Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение нафталина в воздухе

Методические указания
МУК 4.1.1042—01

Минздрав России
Москва • 2001

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение нафталина в воздухе

Методические указания
МУК 4.1.1042—01

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение нафталина в воздухе: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001.—12 с.

ISBN 5—7508—0301—5

1 Разработаны д б н. А Г. Малышевой, к б н. Н П. Зиновьевой, к х н А А Беззубовым, к. м н. И. К. Остапович (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н Сысина РАМН) при участии Б В Лимина (ЦГСЭН в Вологодской обл.) и И О Мясникова (ЦГСЭН в г Череповце)

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по госсанэпиднормированию Минздрава России (прот. № 7 от 28.04 01)

2 Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации – Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г Г Онищенко 28 мая 2001 г

3. Введены впервые

ББК 51.21

Редакторы Пастухов В. В , Акопова Н. Е.
Технический редактор Смирнов В В

Подписано в печать 20 08 01

Формат 60x88/16 Печ л 0,75

Тираж 1000 экз. Заказ 33

ЛР № 021232 от 23.06.97 г.

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

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

ISBN 5—7508—0301—5

© Минздрав России, 2001
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001

Содержание

1. Область применения 4

2. Общие положения 4

3. Физико-химические свойства, токсикологическая характеристика и гигиенические нормативы 5

4. Погрешность измерений 6

5 Метод измерений 6

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 6

7. Требования безопасности 7

8. Требования к квалификации оператора 7

9. Условия измерений 7

10. Подготовка к выполнению измерений 8

11. Выполнение измерений 10

12. Вычисление результатов измерений 10

13. Оформление результатов измерений 10

14. Контроль погрешности измерений 11

Список литературы 12

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач Российской
Федерации – Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
28 мая 2001 г.
МУК 4.1.1042—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение нафталина в воздухе

Методические указания

1. Область применения

Методические указания по газохроматографическому определению нафталина в воздухе предназначены для центров госсанэпиднадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий, лабораторий научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения аналитического контроля нафталина в атмосферном воздухе и воздушной среде помещений жилых и общественных зданий и оценки соответствия уровня его содержания гигиеническим нормативам.

2. Общие положения

Нафталин является главной составной частью каменноугольной смолы, служит сырьем для получения полупродуктов в производстве красителей, используется как инсектицид.

В соответствии с нормативными документами, регламентирующими содержание вредных веществ в воздухе в нашей стране, нафталин отнесен к токсичным веществам. Согласно международным регистрам его следует считать токсичным и опасным веществом, т. к. он включен в разработанные Агентством по охране окружающей среды США перечни 250 приоритетных загрязняющих ок-

ружающую среду веществ и 130 особо опасных и токсичных соединений (1).

Существующие утвержденные фотометрические (2, 3) и полярографические (4) методики определения из-за недостаточной чувствительности не позволяют контролировать содержание нафталина в воздухе на уровне гигиенического норматива. Эти методики можно считать интегральными для группы нафталинов и их производных, поскольку они не обеспечивают устранения мешающего влияния сопутствующих веществ. Чувствительность газохроматографической методики (5) позволяет определять нафталин лишь на уровне ПДК для воздуха рабочей зоны. Существенным недостатком существующих рекомендованных для контроля нафталина в воздухе методик является также то, что они метрологически не аттестованы.

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа атмосферного воздуха и воздушной среды жилых и общественных зданий для определения в них содержания нафталина с чувствительностью ниже уровня гигиенического норматива для атмосферного воздуха (0,5 $ПДК_{м.р.}$) в диапазоне концентраций 0,0035—0,07 мг/м^3. Методика метрологически аттестована.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТов (6—8).

Методические указания одобрены и рекомендованы секцией по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды при Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды».

