего просушивают азотом или воздухом для удаления паров растворителей. Подготовленную колонку прокаливают 30 мин при температуре 100—150 °C.

Готовым сорбентом, подсушенным в течение 2 ч при 120 °C, 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 см³). Затем колонку устанавливают в хроматограф, не подсоединяя к детектору, и проводят кондиционирование колонки в токе азота не более 0,1 дм³/мин в режиме программирования температуры 60—180 (200) °C со скоростью 1 град/мин. При температуре 180—200 °C 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 °C.

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 °C. Подготовленный таким образом силикагель силикализуют гексаметилдисилазаном (ГМДС), залив 50 см³ силикагеля раствором ГМДС в гексане (14 см³ ГМДС и 100 см³ гексана). Соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают содержимое на водяной бане при температуре 70—80 °C в течение 5 ч. Затем носитель отделяют декантацией и промывают несколькими порциями гексана. После этого в колбу с силикагелем добавляют 100 см³ изопропилового спирта, соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре 70—80 °C 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 $\approx 0,5$ г ($\approx 0,75$ 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 уравнивают 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 формуле:

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

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 ($c = 2$ 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 см ³ /мин;
скорость диаграммной ленты	240 мм/мин;
объем вводимой пробы	2—5 · 10 ⁻³ см ³ ;
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:

$$K = \frac{C_{\text{гр}}}{h}, \text{ где}$$

$C_{\text{гр}}$ — 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.

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

V_i – 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: C , мг/м³ ± 25 % или $C \pm 0,25C$, 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):

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

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:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta \bar{C}_i = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

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

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

$$\delta = \frac{\Delta \bar{C}_i}{\bar{C}_i} \cdot 100, \%$$

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.).