**Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации**

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе

**Сборник методических указаний МУК 4.1.591–96–4.1.645–96, 4.1.662–97, 4.1.666–97**

*Издание официальное*

**Минздрав России**
**Москва • 1997**

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе

## Сборник методических указаний МУК 4.1.591—96—4.1.645—96, 4.1.662—97, 4.1.666—97

ББК 51.21я8
М54

М54 **Определение** концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе: Сборник методических указаний.—М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.—454 с.

ISBN 5—7508—0102—0

1. Подготовлены творческим коллективом специалистов в составе: Малышева А. Г. (руководитель), Зиновьева Н. П., Суворова Ю. Б., Растянников Е. Г.,. Топорова И. Н., Евстигнеева М. А., Жаворонкова Н. А. (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН), при участии Кучеренко А. И. (Госкомсанэпиднадзор России).

2. Утверждены и введены в действие Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России - заместителем Главного государственного врача Российской Федерации Семеновым С. В. 31 октября 1996 года.

3. Введены впервые.

**ББК 51.21я8**

ISBN 5—7508—0102—0

©Информационно-издательский
центр Минздрава России

## Содержание

Область применения . . . . 6

Методические указания по газохроматографическому определению адамантана в атмосферном воздухе. МУК 4.1.591—96 . . . . 8

Методические указания по газохроматографическому определению 2-аллилоксиэтилового спирта в атмосферном воздухе. МУК 4.1.592—96 . . . . 14

Методические указания по определению аминофенилуксусной кислоты в атмосферном воздухе потенциометрическим титрованием. МУК 4.1.593—96 . . . . 22

Методические указания по высокоэффективному жидкостному хроматографическому определению D(-)-α-аминофенилуксусной кислоты. МУК 4.1.594—96 . . . . 29

Методические указания по определению 2-аминоэтилсерной кислоты в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.595—96 . . . . 35

Методические указания по фотометрическому определению солей аммония сернокислого и аммония надсернокислого в атмосферном воздухе по иону аммония. МУК 4.1.596—96 . . . . 41

Методические указания по газохроматографическому определению анилина, N-метиланилина, N,N-диметиланилина, О-толуидина, N-этиланилина, N,N-диэтиланилина, N-этил-О-толуидина, N,N-диэтил-М-толуидина в атмосферном воздухе. МУК 4.1.597—96 . . . . 47

Методические указания по газохроматографическому определению ароматических, серосодержащих, галогеносодержащих веществ, метанола, ацетона и ацетонитрила в атмосферном воздухе. МУК 4.1.598—96 . . . . 58

Методические указания по газохроматографическому определению ацетальдегида в атмосферном воздухе. МУК 4.1.599—96 . . . . 72

Методические указания по газохроматографическому определению ацетона, метанола и изопропанола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.600—96 . . . . 79

Методические указания по газохроматографическому определению ацетоуксусного эфира в атмосферном воздухе. МУК 4.1.601—96 . . . . 87

Методические указания по газохроматографическому определению беназола П (2-/2'-гидрокси-5'-метилфенил/бензтриазол) в атмосферном воздухе. МУК 4.1.602—96 . . . . 94

Методические указания по газохроматографическому определению бензилацетата в атмосферном воздухе. МУК 4.1.603—96 . . . . 100

Методические указания по газохроматографическому определению бензилбензоата в атмосферном воздухе. МУК 4.1.604—96 . . . . 106

Методические указания по фотометрическому определению п-бензохинона в атмосферном воздухе. МУК 4.1.605—96 . . . . 112

Методические указания по газохроматографическому определению 1-бромнафталина в атмосферном воздухе. МУК 4.1.606—96 . . . . 117

Методические указания по определению винилхлорида в атмосферном воздухе методом газожидкостной хроматографии. МУК 4.1.607—96 . . . . 123

Методические указания по определению гидрохинона в атмосферном воздухе методом тонкослойной хроматографии. МУК 4.1.608—96 . . . . . 143

Методические указания по газохроматографическому определению дивинилбензола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.609—96 . . . . . 149

Методические указания по газохроматографическому определению диметилизофталата в атмосферном воздухе. МУК 4.1.610—96 . . . . . 155

Методические указания по газохроматографическому определению диметилфталата в атмосферном воздухе. МУК 4.1.611—96 . . . . . 161

Методические указания по газохроматографическому определению диэтилбензола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.612—96 . . . . . 168

Методические указания по газохроматографическому определению диэтиленгликоля в атмосферном воздухе. МУК 4.1.613—96 . . . . . 174

Методические указания по определению диэтилфталата в атмосферном воздухе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.614—96 . . . . . 181

Методические указания по пламенно-фотометрическому определению калия хлорида в атмосферном воздухе. МУК 4.1.615—96 . . . . . 187

Методические указания по газохроматографическому определению одноосновных карбоновых кислот в атмосферном воздухе. МУК 4.1.616—96 . . . . . 192

Методические указания по газохроматографическому определению ксиленолов, крезолов и фенола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.617—96 . . . . . 201

Методические указания по хромато-масс-спектрометрическому определению летучих органических веществ в атмосферном воздухе. МУК 4.1.618—96 . . . . . 217

Методические указания по газохроматографическому определению меркаптанов (метил-, этил-, пропил-, бутил-меркаптанов) в атмосферном воздухе. МУК 4.1.619—96 . . . . . 229

Методические указания по газохроматографическому определению метилакрилата в атмосферном воздухе. МУК 4.1.620—96 . . . . . 238

Методические указания по газохроматографическому определению метилаля в атмосферном воздухе. МУК 4.1.621—96 . . . . . 244

Методические указания по газохроматографическому определению метиламина в атмосферном воздухе. МУК 4.1.622—96 . . . . . 250

Методические указания по газохроматографическому определению метил- и этилмеркаптанов в атмосферном воздухе. МУК 4.1.623—96 . . . . . 258

Методические указания по газохроматографическому определению метилового и этилового спиртов в атмосферном воздухе. МУК 4.1.624—96 . . . . . 267