3. Физико-химические свойства, токсикологическая характеристика и гигиенические нормативы

$C_{10}H_8$ Мол. масса 128,17

Нафталин – твердое вещество в виде пластин или кристаллов с характерным резким запахом. Температура кипения 217,96 °С, температура плавления 80,28 °С, упругость пара при 20 °С и 0,14 мм рт. ст. В воде при 25 °С растворяется 3 мг нафталина в 100 см^3, в спирте – 4,18 г. Хорошо растворим в бензоле, толуоле, эфире, уксусной кислоте. В воздухе находится в виде паров.

Нафталин обладает ольфакторным и общетоксическим действием.

Предельно допустимая максимальная разовая концентрация нафталина в атмосферном воздухе 0,007 мг/м^3. Относится к 4 классу опасности.

4. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 22 % при доверительной вероятности 0,95.

5. Метод измерений

Измерение концентраций нафталина выполняют методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием.

Концентрирование паров нафталина из воздуха осуществляют на твердый сорбент с последующей термодесорбцией в испарителе прибора.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме 0,008 мкг. Определению не мешают другие полиароматические и ароматические углеводороды.

6. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

6.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Колбы мерные, вместимостью 10 и 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 25706—83
Меры массы	ГОСТ 7328—82 Е
Микрошприцы на 10 и 100 $мм^3$ фирмы Hamilton (Швейцария)	
Пипетки, вместимостью 1 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Секундомер	ГОСТ 5072—79
Электроаспиратор ПУ-1Эп с диапазоном измерения 0,1—1,5 $дм^3$/мин, ЗАО «Химко»	

6.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, верхняя часть которой длиной 9 см имеет внутренний диаметр 5 мм

Насос вакуумный ВН-461 М	ТУ 26—06—459—69
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Концентрационные трубки из стекла длиной 8 см внутренним диаметром 3 мм	

6.3. Материалы

Стекловата или стекловолокно	ГОСТ 10176—74
Стеклянные заглушки	
Хлопчатобумажные перчатки	ГОСТ 5007—87

6.4. Реактивы

Азот сжатый	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—2
Неподвижная жидкая фаза OV-1, нанесенная в количестве 3 % на инертон-супер, фр. 0,125—0,160 мм – готовая насадка для хроматографической колонки, производство Чехия	
Нафталин для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—2200—77
Силохром С-120, зернением 0,2—0,355 мм	ТУ 6—09—17—48—82
Спирт этиловый, х. ч.	ТУ 6—09—1710—77

7. Требования безопасности

7.1. При работе с реактивами следует соблюдать меры безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТам 12.1.005—88 и 12.1.007—76.

7.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

8. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, с квалификацией не ниже инженера-химика или врача-лаборанта, имеющего химическое образование, с опытом работы на газовом хроматографе.

9. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

9.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях: при температуре воздуха 20 ± 5 °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

9.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

10. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографической колонки и концентрационных трубок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

10.1. Приготовление растворов

Исходный раствор нафталина для градуировки (с = 10,16 мг/см³). 0,1016 г вещества вносят в мерную колбу вместимостью 10 см³, доводят объем до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают. Раствор стабилен в течение 30 дней.

Градуировочные растворы. В мерные колбы вместимостью 50 см³ вносят микрошприцем или пипеткой исходный раствор в соответствии с таблицей, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Таблица

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций нафталина в воздухе

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора, (с = 10,16 мг/см³), см³	0	0,039	0,078	0,195	0,39	0,78
Количество нафталина в 1 мм³, мкг	0	0,0079	0,0158	0,0395	0,0790	0,1580

10.2. Подготовка хроматографической колонки

Сухую и чистую хроматографическую колонку заполняют готовой насадкой с помощью вакуумного насоса, закрывают с обеих концов тампонами из стекловаты и устанавливают в термостате хроматографа, не подключая к детектору. Колонку кондиционируют в токе газа-носителя, постепенно повышая температуру с 70 до 180 °С со скоростью 1 град/мин. При температуре 180 °С колонку

выдерживают в течение 4 ч. После охлаждения термостата хроматографа до комнатной температуры колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме. При стабильной нулевой линии колонка готова к работе.

