Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических веществ в атмосферном воздухе населенных мест

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2283—07; 4.1.2291—07;
4.1.2333—08; 4.1.2345—08

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций химических веществ в атмосферном воздухе населенных мест: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.— 51 с.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Измерение концентраций метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2283—07 4

Измерение концентраций нафталевого ангидрида в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2291—07.....17

Измерение концентраций диквата в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2333—08 28

Измерение концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2345—08 41

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2283—07

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—13 с.

ISBN 5—7508—0737—1

1. Разработаны ФГУН «Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисманна» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, В. Н. Волкова, Л. В. Горячева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 21 июня 2007 г.).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 9 октября 2007 г.

4. Введены в действие с 10 декабря 2007 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
9 октября 2007 г.
Дата введения: 10 декабря 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

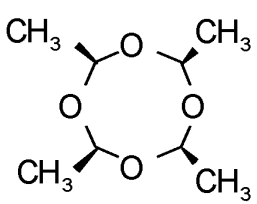
Измерение концентраций метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2283—07

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации метальдегида в диапазоне 0,0024—0,024 мг/м^3.

Метальдегид

r-2, c-4, c-6, c-8-тетраметил – 1,3,5,7 – тетраоксан, тетрамер (ИЮПАК)



$C_{18}H_{16}O_4$

Мол. масса 176,21

Кристаллическое вещество белого цвета без запаха. Температура плавления: 246 °С (в запаянном капилляре), возгоняется при 112—115 °С. Давление паров: 6,6 Па (25 °С). Коэффициент распределения

октанол/вода: K_{ow}logP = 0,129 (при 20 °С). Растворимость в воде 222 мг/дм^3 (17 °С). Растворимость в органических растворителях (мг/л, 20 °С): толуол – 530, метиловый спирт – 1 730. Хорошо растворим в бензоле, хлороформе, этиловом спирте, менее – в диэтиловом эфире.

Агрегатное состояние в воздухе – преимущественно пары.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 283 мг/кг, для мышей – 425 мг/кг; LD_{50} оральная для собак 600—100 мг/кг. Острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 5 900 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – >15 000 мг/м^3.

Область применения препарата

Метальдегид – моллюскоцид, эффективно повреждающий слизистые клетки в пищеварительном тракте моллюсков, используется в борьбе со слизнями на посевах овощных, плодовых, цветочных культур, ягодниках, виноградной лозе.

ОБУВ метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест – 0,003 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерения концентраций метальдегида выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД) после деполимеризации метальдегида соляной кислотой до ацетальдегида и получении по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) производного выделившегося ацетальдегида – 2,4-динитрофенилгидразон ацетальдегида (2,4-ДНФГ-А).

Концентрирование метальдегида из воздуха осуществляют на последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и стеклянную трубку, заполненную силикагелем, экстракцию вещества из пробоотборной системы проводят смесью гексан-диэтиловый эфир.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг, средняя полнота извлечения 90,56 %.

Определение метальдегида в предлагаемых условиях избирательно.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет 800», снабженный термоионным детектором (ТИД) спределом детектирования по азоту (в азобензоле) 5 х 10^{-4} А/мг с	Номер Госреестра 15311—02
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 $мм^3$	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215—73Е
Колбы мерные вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 0,1;1,0; 2,0; 5,0; 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные вместимостью 25, 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Метальдегид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 96 % (ИЦ «Пестицид»)	
Азот особой чистоты, из баллона	
Водород, получаемый из генератора водорода	
Воздух газообразный, нагнетаемый компрессором	
2,4-Динитрофенил гидразин (2,4-ДНФГ)	ТУ 6-09-2394—77
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Кислота хлористоводородная, HCl, оч.	ГОСТ 14261—77
Силикагель АСКГ крупнопористый (0,01—1мм)	ТУ 2254-018-329-57768—2002