Методические указания по газохроматографическому определению метилового эфира дихлоруксусной кислоты в атмосферном воздухе. МУК 4.1.625—96 . . . . . 275

Методические указания по газохроматографическому определению метилтолуилата в атмосферном воздухе. МУК 4.1.626—96 . . . . . 282

Методические указания по газохроматографическому определению метилформиата в атмосферном воздухе. МУК 4.1.627—96 . . . . . 290

Методические указания по фотоколориметрическому определению 2-нафтола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.628—96 . . . . . 297

Методические указания по фотоколориметрическому определению нитрилов (С10—С16) в атмосферном воздухе. МУК 4.1.629—96 . . . . . 303

Методические указания по определению о-нитроанилина в атмосферном воздухе методом тонкослойной хроматографии. МУК 4.1.630—96 . . . . . 309

Методические указания по высокоэффективному жидкостному хроматографическому определению нитробензола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.631—96 . . . . . 316

Методические указания по газохроматографическому определению пропилбензола, этилтолуолов, псевдокумола и нафталина в атмосферном воздухе. МУК 4.1.632—96 . . . . . 321

Методические указания по газохроматографическому определению псевдокумола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.633—96 . . . . . 330

Методические указания по определению ремантадина в атмосферном воздухе методом тонкослойной хроматографии. МУК 4.1.634—96 . . . . . 339

Методические указания по газохроматографическому определению терефталевой кислоты в атмосферном воздухе. МУК 4.1.635—96 . . . . . 346

Методические указания по определению тиомочевины в атмосферном воздухе методом тонкослойной хроматографии. МУК 4.1.636—96 . . . . . 354

Методические указания по газохроматографическому определению толуола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.637—96 . . . . . 360

Методические указания по газохроматографическому определению уксусной кислоты в атмосферном воздухе. МУК 4.1.638—96 . . . . . 366

Методические указания по фотоколориметрическому определению фурфурола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.639—96 . . . . . 372

Методические указания по газохроматографическому определению фурфурола и метилфурфурола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.640—96 . . . . . 378

Методические указания по определению хлорамина ХБ в атмосферном воздухе методом тонкослойной хроматографии. МУК 4.1.641—96 . . . . . 385

Методические указания по газохроматографическому определению хлорангидрида $\beta$-ацетилмеркаптопропионовой кислоты в атмосферном воздухе. МУК 4.1.642—96 . . . . . 392

Методические указания по ионохроматографическому определению хлора, брома, хлороводорода и бромоводорода в атмосферном воздухе. МУК 4.1.643—96 . . . . . 399

Методические указания по газохроматографическому определению п-хлорфенола в атмосферном воздухе. МУК 4.1.644—96 . . . . . 408

Методические указания по газохроматографическому определению хлористого аллила в атмосферном воздухе. МУК 4.1.645—96 . . . . . 415

Методические указания по определению массовой концентрации стирола в атмосферном воздухе методом газовой хроматографии. МУК 4.1.662—97 . . . . . 421

Методические указания по измерению концентрации волокон асбеста в атмосферном воздухе населенных мест. МУК 4.1.666—97 . . . . . 432

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Председателя Госкомсанэпиднадзора России – заместитель Главного государственного санитарного врача Российской Федерации

С. В. Семенов

31 октября 1996 г.

Дата введения – с момента утверждения

# Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе

## Сборник методических указаний МУК 4.1.591—96—4.1.645—96, 4.1.662—97, 4.1.666—97

### Область применения

Методические указания по определению концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе предназначены для использования в системе госсанэпиднадзора России, при проведении аналитического контроля ведомственными лабораториями предприятий, а также научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля соответствия уровня содержания загрязняющих веществ их гигиеническим нормам – предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочно безопасным уровням

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

воздействия (ОБУВ) – и являются обязательными при осуществлении аналитического контроля атмосферного воздуха.

Включенные в сборник методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТов 8.010—90 «Методики выполнения измерений», 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ», 17.0..02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения», Р1.5—92 (пункты 7.3). Все методики анализа метрологически аттестованы и обеспечивают определение веществ с нижним пределом обнаружения не выше 0,8 ПДКм.р. и суммарной погрешностью, не привышающей 25 %, с отбором пробы воздуха в течение 20—30 мин при определении максимальной разовой концентрации или круглосуточном отборе пробы при определении среднесуточной концентрации.

В сборнике представлены методики контроля атмосферного воздуха за содержанием нормируемых соединений. Методики основаны на использовании физико-химических методов анализа – фотометрии, потенциометрии, тонкослойной хроматографии с различного вида детектированием, ионной хроматографии, газожидкостной, высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии. Приведено 55 методик по измерению концентраций 140 загрязняющих веществ на уровне и ниже их гигиенических нормативов в атмосферном воздухе населенных мест. Контролируемые вещества относятся к различным классам соединений: неорганическим веществам, ароматическим углеводородам, спиртам, органическим кислотам, эфирам, альдегидам, азотсодержащим углеводородам, фенолам, меркаптанам.

Методические указания одобрены и рекомендованы Комиссией по санитарно-гигиеническому нормированию «Лабораторно-инструментальное дело и метрологическое обеспечение» Госкомсанэпиднадзора России и бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды».

УТВЕРЖДЕНО

Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России – заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.607—96
Дата введения – с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

# Методические указания по определению винилхлорида в атмосферном воздухе методом газожидкостной хроматографии

Настоящая методика распространяется на количественный химический анализ атмосферного воздуха на содержание винилхлорида в диапазоне концентраций от 0,0025—0,05 мг/м$^3$ и устанавливает порядок его определения методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

$CH_2=CHCL$ Мол. масса 62,5

Винилхлорид – бесцветный газ (сохраняется в баллонах). Температура кипения – 13,8 °С, температура плавления – 153,8 °С, $d^{15}$ = 0,9730 (жидк.), давление паров – 3027 мм рт. ст. (25,7 °С).

