

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе

Дата введения - с момента утверждения
РАЗРАБОТАНЫ А.Г.Малышевой и Е.Г.Растягниковым (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н.Сысина РАМН, г.Москва).

УТВЕРЖДЕНЫ Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России - заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 31 октября 1996 года.

Настоящие методические указания устанавливают методику хромато-масс-спектрометрического количественного химического анализа атмосферного воздуха для определения в нем содержания летучих органических веществ в диапазоне концентраций 0,001-0,2 мг/м³ для стирола, ацетофенона и нафталина и 0,01-4,0 мг/м³ для других веществ.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл.1.

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ и гигиенические нормативы

Вещество	Формула	Мол. масса	Т. кип., °С	Плотн., г/см ³	Масс-спектры	ПДК, мг/м ³		Класс опасн.
						м.р.	с.с.	
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,08	56,2	0,791	43 58 42 27 39 29 26 44 100 33 7 6 4 4 4 4	0,35	0,35	4
Этилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	88,10	77,2	0,901	43 29 45 61 27 70 42 88 100 21 14 12 11 8 6 5	0,1	0,1	4
Метилметакрилат	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	100	0,936	41 69 39 43 100 56 29 71 100 80 38 36 34 17 15 15	0,1	0,01	3
Изобутанол	C ₄ H ₁₀ O	74,12	108	0,805	43 42 33 41 31 27 39 74 100 56 55 51 40 23 13 10	0,1	0,1	4
Бутанол	C ₄ H ₁₀ O	74,12	117,5	0,809	31 56 41 43 27 42 39 74 100 84 61 60 53 32 17 1	0,1	0,1	3
Бутилацетат	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,16	126,5	0,882	43 56 41 27 29 73 61 28 100 38 18 15 14 13 12 10	0,1	0,1	4
Циклогексанон	C ₆ H ₁₀ O	98,15	156,7	0,948	55 42 98 41 27 39 69 70 100 26 31 31 30 26 25 21	1,4	1,4	4
Ацетофенон	C ₈ H ₈ O	120,15	202,3	1,026	105 77 51 120 43 50 106 78 100 81 30 27 17 13 8 8	0,003	0,003	3
Пентаналь	C ₅ H ₁₀ O	86,14	103,4	0,809	44 58 29 41 57 43 27 39 100 50 41 30 30 28 20 11	0,03	-	4