Эфир диэтиловый (для наркоза)	Фармакопея СССР
Натрия пиросульфит (натрия мета-бисульфит), $Na_2S_2O_5$х $7H_2O$, чда, 2 %-ный раствор	
Насадки для газохроматографической колонки:	
Газхром Q (0,12-0,16 мм) с 5 % OV-210	
Натрия сульфат Na_2SO_4, хч, безводный	ГОСТ 4166—76
Толуол, хч	ГОСТ 5789—78
Вода дистиллированная деионизованная	ГОСТ 6702

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Вакуумный эксикатор	ГОСТ 9737
Вата хлопковая	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147—80 Е
Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 56145
Колбы плоскодонные вместимостью 100 и 400—500 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50, 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические, вместимостью 100, 400 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтр Шотта с отводом и конусным шлифом стеклянный крупнопористый, ВФОКЩ 180-ПОР160	ГОСТ 25336—82
Ректификационная стационарная установка РУТ	ТУ 25-11-1103—75

Колонки хроматографические длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	
Делительные воронки, вместимостью 100 мл	ГОСТ 9737—70
Эксикатор	ГОСТ 25336

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, к проведению пробоподготовки допускают специалиста с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: перегонка и очистка органических растворителей, перекристаллизация 2,4-

ДНФГ, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. *Приготовление 2%-ного раствора натрия мета-бисульфита.* Растворяют 2 г натрия пиросульфита (натрия мета-бисульфита) в 100 $см^3$ воды. Раствор готовят ежедневно.

7.1.2. Очистка растворителей

7.1.2.1. *Очистка гексана.* Гексан встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем гексан последовательно промывают водой, 2 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

7.1.2.2. *Очистка толуола.* Растворитель сушат над молекулярными ситами 4А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонне, целиком собранной из стекла с числом теоретических тарелок не менее 30.

7.1.3. Очистка растворителей от альдегидов и кетонов.

Для удаления возможного присутствия в растворителях следов альдегидов и кетонов все растворители, предварительно свежеперегнанные, обрабатывают раствором 2 %-ного натрия мета-бисульфита (на 500 $см^3$ растворителя 20 $см^3$ раствора натрия-бисульфита), после этого растворитель промывают 20 $см^3$ дистиллированной воды, затем сушат над безводным сульфатом натрия.

7.2. Перекристаллизация 2,4-динитрофенилгидразина

300 мг 2,4 – динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ) помещают в колбу на 50 $см^3$, куда добавляют 30 $см^3$ 4М HCl (концентрированная соляная кислота, разведенная в 3 раза). Смесь кипятят с обратным холодильником до максимального растворения кристаллов и фильтруют через пористый фильтр. Выпавший в фильтрате после охлаждения осадок отсасывают на воронке с колбой Бунзена и сушат в эксикаторе над H_2SO_4. Хлоргидрат 2,4-ДНФГ представляет собой игольчатые кристаллы бледно-желтого цвета.

7.3. Приготовление реагента 2,4-ДНФГ

Растворяют 0,25 г 2,4-ДНФГ в 100 см^3 смеси концентрированной HCl с дистиллированной водой (1 : 1) при нагревании на водяной бане. Раствор стабилен в течение 1 месяца.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.4.1. Исходный раствор метальдегида (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,010 г метальдегида, доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при 4—6 °С в течение 3-х месяцев.

7.4.2. Раствор № 1 метальдегида (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора метальдегида с концентрацией 100 мг/см^3 (п. 7.4.1), разбавляют гексаном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.4.3. Рабочие растворы №№ 2—5 метальдегида для градуировки (концентрация метальдегида 0,1—1,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят 1; 2; 5 и 10 см^3 раствора № 1, доводят до метки гексаном и получают растворы с содержанием 0,1; 0,2; 0,5 и 1 мкг/см^3 метальдегида. Из каждой колбы отбирают 1 см^3, проводят дериватизацию (по п. 8.2) для получения производного. В испаритель хроматографа вводят 1 мм^3 растворов и анализируют по п. 7.5.1.

