

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование  
Российской Федерации

---

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Газохроматографическое определение  
N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе**

Методические указания  
МУК 4.1.1869—04

Издание официальное

Минздрав России  
Москва • 2004

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Газохроматографическое определение  
N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе**

**Методические указания  
МУК 4.1.1869—04**

ББК 51.21

Г12

Г12 Газохроматографическое определение N-нитрозодиметил-  
ламина (НДМА) в воздухе: Методические указания.—М.: Феде-  
ральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—  
11 с.

ISBN 5—7508—0501—8

- 1 Разработаны Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии – к б н  
Е. А. Комраковой, к б н Л. В. Мельниковой и И. А. Лобачевой.
- 2 Утверждены Главным государственным санитарным врачом Россий-  
ской Федерации 4 марта 2004 г
3. Введены впервые

**ББК 51.21**

ISBN 5—7508—0501—8

© Минздрав России, 2004  
© Федеральный центр госсанэпиднадзора  
Минздрава России, 2004

## Содержание

Область применения . . . . .	4
1. Погрешность измерения . . . . .	4
2. Метод измерений . . . . .	4
3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы . . . . .	5
3.1. Средства измерений . . . . .	5
3.2. Вспомогательные устройства . . . . .	5
3.3. Материалы . . . . .	6
3.4. Реактивы. . . . .	6
4 Требования безопасности . . . . .	6
5 Требования к квалификации оператора . . . . .	7
6 Условия измерений . . . . .	7
7. Подготовка к выполнению измерений. . . . .	7
7.1 Приготовление растворов. . . . .	7
7.2. Подготовка измерительной аппаратуры . . . . .	8
7.3 Подготовка сорбционных трубок . . . . .	9
7.4 Установление градуировочной характеристики . . . . .	9
7.5. Отбор проб . . . . .	10
8. Выполнение измерений. . . . .	10
9 Обработка результатов измерений . . . . .	10
10. Оформление результатов анализа . . . . .	10
11. Контроль погрешности измерений . . . . .	11

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации,  
Первый заместитель Министра  
здравоохранения Российской Федерации  
Г. Г. Онищенко

4 марта 2004 г.

Дата введения: 1 июля 2004 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Газохроматографическое определение  
N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе**

**Методические указания  
МУК 4.1.1869—04**

---

**Область применения**

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику анализа атмосферного воздуха на содержание N-нитрозодиметиламина (НДМА) в диапазоне концентраций 0,00003—0,001 мг/м<sup>3</sup>.



Мол. масса 74,09

В обычных условиях N-нитрозодиметиламин – жидкость со специфическим запахом аминов, хорошо растворим в воде и органических растворителях, плотность – 1,4374, температура кипения 153 °С, обладает основными свойствами. В воздухе находится в виде паров.

Относится к I классу опасности.

Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе  
ПДК<sub>с</sub> = 0,00005 мг/дм<sup>3</sup>

**1. Погрешность измерения**

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 24 %, при доверительной вероятности 0,95.

**2. Метод измерений**

Измерение концентрации N-нитрозодиметиламина в воздухе основано на улавливании его на пленочный хемосорбент, элюировании образовавшейся соли дистиллированной водой, обработке полученного раствора гидроксидом калия в герметичном сосуде и газохроматогра-

фическом анализе газовой фазы с регистрацией азотно-фосфорным детектором.

Нижний предел измерения 0,003 мкг в анализируемой пробе.

Нижний предел измерения в пробе воздуха 0,00003 мг/м<sup>3</sup> при отборе 100 дм<sup>3</sup> воздуха.

Определению не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, амины, несимметричный диметилгидразин, диметилформамид, хлорированные углеводороды.

### 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

#### 3.1. Средства измерений

Хроматограф лабораторный газовый с азотно-фосфорным детектором	
Система обработки хроматографической информации «Полихром» ТОО «Инфохром», г. Москва	ТУ 25-7473-0009—94
Весы аналитические типа ВЛА-200, 2-го класса	ГОСТ 24104—01
Гири	ГОСТ 7328—01
Секундомер, 3-го класса	ГОСТ 5272—79Е
Колбы мерные, вместимостью 25 и 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки, вместимостью 2 и 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227—91
Шприц медицинский стеклянный с поршнем с силиконовой прокладкой, вместимостью 1 см <sup>3</sup>	ТУ 64-1-789—83
Термометр ТМ-8 (предел измерений от -35 °С до 40 °С)	ГОСТ 112—78Е
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Электроаспиратор ПУ-4Э	ТУ 6—95