Гексаналь	$C_6H_{12}O$	100,16	131	0,835	44 56 41 42 57 27 29 71 100 86 74 67 54 41 38 27	0,02	-	2
Гептаналь	$C_7H_{14}O$	114,19	155	0,823	44 43 70 41 55 29 57 27 100 78 71 61 51 44 43 40	0,01	-	3
Октаналь	$C_8H_{16}O$	128,22	163,4	0,821	43 29 41 44 57 55 56 84 100 91 90 72 63 51 51 46	0,02	-	2
Нонаналь	$C_9H_{18}O$	142,18	190	0,828	43 44 58 57 41 59 72 87 100 99 83 72 60 51 50 41	0,02	-	2
Деканаль	$C_{10}H_{20}O$	156,27	208	0,828	57 43 41 55 42 44 70 82 100 94 86 83 54 53 50 49	0,02	-	2
Бензальдегид	C_7H_6O	106	179	1,050	77 106 105 51 50 78 52 74 100 93 92 47 28 19 12 9	0,04	-	4
Гексан	C_6H_{14}	86,18	68,7	0,659	57 43 41 29 56 27 42 86 100 77 72 54 49 45 40 14	60	-	4
Гексен-1	C_6H_{12}	84,16	63,5	0,673	41 56 42 55 43 27 39 84 100 90 73 61 59 57 45 30	0,4	0,085	3
Гептен-1	C_7H_{14}	98,19	96,6	0,697	41 56 29 55 42 27 39 98 100 87 71 60 53 48 43 17	0,35	0,065	3
Циклогексан	C_6H_{12}	84,16	81,4	0,778	56 84 41 55 42 39 69 27 100 73 62 34 29 24 23 23	1,4	1,4	4
Бензол	C_6H_6	78,0	80,0	0,879	78 52 51 77 50 39 79 76 100 19 18 15 15 13 7 6	1,5	0,1	2
Толуол	C_7H_8	92,0	110,0	0,867	91 92 39 65 63 51 90 93 100 75 15 12 8 8 6 5	0,6	0,6	3
Ксилол (м+п)	C_8H_{10}	106,1	138,3	0,861	91 106 105 77 51 39 92 27 100 63 28 14 14 14 8 8	0,2	0,2	3
Ксилол (о)	C_8H_{10}	106,1	144,4	0,880	91 106 105 77 51 39 92 27 100 63 28 14 14 14 8 8	0,2	0,2	2
Этилбензол	C_8H_{10}	106,1	136,2	0,867	91 106 51 92 77 65 39 78 100 33 11 8 8 8 8 7	0,02	0,02	3
Стирол	C_8H_8	104,15	145,2	0,906	104 103 78 51 77 105 52 50 100 40 30 26 18 9 9 8	0,04	0,002	3
Метилстирол	C_9H_{10}	118	162	0,914	118 117 103 78 77 115 51 100 74 56 35 28 24 24	0,04	0,04	3
Изопропилбензол	C_9H_{12}	120,19	152,4	0,862	105 120 77 79 51 106 103 100 26 13 11 11 9 7	0,014	0,014	4
Пропилбензол	C_9H_{12}	120,19	159	0,862	91 120 92 65 39 78 51 105 100 23 11 9 7 6 5 4	-	-	-
1-метил-3-этилбензол	C_9H_{12}	120,19	161,3	0,869	105 120 106 91 77 39 79 51 100 31 9 9 9 8 6 6	-	-	-
1-метил-4-этилбензол	C_9H_{12}	120,19	161,99	0,861	105 120 106 91 77 39 79 51 100 31 9 9 9 8 6 6	-	-	-
1-метил-2-этилбензол	C_9H_{12}	120,19	165	0,881	105 120 106 91 77 39 79 51 100 31 9 9 9 8 6 6	-	-	-

1,3,5-триметилбензол	C ₉ H ₁₂	120,19	164,7	0,865	105 120 119 77 39 106 91 100 58 15 11 10 9 9	-	-	-
1,2,4-триметилбензол	C ₉ H ₁₂	120,19	169,3	0,876	105 120 119 77 39 106 91 100 58 15 11 10 9 9	-	-	-
1,2,3-триметилбензол	C ₉ H ₁₂	120,19	176,1	0,894	105 120 119 77 39 109 91 100 58 15 11 10 9 9	-	-	-
Бутилбензол	C ₁₀ H ₁₄	134,22	183,3	0,860	91 92 134 65 105 39 27 100 58 27 10 9 8 6	-	-	-
Нафталин	C ₁₀ H ₈	128,17	218	0,963	128 129 127 51 64 126 102 100 10 10 10 8 6 6	0,003	0,003	4
α -Пинен	C ₁₀ H ₁₆	136,24	157	0,862	93 92 91 77 39 79 121 100 29 24 21 19 18 13	-	-	-
Лимонен	C ₁₀ H ₁₆	136,24	177	0,841	68 93 67 39 79 94 136 53 100 55 44 31 23 22 21 20	-	-	-
Сероуглерод	CS ₂	76,14	46,2	1,261	76 32 44 78 77 46 100 20 17 8 1 0,3	0,03	0,005	2
Диметил-дисульфид	C ₂ H ₄ S ₂	94,19	109,7	1,057	94 45 79 46 47 15 48 61 100 60 56 36 25 18 13 12	0,7	-	4
Хлороформ	CHCl ₃	119,37	61,3	1,498	83 85 47 35 87 49 37 118 100 64 31 15 10 10 5 2	-	0,03	2
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	153,81	76,8	1,632	117 119 121 47 82 35 84 100 97 31 29 24 24 16	4	0,7	2
1,2-дихлорэтан	C ₂ H ₄ Cl ₂	98,25	83,7	1,258	27 62 49 63 64 98 51 100 100 92 56 31 30 24 18 14	3	1	2
1,1,1 -трихлорэтан	C ₂ H ₃ Cl ₃	133,29	74,1	1,323	97 99 61 117 119 63 101 100 64 48 19 18 16 10	2	0,2	4
Тетрахлорэтилен	C ₂ Cl ₄	112,6	132,0	1,107	166 164 129 131 168 94 47 100 78 65 62 47 30 26	0,5	0,06	2
Хлорбензол	C ₆ H ₅	112,6	132,0	1,107	112 77 114 51 50 38 113 100 50 32 16 15 8 7	0,1	0,1	3