Растворы №№ 2—5 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения вещества методом «внесено-найдено» и построения градуировочного графика после их дериватизации.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10-ти дней.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации производного метальдегида в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки (№№ 2—5).

Для построения градуировочного графика осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

Градуировочный график проверяют перед выполнением измерений по одному из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную

характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.5.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Цвет 800» с термоионным детектором.

Колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Газхромом Q с 5 % OV-210 (0,12—0,16 мм)

Температура колонки 200 °С

испарителя: 210 °С

детектора: 320 °С

Время анализа 10 мин.

Скорость газов: азота- 30,5 $см^3$/мин, водорода-15 $см^3$/мин, воздуха - 160 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время удерживания производного метальдегида: 66—69 с

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном.

7.6. Приготовление системы для отбора воздуха

Силикагель марки АСКС (0,01—1 мм) прокаливают в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 4-х часов. После охлаждения заполняют им стеклянные трубки, с двух концов уплотняя тампонами из стекловаты. Последовательно соединяют заполненную стеклянную трубку и фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель. Диаметр фильтра «синяя лента» должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.7. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест». Воздух с объемным расходом 2 $дм^3$/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и стеклянную трубку, заполненную силикагелем.

Для измерения концентрации метальдегида на уровне 0,8 ОБУВ необходимо отобрать 38,5 $дм^3$ атмосферного воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4—6 °С – не более 3-х дней.

8. Выполнение измерений

8.1. Подготовка проб к анализу

Пробоотборные материалы – фильтры и силикагель – переносят в химический стакан вместимостью 400 $см^3$, заливают 30 $см^3$ смеси гексан-диэтиловый эфир (1 : 1, по объему). Экстракцию проводят в течение 5 мин. Растворитель сливают в грушевидную колбу вместимостью 100 $см^3$, упаривают досуха на вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45 °С, сухой остаток подвергают дериватизации в соответствии с п.8.2, производное растворяют в 1 $см^3$ гексана и хроматографируют.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию производного метальдегида в хроматографируемом объеме.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированных пробоотборных материалов (фильтры, силикагель).

8.2. Проведение дериватизации

В колбу с сухим остатком вносят 1 $см^3$ гексана, тщательно обмывают стенки колбы и переносят пробу в круглодонную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавляют 5 $см^3$ реагента 2,4-ДНФГ и 20 $см^3$ толуола. Содержимое колб встряхивают в течение 1 часа на механическом встряхивателе, затем переносят в делительные воронки вместимостью 100 $см^3$. После разделения слоев водную фазу отбрасывают, органическую фазу трижды промывают водой, порциями по 15 $см^3$, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенного на крупнопористый фильтр Шотта в грушевидную колбу вместимостью 50 $см^3$, промывают сульфат натрия 10 $см^3$ толуола, упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха.

Согласно п. 8.1 к сухому остатку добавляют 1 $см^3$ гексана и проводят хроматографирование 1 $мм^3$ раствора.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию метальдегида в пробе атмосферного воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_0, \text{ где}$$

C – концентрация метальдегида в хроматографируемом объеме, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_0 – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0 °С), дм^3

$$V_0 = 0{,}357 \cdot P \cdot ut/(273 + T), \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.С,

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт.ст.,

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин,

t – длительность отбора пробы, мин.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации метальдегида в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$$|X_1 - X_2| \le d.$$

$$d = d_{\text{отн.}} \cdot \overline{X}/100, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{\text{отн.}}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10 %).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, % (равна 25 %), P = 0,95 или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, P = 0,95, где Δ – абсолютная погрешность

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание метальдегида в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0024 мг/м^3»*

** – 0,0024 мг/м^3 – предел обнаружения при отборе 38,5 дм^3 воздуха.*

11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6.2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

gost.e-ecolog.ru