4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воздухе

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1044—1053—01

Выпуск 2

Часть 2

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** концентраций химических веществ в воздухе: Сборник методических указаний.—Вып 2.—Ч. 2.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002.—64 с.

ISBN 5—7508—0306—6

1. *Подготовлен НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН авторским коллективом под руководством А. Г. Малышевой (А. Г. Малышева, Н. П. Зиновьева, А. А. Беззубов, Т. И. Голова).*

2. Утвержден и введен в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации – Первым заместителем министра здравоохранения Российской Федерации – Г. Г. Онищенко 5 июня 2001 г.

3. Введен впервые.

ББК 51. 21

Редакторы Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технические редакторы Климова Г. И., Ломанова Е. В.

Подписано в печать 31.01.02

Формат 60x88/16 Печ. л. 4,0

Тираж 3000 экз. Заказ 3

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

© Минздрав России, 2002
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1053—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Ионохроматографическое определение формальдегида в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного ионохроматографического анализа атмосферного воздуха или воздушной среды жилых и общественных зданий для определения в них содержания формальдегида в диапазоне концентраций 0,0015—0,75 мг/м^3.

CH_2O Мол. масса 30,03

Формальдегид – бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Температура плавления – 92 °С, температура кипения – 19 °С. Хорошо растворим в воде, этаноле и эфире. Легко полимеризуется.

Формальдегид обладает общей токсичностью, раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз и кожных покровов. Предельно допустимые концентрации в атмосферном воздухе населенных мест: среднесуточная – 0,003 мг/м^3, максимальная разовая – 0,035 мг/м^3, в воздушной среде помещений – 0,01 мг/м^3, относится ко 2 классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений формальдегида с погрешностью ± 24,7 % , при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций формальдегида выполняют методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием после окисления формальдегида пероксидом водорода в щелочной среде до муравьиной кислоты. Концентрирование формальдегида из воздуха осуществляют в жидкую поглотительную среду (вода).

Нижний предел обнаружения – 0,0015 мг/м³.

Определению не мешают другие органические кислоты, фенолы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

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

3.1. Средства измерений

Ионный хроматограф типа 1С 1000, 1С 5000, 1С 2001 фирмы Biotronik (Германия) с кондуктометрическим детектором	
Весы аналитические, лабораторные типа ВЛА-200	ГОСТ 24104—88Е
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Шприц медицинский «Рекорд»	ГОСТ 22967—82Е
Посуда мерная стеклянная	ГОСТ 1770—74Е
Секундомер СДС пр 1—2—000	ГОСТ 5072—79
Флаконы стеклянные, вместимостью 10 см³	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы измерения 0—100 °С, цена деления – 1 °С	ГОСТ 215—73Е
Интегратор С-6 АХ фирмы Shimadzu (Япония)	

3.2. Вспомогательные устройства

Аспиратор М-822 или другой	ТУ 64—1—862—82

Хроматографическая разделяющая ионно-эксклюзионная колонка ВТ 111 **OS** из стекла длиной 350 мм и внутренним диаметром 9 мм	
Подавляющая стеклянная колонка ВТ SG длиной 120 мм и внутренним диаметром 6 мм с катионитом в Ag^+ форме	
Концентрационная колонка длиной 50 мм и внутренним диаметром 3 мм, заполненная сорбентом, аналогичным с разделяющей колонкой фирмы Biotronik (Германия)	
Концентрационный насос, производительностью 0,1—9,9 $см^3$/мин фирмы Milton Roy (Германия)	
Фильтр Шотта с размером пор 3 мкм	ГОСТ 9775—82
Дистиллятор	ТУ 61—1—121—79
Электроплитка	ГОСТ 14919—83
Поглотительный прибор* (см. рис.1)	
Холодильник бытовой	ТУ 27—04—481—75
Сушильный шкаф	ТУ 16—531—639—78

3.3. Материалы

Сорбенты для получения деионизованной воды «Seral» фирмы Seradest (Германия)	
Лед	
Стеклянные заглушки	

3.4. Реактивы

Вода дистиллированная	**ГОСТ 6709—77**
Кислота хлористо-водородная, х. ч.	**ГОСТ 3118—77**
Муравьиная кислота фирмы Merck (Германия)	
Натрия гидроксид, х. ч.	ГОСТ 4328—77
Водорода пероксид, ч. д. а. 30 %-ный раствор в воде	ГОСТ 10929—76
Марганца диоксид, ч.	ГОСТ 4470—79

* Разработан в ГНЦ Института биофизики Минздрава РФ.

4. Требования безопасности

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

4.2. При выполнении измерений с использованием ионного хроматографа и электроаспиратора соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на ионном 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 ГОСТу 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и относительной влажности не более 80 %.

6.2. Выполнение измерений на ионном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Приготовление растворов

Приготовление элюента. Элюент $1 \cdot 10^{-4}$ М раствор хлористо-водородной кислоты в деионизованной воде готовят разбавлением 0,1 М хлористо-водородной кислоты. Срок хранения раствора – 3 дня.

0,1 М раствор хлористо-водородной кислоты. 3,65 см^3 кислоты (пл. 1,19 г/см^3) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 30 дней.