Примечание: в колонке "Масс-спектры" в верхней строке - масса ионов, в нижней - их относительные погрешности.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерение концентрации летучих органических веществ основано на концентрировании их из воздуха на твердый полимерный сорбент, последующей термической десорбции, криогенном фокусировании в капилляре, газохроматографическом разделении на стеклянной капиллярной колонке с идентификацией по масс-спектрам.

Нижний предел измерения углеводородов в анализируемом объеме пробы - 0,006 мкг, кислородсодержащих соединений - 0,009 мкг, галогенсодержащих - 0,01 мкг, серосодержащих - 0,012 мкг.

Определению не мешает присутствие бутана, бутенов, пентана, циклопентана, метилгексанов,

метилгептанов и др. летучих органических веществ.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хромато-масс-спектрометр	ЛКБ-2091
Компьютерная система, обеспечивающая сбор и хранение всех масс-спектров в процессе проведения хроматографического анализа	
Газодиффузионный генератор ГПС-3	ГОСТ 12297-84
ГСО в ампулах NN 092-Э22, 092-Э23, 092-Э24, 092-Э27, 092-Э28, 092-Э29, 092-Э31, 092-Э32	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Линейка измерительная	ГОСТ 17435-72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309-75
Секундомер СДС пр-1-2-000	ГОСТ 5072-79
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТ 1770-74Е, 20292-74Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; пределы 0-100 °С, цена деления 0,1 °С	ГОСТ 215-73Е
Электроаспиратор М-822, погрешность ±10%	ТУ 64-1-862-77

3.2. Вспомогательные устройства

Стеклянная капиллярная хроматографическая колонка длиной 50 м, внутренним диаметром 0,36 мм, покрытая неподвижной фазой SE-30 с толщиной пленки 0,25 мкм.

Трубчатая электропечь длиной 160 мм и диаметром 13 мм

Сорбционные трубки из молибденового стекла длиной 200 мм и внутренними диаметрами: толстая - 8 мм и тонкая - 5,6 мм

Накидные гайки с прокладками из витона (диаметр отверстия 6,3 мм)

U-образный стеклянный капилляр длиной 140 мм и диаметром 0,7 мм

Толстостенный стеклянный капилляр длиной 200 мм, наружным диаметром 6,3 мм и внутренним диаметром 0,5 мм

Стеклянный сосуд Дьюара высотой 80 мм и внутренним диаметром 25 мм

Цилиндрический контейнер из дюралюминия с навинчивающейся крышкой длиной 250 мм и внутренним диаметром 35 мм

Эксикатор

3.3. Материалы

Азот жидкий

Гелий газообразный в баллоне

ТУ 51-940-80

Заглушки из фторопласта для сорбционных трубок

Стекловата силанизированная

3.4. Реактивы

Тенакс GC, зернением 0,2-0,25 мм фирмы "Alltech Associates", США

Уголь активированный

Силикагель КСК, крупнозернистый

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 хромато-масс-спектрометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на хромато-масс-спектрометре и владеющих техникой эксплуатации генераторов газодиффузионного типа.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150-69 при температуре воздуха (20±10) °С, атмосферном давлении 630-800 мм рт.ст. и влажности воздуха не более 80%;