10.3.Подготовка концентрационных трубок

Чистые концентрационные трубки заполняют 0,1 г Силохрома С-120, предварительно прогретого в течение 4 ч при 270 °С с одновременным продуванием азотом со скоростью 50—70 $см^3$/мин. Сорбент фиксируют в трубке с двух сторон стекловатой, помещают в испаритель прибора в верхнюю часть хроматографической колонки для кондиционирования в условиях анализа пробы в течение 20—30 мин. По охлаждении трубок их закрывают тефлоновыми заглушками и хранят в закрытой склянке.

10.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах нафталина (эффективность сорбции—десорбции Силохрома С-120 составляет 94 %). Она выражает зависимость площади пика на хроматограмме ($мм^2$) от массы нафталина (мкг) и строится по 5 сериям растворов для градуировки (см. табл.).

В испаритель прибора вводят по 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и анализируют в следующих условиях:

температура испарителя	230°С
температура термостата колонок	160°С
расход газа-носителя (азота)	40 $см^3$/мин
расход водорода	40 $см^3$/мин
расход воздуха	400 $см^3$/мин
чувствительность шкалы электрометра	$20 \cdot 10^{-12}$ А
скорость движения диаграммной ленты	60 мм/ч
время удерживания нафталина	5 мин 30 с

На полученной хроматограмме измеряют площадь пика нафталина и по средним значениям из 5 серий устанавливают градуировочную характеристику. Градуировку проверяют 1 раз в полгода и при смене партии реактивов.

10.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Через концентрационные трубки аспирируют воздух со скоростью 0,15 дм³/мин в течение 25 мин. После окончания отбора концы трубок фиксируют заглушками. Срок хранения проб не более 2 суток.

11. Выполнение измерений

После выхода прибора на рабочий режим отвинчивают крышку испарителя и быстро вводят в верхнюю часть хроматографической колонки концентрационную трубку с отобранной пробой. Испаритель прибора быстро закрывают крышкой, одновременно включают секундомер (время стабилизации нулевой линии 45 с) и анализируют в условиях, указанных в п. 10.4.

12. Вычисление результатов измерений

Количество нафталина в пробе (мкг) определяют по градуировочной характеристике.

Концентрацию нафталина в воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле

$$C = m/V_0 \text{, где}$$

m – масса нафталина в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенного к нормальным условиям, дм³.

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

V_t – объем пробы воздуха, дм³;

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

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

13. *Оформление результатов измерений*

Результаты измерений оформляют протоколом в виде: С, мг/м³ ± 22 % или С ± 0,22С, мг/м³ с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

14. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания нафталина проводят на градуировочных растворах, введенных в концентрационные трубки.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания нафталина в градуировочных растворах (мкг).

$$\overline{C_i} = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_i \right), \text{ где}$$

n - число измерений 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:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (C_{ni} - \overline{C_{ni}})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta \overline{C_i} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

t - коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают по формуле:

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C_i}}{\overline{C_i}} \cdot 100, \%$$

Если $\delta \leq 22\%$, то погрешность измерений удовлетворительная. Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Список литературы

1. Aqency for Toxic Substances and Disease Reqistry.—Atlanta, 1989 and 1990.—184 с.

2. Методы определения вредных веществ в воздухе.—М.: Медицина, 1966.—302 с.

3. Химический анализ воздуха промышленных предприятий.—М.: Химия, 1965.—44 с.

4. Современные методы определения атмосферных загрязнений населенных мест.—М.: Медицина, 1980.—224 с.

5. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе.—М.: Химия, 1988.—177 с.

6. ГОСТ 8.563—96. ГСИ. «Методики выполнения измерений».

7. ГОСТ 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

8. ГОСТ 17.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения».

gost.e-ecolog.ru