

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 Климova Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 31.01.02

Формат 60x88/16

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/м<sup>3</sup>.

Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>

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<sub>м.р.</sub> – 0,0001 мг/м<sup>3</sup>, ПДК<sub>с.с.</sub> – 0,00004 мг/м<sup>3</sup>, относится к I 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<sup>3</sup>.

Определению не мешают примеси летучих органических веществ: алифатические углеводороды от С<sub>1</sub> до С<sub>12</sub>; 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 <sup>3</sup>	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки емкостью 0,2 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29169—91
Пробирки с притертой пробкой емкостью 5 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770—74Е
Цилиндр мерный, емкостью 50 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770—74Е
Колба коническая емкостью 250 см <sup>3</sup>	ГОСТ 25336—82Е
Чаша выпарительная	ГОСТ 9147—80
Пикнометр с притертой пробкой, емкостью 5 см <sup>3</sup>	ГОСТ 22524—77
Воронка стеклянная	ГОСТ 25336—82

3.2. *Вспомогательные устройства*

Колонка хроматографическая металлическая Х18Н10Т 2000 x 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-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 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 (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<sup>3</sup>). Затем колонку устанавливают в хроматограф, не подсоединяя к детектору, и проводят кондиционирование колонки в токе азота не более 0,1 дм<sup>3</sup>/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  $\text{Cl}^-$ -ион (с нитратом серебра) и высушивают при температуре 250 °С. Подготовленный таким образом силикагель силицизируют гексаметилдисилазаном (ГМДС), залив 50 см<sup>3</sup> силикагеля раствором ГМДС в гексане (14 см<sup>3</sup> ГМДС и 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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  $\approx 0,5$  г ( $\approx 0,75$  см<sup>3</sup>) 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 см<sup>3</sup>. В пикнометр на левой чашке весов вносят  $1 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup> перегнанного ТЭС ( $\approx 18$  мг) микрошприцем МШ-10М и определяют его массу. Пикнометр с навеской ТЭС заполняют хлороформом и количественно переносят содержимое в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. 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/см<sup>3</sup>;

$m$  – 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/см<sup>3</sup>). 0,2 см<sup>3</sup> исходного раствора помещают в колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 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 <sup>3</sup> /мин;
скорость диаграммной ленты	240 мм/мин;
объем вводимой пробы	2—5 · 10 <sup>-3</sup> см <sup>3</sup> ;
шкала измерителя тока	4 · 10 <sup>-12</sup> 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/см<sup>3</sup>;

$h$  — 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 дм<sup>3</sup>/мин прокачивают по 30 мин через сорбционную трубку в течение суток. Объем отобранной пробы составляет 300—400 дм<sup>3</sup>. 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 см<sup>3</sup> 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/см<sup>3</sup>) 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/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

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

$V_1$  – объем хлороформа, взятый для экстракции, см<sup>3</sup>;

$V_2$  – объем хлороформа, взятый для анализа, см<sup>3</sup>;

$C$  – концентрация тетраэтилсвинца в экстракте, мг/см<sup>3</sup>;

$V_0$  – объем исследуемой пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм<sup>3</sup>.

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

$V_i$  – объем воздуха, отобранный для анализа, дм<sup>3</sup>;

$P$  – 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/м<sup>3</sup> ± 25 % или  $C \pm 0,25C$ , мг/м<sup>3</sup> 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:

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

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.).