- выполнение измерений на хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление сорбционных трубок, подготовка хроматографической системы, приготовление градуировочных парогазовых смесей, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление сорбционных трубок

Сорбционную трубку заполняют полимерным сорбентом тенакс, закрывают концы тампонами из стекловаты, помещают в нагретую до 300 °С трубчатую электропечь и выдерживают в токе гелия при скорости 15 см³/мин в течение 24 часов. По окончании кондиционирования трубки с заглушенными концами помещают для хранения в промытый и тщательно просушенный эксикатор, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным

углем.

7.2. Подготовка хроматографической системы

На крышке термостата газового хроматографа устанавливают штатив с вертикально закрепленной на нем трубчатой электропечью, внутри которой помещают толстостенный стеклянный капилляр, к которому подводят газ-носитель гелий. Выход капилляра, с помощью накидных гаек с прокладками из витона, соединяют с U-образным стеклянным капилляром, который, в свою очередь, подсоединяют непосредственно к стеклянной капиллярной хроматографической колонке. После того, как газовая линия хроматографической системы проверена на отсутствие утечек гелия, закрывают дверцу термостата хроматографа и проводят кондиционирование хроматографической колонки в токе гелия, поднимая температуру термостата со скоростью 6 град/мин до 250 °С. Колонку выдерживают при этой температуре в течение суток. После охлаждения термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к молекулярному сепаратору масс-спектрометра и записывают нулевую линию. При отсутствии заметных флуктуаций система готова к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных паровоздушных смесях бензола (толуола), получаемых на газодиффузионном генераторе ПГС-3. Она выражает зависимость площади пика бензола (безразмерные компьютерные единицы) от массы соединения (мкг) и строится по 4 сериям концентраций в диапазоне 0,01-0,5 мкг в пробе. Каждая точка градуировочного графика является результатом не менее 4-х измерений одной и той же концентрации. Выходящий из генератора паровоздушный поток объемом 50 см³ отбирают на тонкую трубку с тенаксом. Объемная скорость воздуха определяется производительностью ампулы с ГСО (мкг/мин), указанной в сертификате на ГСО, и создаваемой концентрацией. Для количественного определения других летучих органических соединений в воздухе рассчитывают их градуировочные поправочные коэффициенты по отношению к бензолу (толуолу), показывающие во сколько раз сигнал детектора полного ионного тока масс-спектрометра, отнесенный к единице массы бензола (толуола), отличается от сигнала детектора на единицу массы соединения (выбранные в качестве опорных веществ бензол или толуол всегда присутствуют в воздухе). При отсутствии стандартных образцов идентифицированных соединений градуировочные поправочные коэффициенты определяют с помощью их эталонов (не менее 98%). Для этого в условиях хроматографического анализа в прибор вводят микрошприцем, предварительно нагретым до 60-70 °С, одинаковые объемы насыщенных паров бензола (толуола) и эталонов анализируемых веществ. Массовое количество m (мкг), содержащееся в объеме V (мм³) паровоздушной пробы вещества, определяют по формуле:

$$m = 1,29 \cdot \frac{M \cdot P}{29 \cdot 760} \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot V,$$

где P - давление насыщенного пара вещества при температуре отбора, мм рт.ст.;

M - молекулярная масса соединения;

V - объем воздушной пробы, мм³;

Градуировку детектора полного ионного тока хромато-масс-спектрометра проводят при следующих условиях:

температура хроматографической колонки	в течение 5 минут комнатная, а затем программируемая до 240 °С со скоростью 6 °С/мин
температура термодесорбции	280-300 °С
расход газа-носителя	1,6 см ³ /мин
шкала усилителя детектора полного ионного тока	2 В
ионизирующее напряжение в момент записи хроматографа	25 эВ