#### 3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-232—70
Колонка хроматографическая стеклянная 200 × 0,3 см	ГОСТ 16225—20
Сорбционные трубки СТ 212 (маркировка 2)	ТУ 25-1110.039—82
Флаконы пенициллиновые, вместимостью 16 см <sup>3</sup> , с резиновыми пробками и алюминиевыми колпачками	
Пресс для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73

МУК 4.1.1869—04

Чашка фарфоровая выпарительная, емкостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9147—73
Баня водяная	ТУ 64-1-2850—76
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 10696—75
Шкаф сушильный	ГОСТ 7365—55
Холодильник бытовой	
Пробирки, емкостью 5 см <sup>3</sup>	ГОСТ 23932—79Е

### 3.3. Материалы

Азот технический	ГОСТ 9293—74
Водород технический марки А	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Пленка фторопластовая	ГОСТ 24222—80
Стекловата или стекловолокно	
Бумага фильтровальная	
Перчатки хлопчатобумажные	
Бумага черная светонепроницаемая	

### 3.4. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Калия гидроксид, чда	ГОСТ 24363—80
Кислота серная, осч	ГОСТ 14262—78
Гексаметилдисилазан, ч	ТУ 609-11-647—75
N-нитрозодиметиламин Chemical Company Inc фирма Aldrich (99,9%)	
Толуол, чда	ГОСТ 5789—78
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Хлороформ, чда	ТУ 2631-020-12910-58—96
Спирт этиловый ректифицированный	ГОСТ Р 51652—00
Насадка для хроматографической колонки: 15 % Carbowax 20M + 5 % КОН на хроматоне N-AW-HMDS (0,25—0,315 мм)	

**Примечание:** Допускается применение лабораторной посуды, приборов и реактивов других типов и марок по метрологическим и техническим характеристикам, не хуже указанных.

## 4. Требования безопасности

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

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

4.3. Работу по вводу пробы в испаритель хроматографа выполнять в хлопчатобумажных перчатках.

## 5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию, не ниже инженера-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 ГОСТ 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 газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

## 7. Подготовка к выполнению измерений

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

### 7.1. Приготовление растворов

*Исходный раствор НДМА для градуировки* ( $C = 500 \text{ мкг/см}^3$ ) В мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> вводят 12,5 мг НДМА и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике — 30 суток.

*Исходный раствор НДМА для градуировки № 2* ( $C = 5 \text{ мкг/см}^3$ ) В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вводят 1 см<sup>3</sup> исходного градуировочного раствора № 1 и доводят объем колбы 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике — 30 суток.

*Рабочий раствор НДМА для градуировки* ( $C = 0,5 \text{ мкг/см}^3$ ). В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вводят 10 см<sup>3</sup> исходного градуировочного раствора № 2 и доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты. Срок хранения в холодильнике — 20 суток.



*Раствор гексаметилдисилазана* В 30 см<sup>3</sup> толуола растворяют 5 см<sup>3</sup> гексаметилдисилазана.

*Раствор гидроксида калия* Растворяют 0,1 г гидроксида калия в 60 см<sup>3</sup> этилового спирта.

*Серной кислоты 15 %-ный раствор* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 50—60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют 8,2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

*Серной кислоты 1,5 %-ный раствор.* В мерную колбу вместимостью 1 000 см<sup>3</sup> вводят 100 см<sup>3</sup> 15 %-го раствора серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

*Раствор Carbowax 20M* В 60 см<sup>3</sup> хлороформа растворяют 0,3 г Carbowax 20M.

## 7.2. Подготовка измерительной аппаратуры

*Подготовка хроматографической колонки.* Хроматографическую колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, толуолом и заполняют раствором гексаметилдисилазана. Этим же раствором обрабатывают стекловату, используемую для закрепления насадки в колонке. Через 5—6 ч раствор сливают, колонку высушивают в токе азота, а стекловату — в сушильном шкафу при 100—110 °С.

В фарфоровую чашку высыпают 2 г хроматона и заливают 60 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия. Испаряют этиловый спирт, нагревая насадку на водяной бане до сыпучего состояния. Затем насадку заливают 60 см<sup>3</sup> раствора Carbowax 20M, также испаряют хлороформ и окончательно высушивают насадку при 100—110 °С. Силанизированную колонку заполняют подготовленным сорбентом, оставляя пустым конец колонки, входящий в испаритель. Колонку подсоединяют к испарителю и кондиционируют в течение 10—12 ч без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150 °С и расходе газ-носителя 20 см<sup>3</sup>/мин. Подготовленную колонку охлаждают и подсоединяют к детектору.