Винилхлорид – наркотик, поражающий нервную и сердечно-сосудистую системы. Длительное воздействие вызывает у человека характерный ангиодистонический синдром. Среднесуточная предельно допустимая концентрация (ПДКс.с.) для атмосферного воздуха населенных мест – 0,01 мг/м$^3$.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

Винилхлорид обладает канцерогенными свойствами, вызывает развитие ангиосаркомы печени, злокачественные новообразования мозга, лёгких.

## 1. Погрешность измерений

1.1. Относительная погрешность результата измерения массовой концентрации винилхлорида при доверительной вероятности 0,95 не превышает 25 % во всем диапазоне концентраций. Нормы точности методики соответствуют требованиям ГОСТа 17.2.2.02-81.

## 2. Метод измерения

Измерение содержания винилхлорида (ВХ) в атмосферном воздухе проводят концентрированием ВХ на сорбционной трубке, заполненной угольным сорбентом, термодесорбцией ВХ с угля и дальнейшем разделении ВХ в хроматографической колонке, последующем определении ВХ пламенно-ионизационным детектором.

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

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

### *3.1. Средства измерений*

| | |
|---|---|
| Хроматограф газовый серии «Цвет-560» с детектором ионизации в пламени | ТУ 5Е1.550.168-01 |
| Система автоматизации анализа САА-06-03 | ТО 5Е3.045.006 |
| Установка динамическая «Микрогаз» | ТУ 5Е2.966.057 |
| Секундомер механический | ТУ 25-1894-003-09 |
| Аспиратор ПУ-1Э, с погрешностью не более 5%. Аттестат ВНИИМ 2421-249 | |
| Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—55 С, цена деления 1 °С | ГОСТ 215-73Е |
| Барометр-анероид М-67 | ТУ 2504.1797-75Е |
| Колонки накопительные, изготовленные из нержавеющей стали Х18Н10Т, 100·4 м (сорбционные трубки) | |
| Колонка хроматографическая металлическая Х18Н10Т, 5000·3 мм – 2 шт. | |
| Кран переключающий шестиходовый | ТУ 5Е4.460.151 |

| | |
|---|---|
| Дроссель, П2Д.2М | |
| Устройство десорбирующее с ТО и ИЭ изготовленные АО'«Цвет». | |
| Шприц медицинский, вместимостью 2 $см^3$ | ТУ 64-1-377-6-83 |
| Источники микропотоков винилхлорида (поставляются РЦэм, г. Дзержинск) | ТУ ИБЯЛ.418319.013 |

*3.2. Реактивы и материалы*

| | |
|---|---|
| Уголь активированный АГ-3 | ГОСТ 20464-75 |
| $\beta,\beta$'-оксидипропионитрил (бис-2-циан -этиловый эфир) | ТУ 6-09-383-74 |
| Диоктилфталат для хроматографии (ДОФ) | ГОСТ 8728-88 |
| Твердый носитель: Хроматон N-AW, фракция 0,2—0,25 мм | |
| Ацетон | ТУ 6-00-05767593-177-92 |
| Азот газообразный | ГОСТ 9293-74 |
| Водород технический | ГОСТ 3022-80 |
| Воздух | ГОСТ 17433-80 |

**Примечание:** *разрешается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы, отличные от указанных в перечне, но не уступающих им по метрологическим характеристикам, влияющим на результат измерения.*

## 4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений ВХ следует соблюдать правила безопасной работы на газовом хроматографе, изложенные в инструкции по эксплуатации хроматографа, а также «Основные правила безопасной работы в химических лабораториях».

4.2. Все работы с ВХ должны проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции.

## 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений могут быть допущены лица не моложе 18-ти лет, имеющие высшее или средне-техническое образование, опыт работы в химической лаборатории с газовым хроматографом. Оператор должен быть знаком с устройством хроматографа и операциями, проводимыми при выполнении измерений и обработке результатов.

## 6. Условия измерений

При выполнении анализа проб соблюдают следующие условия:

| | |
|---|---|
| температура рабочего помещения | от 10 до 35 °С |
| относительная влажность воздуха | от 30 до 80 % |
| давление воздуха | от 84 до 106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.) |
| напряжение переменного тока | 220±22 В |
| частота переменного тока | 50±1 Гц |

Содержание агрессивных веществ в воздухе рабочего помещения не должно превышать санитарные нормы.

Механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность хроматографа, должны быть исключены.

## 7. Режим проведения анализа проб

Анализ проб по методике проводится на газовом хроматографе «Цвет-560» с термодесорбцией ВХ из накопительной колонки в двухколоночном варианте в режиме «вырезки» хроматографической полосы винилхлорида с 1-ой разделительной колонки и введении этой полосы на вторую разделительную колонку, где происходит отделение ВХ от оставшихся сопутствующих компонентов и регистрация пика ВХ пламенно-ионизационным детектором.

Управление режимом анализа осуществляется системой САА-06-03. Порядок включения лабораторного хроматографа «Цвет-560» проводится согласно ТО на хроматограф.

### *7.1. Разделительная колонка I*

| | |
|---|---|
| Длина колонки | – 5 м |
| Внутренний диаметр | – 3 мм |
| Сорбент | – 20 % ДОФ на хроматоне N-AW, фракция 0,2—0,25 мм |

### *7.2. Разделительная колонка II*

| | |
|---|---|
| Длина колонки | – 5 м |
| Внутренний диаметр | – 3 мм |
| Сорбент | – 15 % $\beta,\beta'$-оксидипропионитрила на хроматоне N-AW, фракция 0,2—0,25 мм. |

*7.3. Режим работы хроматографа*

| | |
|---|---|
| Температура термостата колонок | 60 °С |
| Температура десорбера (задается на БУ-125в зоне «Температура детектора») | 300 °С |
| Температура испарителя I | 100 °С |
| Температура испарителя II | 100 °С |
| Температура переходной камеры ДИП | 120 °С |
| Температура крана-дозатора | 60 °С |
| Расход воздуха | 330 $см^3$/мин |
| Расход газа-носителя I (азота) | 30 $см^3$/мин |
| Расход газа-носителя II (азота) | 30 $см^3$/мин |
| Шкала измерения | $(8—256)10^{-11}$ А |
| Скорость диаграммной ленты самописца | 240 мм/ч |
| Расход водорода | 30 $см^3$/мин |

Включение САА-06-03 проводится в соответствии с ТО на прибор. Ввод пробы с накопительной колонки после десорбции в газовую схему хроматографа производится поворотом крана-дозатора термодесорбера из положения 1 в положение 2. Ориентировочное время выполнения анализа вместе с охлаждением накопительной колонки - 30 мин. Ориентировочное время удерживания ВХ - 460 сек. Ориентировочное время «вырезки» хроматографической полосы после 1-ой разделительной колонки 290—380 сек с момента ввода пробы в газовую линию хроматографа. Относительные отклонения времени от перечисленных значений при конкретной реализации не должны превышать ±5 %.