ионизирующее напряжение в момент записи масс-спектра	70 эВ
ток эмиссии	50 мкА
ускоряющее напряжение	3500 В
температура ионного источника	270 °С
температура сепаратора	200 °С
диапазон сканируемых масс	25-236 а.е.м. (ат.ед.массы)
скорость сканирования магнитного поля магнита	250 масс/сек

Находящийся внутри термостата и соединенный с хроматографической колонкой U-образный стеклянный капилляр погружают в сосуд Дьюара с жидким азотом. Затем, ослабив обжимные гайки, из холодной электропечи вынимают постоянно находящийся в ней толстостенный стеклянный капилляр и вместо него в направлении, обратном пробоотбору, герметично закрепляют сорбционную трубку. В пространство между наружной стенкой сорбционной трубки и внутренней стенкой электропечи помещают термопару от испарителя хроматографа для контроля за температурой термодесорбции. Через 2-3 минуты после вытеснения воздуха из сорбционной трубки включают электропечь, которая постепенно (за 8-10 мин) нагревается от комнатной температуры до 300 °С. Эту температуру выдерживают еще 1-2 минуты, затем нагрев отключают. В течение этого времени газ-носитель полностью освобождает трубку от сконцентрированного в ней вещества и переносит его в U-образный замороженный капилляр. По завершении термодесорбции и криогенного фокусирования жидкий азот убирают и U-образный капилляр на 10-15 секунд погружают в стаканчик с налитой в него кипящей водой, в результате чего вещество поступает в капиллярную хроматографическую колонку. После появления хроматографического пика нагрев термостата хроматографа отключают, охлаждают хроматографическую колонку до комнатной температуры и извлекают охлажденную сорбционную трубку из электропечи, вставляя вместо нее толстостенный стеклянный капилляр. Градуировку проверяют 1 раз в полгода, либо сразу после ремонта хромато-масс-спектрометра или генератора ГПС-3.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01-86. Отбор проб воздуха осуществляют на толстые сорбционные трубки. Для этого через трубку с помощью аспиратора прокачивают 6 дм³ воздуха со скоростью 0,2 дм³/мин. На трубке обозначают стрелкой направление пробоотбора, а также фиксируют температуру воздушной среды и атмосферное давление. Трубки заглушают пробками из фторопласта и помещают в металлический контейнер, предназначенный для транспортирования. Срок хранения пробы при +4 °С - не более 2 недель.

8. Выполнение измерений

Перед тем, как проводить анализ на хромато-масс-спектрометре, пробу с толстой сорбционной трубки переводят на тонкую трубку, для чего подсоединяют их друг к другу, помещают первую трубку в предварительно нагретую до 280-300 °С и расположенную вне прибора электропечь и в течение 10 минут пропускают через них гелий со скоростью 10 см³/мин. После этого тонкую трубку отсоединяют от толстой и проводят с ней операции, описанные в п.7.3. Из массива масс-спектров, записанных компьютером в процессе магнитного сканирования, формируют хроматограмму полного ионного тока, по которой проводят идентификацию обнаруженных соединений. Идентификация состоит в сравнении записанных масс-спектров со стандартными (см.табл.) Для подтверждения масс-спектрометрической информации при идентификации ароматических соединений используют также индексы удерживания этих веществ на неполярной фазе.

9. Обработка результатов измерений

Количественную оценку каждого идентифицированного вещества проводят после компьютерного интегрирования хроматограммы полного ионного тока. На хроматограмме в первую очередь находят пик бензола (толуола) и определяют его концентрацию в атмосферном воздухе (мг/м³) по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0},$$

где m - масса бензола в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;
 V_0 - объем отобранного воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3 ;

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

где V_t - объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3 ;
 P - атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт.ст.;
 t - температура воздуха в месте отбора пробы, $^{\circ}\text{C}$.

Концентрации остальных веществ рассчитывают умножением концентрации бензола на соответствующий градуировочный поправочный коэффициент.