Установление рабочего режима хроматографа:

температура колонки	80 °С;
температура испарителя	150 °С;
температура детектора	390 °С;
расход газа-носителя (азот)	20 см <sup>3</sup> /мин,
расход водорода	15 см <sup>3</sup> /мин;
расход воздуха	150 см <sup>3</sup> /мин;
ориентировочное время удерживания НДМА	260 с.

### 7.3. Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки кипятят в дистиллированной воде в течение 20 мин. Затем сушат в сушильном шкафу при 100—110 °С.

Сорбционную трубку концом с гранулами опускают в 15 %-ный раствор серной кислоты на высоту слоя гранул. Затем трубку вынимают из раствора и выдувают грушей излишки раствора. Трубку тщательно обтирают фильтровальной бумагой и заглушают с обоих концов. Подготовленные сорбционные трубки могут храниться 14 суток.

### 7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки по градуировочным растворам НДМА. Она выражает зависимость высоты пика (мВ) от количества определяемого вещества (мкг). Для этого готовят 5 серий растворов. Каждая серия состоит из 6 растворов с концентрациями 0,001—0,03 мкг/см<sup>3</sup>. Градуировочные растворы готовят в соответствии с табл. 1 в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Объем колб доводят до метки 1,5 %-ным раствором серной кислоты.

Таблица 1

**Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций нитрозодиметиламина**

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора ( $C = 0,5$ мкг/см <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0,2	0,4	1,0	2,0	3,0	6,0
Концентрация градуировочного раствора, мкг/см <sup>3</sup>	0,001	0,002	0,005	0,01	0,015	0,030

Срок хранения растворов № 1—6 – 5 суток в холодильнике.

Сорбционную трубку концом, содержащим стеклянные гранулы, помещают в пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> и вводят пипеткой через открытый конец трубки 3 см<sup>3</sup> градуировочного раствора. Прокачивают раствор через слой гранул с помощью резиновой груши и вынимают трубку из пробирки. В пенициллиновый флакон вместимостью 25 см<sup>3</sup> засыпают ( $17 \pm 0,5$ ) г гидроокиси калия и вливают раствор из пробирки. Закрывают флакон резиновой пробкой с прокладкой из фторпластовой пленки и обжимают прессом. Встряхивают флакон несколько раз, помещают в термостат и выдерживают 5 мин при температуре 90 °С. Анализируют 1 см<sup>3</sup> газовой фазы, отбирая ее шприцем, предварительно прогретым при 90 °С. Анализ газовой фазы проводят дважды

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывают высоту пика НДМА и по средним результатам измерений строят градуировочную характеристику. Градуировку проверяют каждый раз перед проведением измерений.

### 7.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01—86.

Для отбора пробы сорбционную трубку, обернутую в черную бумагу, устанавливают вертикально гранулами вниз, к открытому концу трубки подсоединяют аспиратор и протягивают 100 дм<sup>3</sup> анализируемого воздуха со скоростью 5 дм<sup>3</sup>/мин. После отбора пробы сорбционную трубку заглушают с обоих концов, снабжают сопроводительным документом по утвержденной форме и отправляют в лабораторию для анализа. Пробы могут храниться в холодильнике в течение 5 суток.

## 8. Выполнение измерений

Сорбционную трубку с пробой помещают в пробирку вместимостью 5 см<sup>3</sup> концом, содержащим гранулы, и вводят пипеткой через открытый конец трубки 3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Прокачивают грушей раствор через слой гранул и анализируют в условиях построения градуировочной характеристики.

## 9. Обработка результатов измерений

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывается высота пика НДМА.

Концентрации НДМА в воздухе (мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

$m$  — масса НДМА, найденная по градуировочной характеристике, мкг;  
 $V_0$  — объем пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям, дм<sup>3</sup>:

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

$V_t$  — объем пробы воздуха при температуре отбора, дм<sup>3</sup>;

$P$  — атмосферное давление, мм рт. ст.;

$T$  — температура воздуха, °С.

## 10. Оформление результатов анализа

Результаты измерений оформляют протоколом в виде  $C$ , мг/м<sup>3</sup> ± 24 % или  $C \pm 0,24C$  с указанием даты проведения анализа, места отбо-

ра пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

### 11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания N-нитрозодиметилamina 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, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

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

Если  $\delta \leq 24 \%$ , то погрешность измерений удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения

**Газохроматографическое определение  
N-нитрозодиметиламина (НДМА) в воздухе**

**Методические указания  
МУК 4.1.1869—04**

**Редакторы Аванесова Л. И., Аكوпова Н. Е.  
Технический редактор Ломанова Е. В.**

**Подписано в печать 24 08 04**

**Формат 60x88/16**

**Тираж 3000 экз**

**Печ л 0,75  
Заказ 62**

**Министерство здравоохранения Российской Федерации  
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3**

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