## 8. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

- приготовление сорбентов и заполнение разделительных колонок;
- приготовление накопительных колонок;
- подготовку десорбера к работе;
- активирование накопительных колонок;
- установление времени «вырезки» хроматографической полосы ВХ с 1-ой разделительной колонки;
- приготовление градуировочных смесей;

• градуировку хроматографа и установление градуировочной характеристики.

*8.1. Приготовление сорбентов, заполнение и кондиционирование разделительных колонок*

8.1.1. 20 % ДОФ на хроматоне N-AW.

Взвешенное количество жидкой фазы ДОФ (20 % от массы твердого носителя – хроматона N-AW) растворяют в ацетоне. В раствор неподвижной жидкой фазы, перемешивая, высыпают носитель, при этом раствор должен быть на 5—10 мм выше слоя носителя, и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Затем растворитель, перемешивая, выпаривают на водяной бане до получения сыпучего порошка. Полученный сорбент выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 4-х часов.

8.1.2. Приготовленным сорбентом заполняют колонку при помощи вакуум-насоса. При этом один конец колонки закрывают стекловатой и присоединяют к вакуум-насосу, а к другому концу подсоединяют воронку, куда небольшими порциями засыпают сорбент. Включают насос и, при легком постукивании по колонке, происходит заполнение ее сорбентом.

Затем колонку подсоединяют к испарителю. Тепловое кондиционирование колонки проводят в потоке азота при температуре 100 °С в течение 8 ч, не подсоединяя конец колонки к детектору.

8.1.3. Приготовление сорбента 15 % $\beta,\beta'$-оксидипропионитрила на хроматоне N-AW, фракция 0,2—0,25 мм и кондиционирование колонки проводят аналогично описанному в п. п. 8.1.1 и 8.1.2.

*8.2. Приготовление и активирование накопительных колонок*

Сорбент для накопительных колонок – уголь активированный, размельчают и просеивают на ситах. Используют фракцию 0,5—1 мм. Приготовленным углем заполняют накопительные колонки, закрепляя слой сорбента последовательно сеткой, стекловатой, винтом. Накопительные колонки изготавливают из спецстали, согласно рис. 1.

Активирование накопительных колонок, заполненных углем, проводят в термодесорбере при температуре 300 °С в потоке газа-носителя азота со скоростью 30 $см^3$/мин. Накопительную колонку в таком режиме выдерживают 30 мин, затем охлаждают

ее в десорбере до 60 °С и вынимают. Активированные колонки закрывают с обеих концов заглушками (рис. 1).

Активированными колонками считаются также колонки после десорбции ВХ при проведении очередного анализа. Повторное активирование колонок необходимо после 3-х суток хранения.

После проведения 100 анализов рекомендуется проводить замену сорбента накопительных колонок. Использованный после просеивания сорбент можно применять для заполнения накопительных колонок.

### *8.3 Подготовка десорбера*

Устройство для десорбции и ввода пробы с накопительной колонки является нестандартным изделием. Принципиальная схема и принцип действия приведены в техническом описании на десорбер.

Перед выполнением измерений десорбер необходимо прогреть до 300 °С. Время прогрева составляет не более 15 мин.

Установить ручку крана десорбера в положение 1.

Задать на блоке БУ-125 в позиции «Детектор» температуру десорбции 300 °С.

Включить тумблер «Нагрев» на десорбере.

Проконтролировать нагрев десорбера по текущему значению температуры в позиции «Детектор» на БУ-125.

### *8.4. Определение времени «вырезки»*

Перед выполнением измерений необходимо определить время «вырезки» ВХ от других сопутствующих компонентов, выходящих до и после ВХ на 1-ой разделительной колонке. Время «вырезки» ориентировочно определяют по времени выхода ВХ с 1-ой разделительной колонки. В описанном выше режиме работы хроматографа колонку 1 подсоединяют к газовой схеме термодесорбера, другой конец колонки подсоединяют к детектору. Время начала и конца выхода пика ВХ на 1-ой колонке определяют с помощью секундомера. Колонки 1 и 2 соединяют через переключающий кран. Свободный конец 2-ой колонки подсоединяют к детектору. После чего данные времени удерживания пика ВХ вводят в САА-06-03 для автоматического управления переключающим краном.

После проведения этих операций хроматограф готов для работы в режиме «вырезки» ВХ. Время «вырезки» еще раз

корректируется экспериментально по получению максимальной высоты и площади пика ВХ при одном и том же содержании его в пробе.

### *8.5. Реализация режима «вырезка»*

Согласно схеме (рис. 2) в первоначальном положении газ-носитель (г-н 1), проходящий через десорбер, колонку 1 ($К_1$), канал 1, 4 крана переключающего, дроссель 2, сдувает все компоненты, выходящие впереди ВХ.

Газ-носитель 2 (г-н 2) в это время проходит через дроссель 1, испаритель хроматографа, канал 3, 2 крана переключающего, колонку 2 ($К_2$) и детектор.

В момент времени $t_1$, равном времени выхода начала пика ВХ с 1-ой колонки, по сигналу с САА-06-03, кран 1 поворачивается в другое положение. В этом случае г-н 1 выдувает ВХ через канал 1, 2 крана переключающего на колонку 2. А г-н 2 через дроссель 1, испаритель хроматографа, канал 3,4 крана переключающего, через дроссель 2, идет на сброс.

В момент времени $t_2$, равном времени выхода заднего фронта пика ВХ с 1-ой колонки, по сигналу САА-06-03, поворачивается кран переключающий в первоначальное положение.

На 2-ой колонке происходит разделение ВХ от сопутствующих компонентов, которые выходили вместе с ВХ на 1-ой колонке. Пик ВХ регистрируется детектором.

### *8.6. Параметры САА–06–03*

После проведения вышеперечисленных подготовительных операций устанавливают на САА-06-03 параметры для работы в режиме градуировки.

8.6.1. Режим градуировки.

Карта 0

| | |
|---|---|
| Режим | – 2 |
| Количество пиков | – 1 |
| П/ширина | – 10 |
| Порог | – 70 |
| Вс/пл | – 1 |
| Мин. вс/пл | – 0 |
| Метод | – 3 |

Дрейф – 0
Количество смеси – 100

Карта 1
Пик – 1
Время – 460
Код – 0
Индекс – 0
Кассим. – 0
Конц. – концентрация ВХ в соответствующей градуировочной смеси
Упр. СКО – 1

Карта 2
Канал 1
Пуск 1 – 290
Стоп 1 – 380

О готовности системы к проведению анализа или градуировки сигнализирует метка готовности в первой позиции строки индикации на экране и свечение индикатора «Готовность» на пульте обработки дистанционного управления процессом анализа системы.

### *8.7. Приготовление градуировочных смесей*

Для приготовления градуировочных смесей используется динамическая установка «Микрогаз-1», в термостат которой помещается ампула, заполненная жидким ВХ.

Принцип действия динамической установки «Микрогаз» основан на явлении диффузии вещества через полимерный материал (фторопласт). Скорость диффузии зависит от природы вещества, толщины стенок ампулы и температуры. Не зависит – от скорости потока газа, омывающего поверхность ампулы. При постоянной температуре термостата скорость диффузии будет постоянной. Количество вещества, прошедшее через стенки ампулы, определяется по потере массы ампулы в течение определенного времени.

Концентрация ВХ на выходе из динамической установки «Микрогаз» определяется по формуле:

$$C_i = 10^3 \cdot \frac{G}{Q_i}, \text{ где} \qquad (1)$$

$C_i$ (мг/м$^3$) – концентрация ВХ на выходе из динамической установки «Микрогаз»;

$Q_i$ (мл/мин) – объемный расход продувочного газа (азот) через термостат с ампулой «Микрогаз»;

G (мкг/мин) – массовый расход ВХ (производительность) ампулы при рабочей температуре, равной температуре аттестации.

Величина G заимствуется из свидетельства на ампулу.

Для получения градуировочных смесей газовый поток от установки «Микрогаз» пропускают через дозу газового крана. Затем заполненный объем $V_{доз}$ (мл) дозы переносится потоком газа в накопительную колонку. Применяются ампулы с производительностью от 0,7 до 1,5 мкг/мин при температуре 35 °С.

Изменение массы $m_i$ (мг) ВХ, находящегося в дозе, достигается изменением расхода $Q_i$.

Эта масса:

$$m_i = 10^{-6} \cdot C_i V_{доз} = 10^{-3} \frac{G V_{доз}}{Q_i} \qquad (2)$$

соответствует количеству ВХ в объеме $V_{возд}$ (л), анализируемого воздуха, пропускаемого через накопительную колонку.

Приписанное значение аттестованной концентрации ВХ в воздухе С (мг/л) равно

$$C_{возд} = \frac{m_i}{V_{возд}} = \frac{V_{доз} G}{V_{возд} Q_i} \qquad (3)$$

Размерности физических величин в этой формуле:

$[V_{доз}]$ = мл.

$[V_{возд}]$ = л.

$[G]$ = мкг/мин.

$[Q_i]$ = мл/мин.

$[C_{возд}]$ = мг/м$^3$.

В качестве примера приведена таблица аттестованных значений концентрации ВХ $C_{возд}$ в зависимости от расхода Q для производительности G = 1,31 мкг/мин; $V_{доз}$ = 10 мл; $V_{возд}$ = 10 л.

Таблица 1

| № смеси | Измерения расхода | | | $C_{возд}$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Объем бюретки, мл | Время, с | Расход, мл/мин | мг/м$^3$ | $C_{возд}$/ОБУВ |
| 1 | 60 | 8 | 450 | 0,0029 | 0,58 |
| 2 | 50 | 15 | 200 | 0,0066 | 1,32 |
| 3 | 20 | 11 | 109 | 0,0120 | 2,4 |
| 4 | 10 | 10 | 60 | 0,0218 | 4,36 |
| 5 | 10 | 20 | 30 | 0,0437 | 8,76 |
| 6 | 10 | 44 | 13,6 | 0,0963 | 19,3 |

Схема отбора градуировочной смеси с динамической установки «Микрогаз» и дозы на накопительную колонку приведена на рис. 3.

В 1-ом положении крана градуировочная смесь с «Микрогаза» проходит через канал 1, 2 крана, дозу, канал 5, 6 крана и идет на сброс. Азот или сжатый воздух через канал 3, 4 крана поступает в накопительную колонку.

После того как доза продувается не менее чем десятикратным объемом соответствующей градуировочной смеси, кран поворачивается в положение II. При этом смесь с «Микрогаза» проходит через канал 1, 6 крана на сброс, а азот, проходя через канал 3, 2, переносит градуировочную смесь из дозы через канал 5, 4 крана в накопительную колонку.

Накопительная колонка устанавливается при отборе строго вертикально, чтобы газ проходил слой сорбента снизу вверх. Объем газа, пропущенный через дозу и накопительную колонку, должен быть не менее 200 см$^3$. После этого накопительная колонка переносится в десорбер и анализируется соответствующая градуировочная смесь. Количество градуировочных смесей n должно быть не менее 5-ти. Смеси нумеруются от i = 1 до i = n, где i – текущий номер смеси. Число параллельных измерений m каждой градуировочной смеси не менее 5-ти, параллельные измерения нумеруются от k = 1 до k = m.

### *8.8. Подготовка исходных данных*

8.8.1. Составляют таблицу измеренных m значений $Y_i$ сигнала для каждой i-ой градуировочной смеси. Проверяют

наличие анормальных результатов по $\beta$-критерию. Анормальные результаты исключают.

Проводят первичную статистическую обработку сигналов для каждой i-ой градуировочной смеси.

Рассчитывают среднее значение сигнала

$$\overline{Y}_i = \frac{1}{m}\sum_{k=1}^{m} Y_i , \qquad (4)$$

его среднее квадратическое отклонение

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum (Y_{ik} - \overline{Y}_i)^2}{m(m-1)}} \qquad (5)$$

и относительное среднее квадратическое отклонение

$$S_{i\,отн} = \frac{S_i}{\overline{Y}_i} \qquad (6)$$

Ни для одной градуировочной смеси $S_{i\ отн}$ не должно превышать 0,035. В противном случае серия измерений бракуется и выполняется повторно.

Составляется таблица исходных данных по прилагаемой форме (в качестве примера приводятся данные градуировки), упорядоченные в порядке возрастания сигнала.

**Таблица 2**

| № | Концентрация ВХ, мг/м$^3$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0,0029 | 0,0066 | 0,0120 | 0,0218 | 0,0437 |
| 1 | 15280 | 31241 | 54446 | 101054 | 197655 |
| 2 | 16042 | 32818 | 55895 | 102544 | 210594 |
| 3 | 16108 | 33652 | 57279 | 102635 | 210814 |
| 4 | 16621 | 33709 | 57479 | 104022 | 211269 |
| 5 | 18088 | 34010 | 58561 | 104815 | 216055 |
| 6 | 18683 | 36051 | 59070 | 106160 | 216713 |
| Y | 16810 | 33580 | 57120 | 103500 | 2100500 |
| СКО | 534,9 | 641,95 | 699,64 | 746,19 | 27996,6 |
| ОСКО | 0,0318 | 0,0191 | 0,0122 | 0,0072 | 0,01133 |

8.8.2. Вычисление коэффициентов градуировочной характеристики.

Коэффициенты линейной градуировочной характеристики (ГХ)

$$Y = A_1X + A_0\,, где \qquad (7)$$

Y – среднее значение сигнала (площади пика ВХ), соответствующее концентрации X, рассчитывают по найденной совокупности n пар значений ($X_i$, $Y_i$) «взвешенным» методом наименьших квадратов (МНК).

Вес $P_i$ каждого i-го измерения выбирают из условия

$$P_i = \frac{1}{Y^2_i}, \qquad (8)$$

что обеспечивает примерное равенство относительных погрешностей по диапазону градуировки. Однородность «взвешенных» дисперсий сигнала подтверждена при аттестации методики.

Расчетные формулы:

$$\Delta_0 = \sum P_i \sum P_i X^2_i - \left(\sum P_i X_i\right)^2 \qquad (9)$$

$$\Delta_1 = \sum P_i \sum P_i X_i Y_i - \sum p_i X_i \sum P_i Y_i \qquad (10)$$

$$\Delta_2 = \sum P_i X^2_i \sum P_i Y_i - \sum P_i X_i \sum P_i X_i Y_i \qquad (11)$$

Суммирование выполняется от i = 1 до n

$$A_1 = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \qquad (12)$$

$$A_2 = \frac{\Delta_2}{\Delta_0} \qquad (13)$$

Остаточная сумма квадратов

$$Q = \sum P_i Y^2_i - A_1 \sum P_i X_i Y_i - A_0 \sum P_i Y_i \qquad (14)$$

Остаточная дисперсия

$$D_0 = S_0^2 = \frac{Q}{n-2} \qquad (15)$$

Градуировка признается удовлетворительной, если $S_0^2 < 2\ 10^{-3}$.

Дисперсия коэффициентов

$$D_{A1} = S_0^2 \frac{\sum P_i}{\Delta_0} \qquad (16)$$

$$D_{A0} = \frac{\sum P_i X^2{}_i}{\Delta_0} S_0^2 \qquad (17)$$

В приведенном примере (табл. 2) получены следующие данные:

$\Delta_0 = 4{,}490478 \cdot 10^{-22}$

$\Delta_1 = 2{,}070492 \cdot 10^{-15}$

$\Delta_2 = 1{,}481135 \cdot 10^{-18}$

$A_1 = 461{,}0849$

$A_0 = 3298{,}39$

$Q = 1{,}531601 \cdot 10^{-3}$

$S_0^2 = 5{,}105337 \cdot 10^{-4}$

$D_{A1} = 55{,}11938$

$D_{AO} = 227373{,}2$

Рекомендуемые границы коэффициентов
$A_1 > 1 \cdot 10^7$
$A_0 < 1 \cdot 10^4$

Расчет концентрации X [мг/м$^3$] по найденному значению площади Y выполняется по формуле

$$X = \frac{Y - A_0}{A_1} \qquad (18)$$

После округления с учетом дисперсий коэффициентов:

$$X = \frac{Y - 3 \cdot 10^3}{4{,}6 \cdot 10^6} = 10^{-6} \frac{Y - 3 \cdot 10^3}{4{,}6} \qquad (19)$$

*8.9. Отбор пробы на анализ*

Пробу воздуха отбирают в определенных местах населенных пунктов с помощью аспиратора, прокачивая через накопительную колонку 10 л воздуха с объёмным расходом не более 1 л/мин. Вход-выход анализируемого воздуха через накопительную колонку маркируется. Время хранения отобранных проб – не более 3-х суток.

## 9. Выполнение измерений

При выполнении измерений содержания ВХ в воздухе населенных мест выполняют следующие операции:

9.1. Контролируют выход и установку режима хроматографа по п. 7 методики, контролируют готовность десорбера по температуре, проверяют правильность параметров, введенных в САА-06-03 для обсчета пика ВХ и время «вырезки». Проводят «холостой» опыт с активированной накопительной колонкой. При отсутствии сигнала хроматографа на 460 с выполняют анализ.

9.2. Сняв заглушки с накопительной колонки, вставляют ее в десорбер, учитывая маркировку трубок. Газ-носитель при анализе должен проходить через колонку в направлении обратном отбору проб воздуха. При положении крана-дозатора 1-ю колонку выдерживают в термодесорбере 2 мин при температуре 300 °С.

9.3. Затем поворачивают кран-дозатор в положение 2. Нажимают кнопку «Анализ» на пульте управления САА-06-03. Газ-носитель переносит из накопительной колонки сконцентрированные компоненты на разделительную колонку.

9.4. С помощью САА-06-03 производится «вырезка» определяемого компонента с 1-ой разделительной колонки, согласно п. 8.5 методики.

9.5. После выхода пика ВХ и регистрации его детектором, кран на десорбере переводят в положение 1. В течение 5 мин накопительную колонку выдерживают при 300 °С. После чего ее охлаждают до 60 °С, вынимают из десорбера, закрывают заглушками. Накопительная колонка готова к отбору следующей пробы воздуха.

9.6. После того как САА-06-03 обсчитает пик ВХ на табло появляются результаты анализа:

Карта 1

| | |
|---|---|
| Время удерживания | время выхода пика ВХ, с. |
| Высота | высота пика ВХ, усл. ед. |
| Площадь | площадь пика ВХ, усл. ед. |

## 10. Оформление результатов измерений

Значения полученных сигналов Y (площадь S) и градуировочных коэффициентов $A_0$, $A_1$ подставляют в уравнение (19) и рассчитывают концентрацию С ВХ в мг/м$^3$

$$C = k^1 X = k^1 \frac{Y_1 - A_0}{A_1}, \text{ где} \qquad (20)$$

$k^1$ – коэффициент приведения отобранной пробы воздуха к нормальным условиям: температуре t = 0 °С; (Т = 273 К); давлению Р = 760 мм рт. ст. (101,3 кПа).

Результаты измерений оформляют записью в рабочем журнале и протоколом (приложение).

Запись должна содержать следующие сведения:

Дата_____

Название работы: Определение содержания винилхлорида в атмосферном воздухе по МКХА № _____

Проба № _____, атмосферный воздух _____

место отбора пробы

от _____

дата отбора пробы; условия отбора пробы; температура, давление

_____

направление ветра, маркировка накопительной колонки

В том же или специальном журнале должны записываться результаты контроля точности анализа (см. п. 1).

## 11. Оперативный контроль точности

11.1. Контроль качества разделения и отсутствия мешающих компонентов выполняется визуально путем оценки формы хроматографического пика ВХ в режиме «вырезка». Пик ВХ должен быть симметричным, искажения переднего или заднего фронтов не допускаются. Дополнительный контроль появления мешающих компонентов осуществляется путем анализа «холостой» пробы. За «холостую» пробу принимают пробу воздуха, отобранную в местности, где предполагается отсутствие ВХ. В области регистрации ВХ не должно быть пиков.

11.2. Максимальное расхождение между двумя параллельными результатами.

С помощью установки «Микрогаз» и газового крана (см. п. 8.7) готовятся две сорбционные трубки, соответствующие одному значению концентрации ВХ, лежащему в диапазоне 0,01—0,02 мг/м$^3$.

Эти трубки подвергают процедуре анализа и определяют значения концентраций $X_1$ и $X_2$. Максимальное относительное расхождение d между результатами определяют по формуле:

$$d = \left| \frac{X_1 - X_2}{\overline{X}} \right| = 2 \left| \frac{X_1 - X_2}{X_1 + X_2} \right| \qquad (21)$$

Найденная величина d не должна превышать 0,3.

Контроль проводится не реже одного раза в неделю и обязательно после замены хроматографических колонок или длительного перерыва в работе.

11.3. Контроль погрешности анализа.

Выполняется методом «введено-найдено» путем анализа двух сорбционных трубок. Значения концентраций $C_1$ и $C_2$ должны лежать в первой и в последней трети диапазона ГХ. Аттестованные значения $C_1$ и $C_2$ определяют в соответствии с п. 8.7 методики. Допускается использование трубок, соответствующих смесям 2 и 4.

Трубки подвергают процедуре анализа и сравнивают найденные значения концентраций $X_1$ и $X_2$ с рассчитанными значениями $C_1$ и $C_2$.

Относительная погрешность анализа в каждой точке находится из соотношения

$$\frac{\Delta C_1}{C_1} = \frac{C_1 - X_1}{C_1} \qquad (22)$$

$$\frac{\Delta C_2}{C_2} = \frac{C_2 - X_2}{C_2} \qquad (23)$$

Наибольшее из полученных значений не должно превышать 0,25.

Контроль проводится один раз в две недели и обязательно после замены хроматографических колонок или длительного перерыва в работе.

Если наибольшее из полученных значений $\frac{\Delta C}{C} > 0{,}25$, но не превышает 1,0, то необходимо заново провести градуировку хроматографа. В этом случае проверка хроматографа не требуется.

Если наибольшее из полученных значений превышает $\frac{\Delta C}{C} > 1{,}0$, то после проведения новой градуировки следует поверить хроматограф всоответствии с ГОСТом 8.485-83, п. 3.3.4.

*Методические указания разработаны В. И. Калмановским, Т. А. Францевой, М. В. Великановым, А. Ф. Дежиным, Г. П. Линнас, Н. Р. Литвиновым, Т. М. Лютовой, Т. П. Сиротиной, М. И. Степановой (Муниципальное предприятие «Региональный центр экологического мониторинга», г. Дзержинск, Нижегородская обл.), Л. В. Кузнецовой (г. Нижний Новгород).*

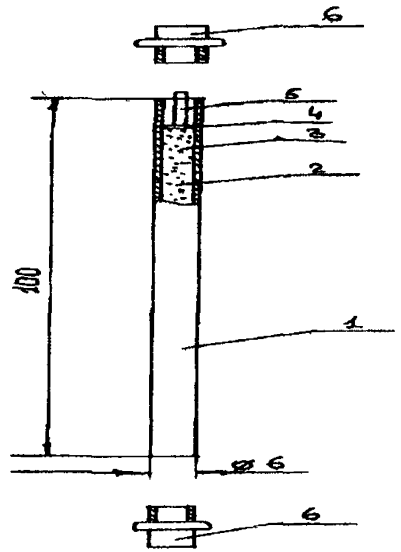



**Рис. 1.** *Колонка накопительная.*
*1 – колонка, 2 – сорбент, 3 –стекловата, 4 – сетка, 5 – винт, 6 – заглушка.*

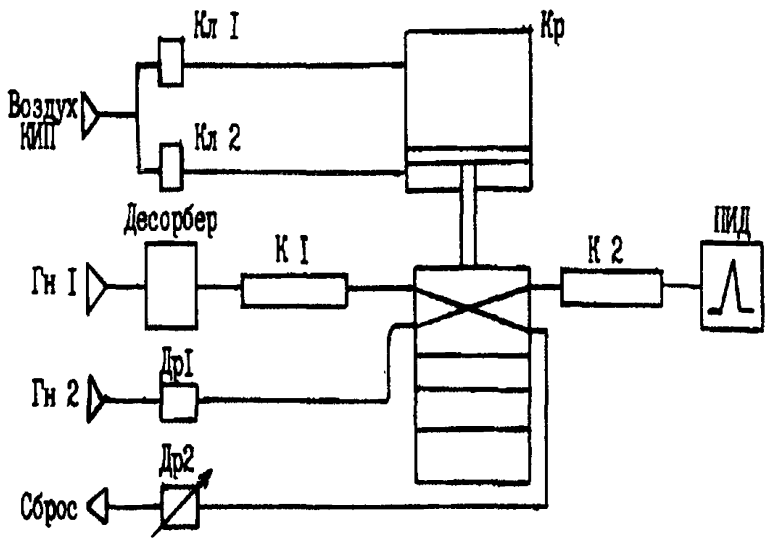



**Рис. 2.** *Схема «вырезки».*
*Гн1 и Гн2 – газ-носитель 1 и 2, Кл1 и Кл2 – электропневмопреобразователи 1 и 2, Др1 и Др2 – дроссели 1 и 2, К1 и К2 – колонки хроматографические 1 и 2, Кр – кран плунжерный переключающий.*

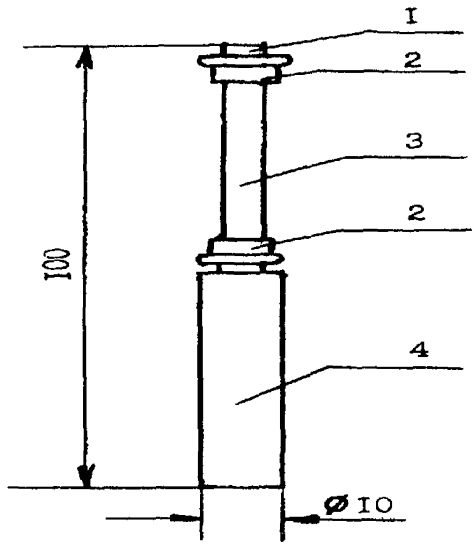



**Рис. 3.** *Ампула для жидкого ВХ.*

*1 – пробка, 2 – обжимная втулка, 3 – тефлоновая трубка, 4 – баллончик с жидким ВХ.*

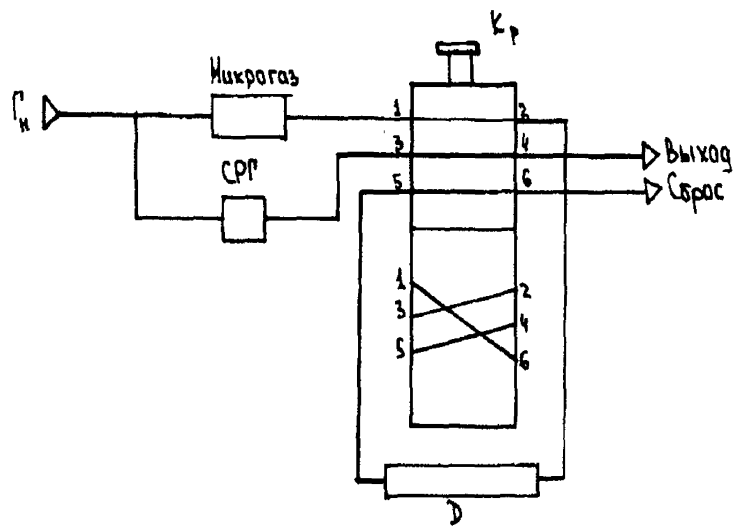



**Рис. 4.** *Схема отбора градуировочной смеси.*

*Гн – газ-носитель, СРГ – стабилизатор расхода газа, Кр – шестиходовой переключающий кран, Д – доза объемом 10 см$^3$.*

**Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе**

**Сборник методических указаний**
**МУК 4.1.591—96—4.1.645—96, 4.1.662—97, 4.1.666—97**

Редактор Карнаухова А. А.
Технический редактор Киселева Ю. А.

Подписано в печать 17.09.97

Формат 60x88/16. Печ. л. 28,5

Тираж 5000 экз. Заказ 6846

ЛР № 020877 от 20.05.94 г.

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

Оригинал-макет подготовлен к печати
Информационно-издательским центром Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11. Отдел реализации, тел. 198-61-01

Отпечатано с готового оригинал-макета в филиале Государственного ордена
Октябрьской Революции, ордена Трудового Красного Знамени
Московского предприятия «Первая Образцовая типография»
Комитета Российской Федерации по печати.
113114, Москва, Шлюзовая наб., 10

gost.e-ecolog.ru