1 М раствор натрия гидроксида. 4 г реактива вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 30 дней.

Исходный раствор муравьиной кислоты в деионизованной воде (с = 1000 мг/дм³). 0,92 см³ муравьиной кислоты (пл. 1,06 г/см³) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора – 3 мес.

Рабочий раствор № 1 муравьиной кислоты для градуировки (с = 10 мг/дм³) в деионизованной воде готовят из исходного раствора. 1 см³ исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки деионизованной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 мес.

Рабочий раствор № 2 муравьиной кислоты (с = 0,1 мг/дм³). 1 см³ рабочего раствора № 1 муравьиной кислоты (с = 10 мг/дм³) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки деионизованной водой. Готовят в день анализа.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают элюентом со скоростью 1 см³/мин при комнатной температуре в течение 10 мин. Записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах муравьиной кислоты по формиат иону.

Она выражает зависимость площади пика вещества на хроматограмме (мм²) от содержания формиата иона (мг) по 5 сериям растворов для градуировки.

Каждую серию, состоящую из 6 растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 10 см³, согласно табл.1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики формиат иона ($HCOO^-$)

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора формиата № 1 (с = 10 мг/дм³), см³	0	0	0	0	1	10
Объем рабочего раствора формиата № 2 (с = 0,1 мг/дм³), см³	0	2	5	10	0	0
Концентрация формиата иона в градуировочном растворе, мг/ дм³	0	0,02	0,05	0,1	1,0	10,0
Содержание формиата иона в 10 см³, мг	0	0,0002	0,0005	0,001	0,01	0,1

Растворы доводят деионизованной водой до объема 10 см³ (кроме растворов № 4, 6).

100 мм³ растворов №№ 4–6 вводят в хроматограф с помощью дозировочной петли.

3 см³ растворов №№ 1—3 вводят с помощью концентрационного насоса в концентрирующую колонку, помещенную на место петли, и анализируют при следующих условиях:

температура колонок	комнатная;
скорость подачи элюента	1 см³/мин;
концентрация элюента	1 10^{-4} М HCl;
скорость подачи пробы при концентрировании	1см³/мин;
время удерживания формиата иона	4 мин 40 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков формиата иона и по средним результатам из 5 серий строят градуировочную характеристику.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводится согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух со скоростью 10 дм³/мин аспирируют через 2 последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 5 см³ дистиллированной воды в каждом, в течение 15 мин. При температуре окружающего воздуха выше 5 °С их охлаждают льдом. После отбора пробы концы поглотительных приборов фиксируют стеклянными заглушками. Срок хранения пробы в холодильнике при 4 °С – 3 суток.

8. Выполнение измерений

После отбора пробы воздуха содержимое обоих поглотительных приборов сливают вместе в стеклянный флакон, измеряют объем жидкости и добавляют 0,1 см³ концентрированного пероксида водорода, 0,1 см³ 20%-ного раствора натрия гидроксида и затем 5—10 мг диоксида марганца для каталитического разложения пероксида водорода. Раствор нагревают при 60—70 °С в течение 10 мин. При этом формальдегид количественно превращается в муравьиную кислоту. Анализируют полученный раствор без концентрирования или с концентрированием аналогично растворам для градуировки (п. 7.3).

На хроматограмме рассчитывают площадь пика формиат иона и по градуировочной характеристике определяют содержание формиат иона в полученном объеме поглотительной жидкости.

Перед обработкой результатов необходимо проанализировать «холостую пробу» дистиллированной воды по п. 8, чтобы убедиться в отсутствии помех и загрязнений.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию формальдегида в атмосферном воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot M_2 \cdot m}{b \cdot M_1 \cdot V_0} = \frac{k \cdot a \cdot m}{b \cdot V_0} = \frac{6{,}7\, m}{b \cdot V_0}, \text{ где}$$

a = 10 см^3 – объем дистиллированной воды в обоих поглотительных приборах;

b – объем жидкости в обоих поглотительных приборах после пропускания пробы воздуха, см^3;

m – содержание формиат иона в пробе, найденное по градуировочной характеристике, мг;

M_1 = 45,0 – молекулярная масса формиат иона;

M_2 = 30,0 – молекулярная масса формальдегида;

$$k = \frac{M_2}{M_1} = \frac{30{,}0}{45{,}0} = 0{,}67, \text{ где}$$

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3:

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

V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, м^3;

P – атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт. ст.;

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

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций формальдегида оформляют протоколом в виде: С, мг/м^3 ± 24,7 % или С ± 0,247С, мг/м^3 с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания формальдегида проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания формальдегида в градуировочных растворах (мг):

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

n – число измерений вещества в пробе градуировочного раствора;

C_i – результат измерения содержания вещества в i-ой пробе градуировочного раствора, мг.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения содержания вещества в градуировочном растворе:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(C_i - \overline{C_i}\right)^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

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

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемых по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

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

Если $\delta \leq 24{,}7$ %, то погрешность измерений удовлетворительная.

Если данное условие не выполняется, то выясняют причину и повторяют измерения.

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды, г. Москва), Г. А. Газиевым, Л. А. Бубчиковой и В. Н. Бызовой (Всероссийский центр медицины катастроф «Защита», г. Москва).

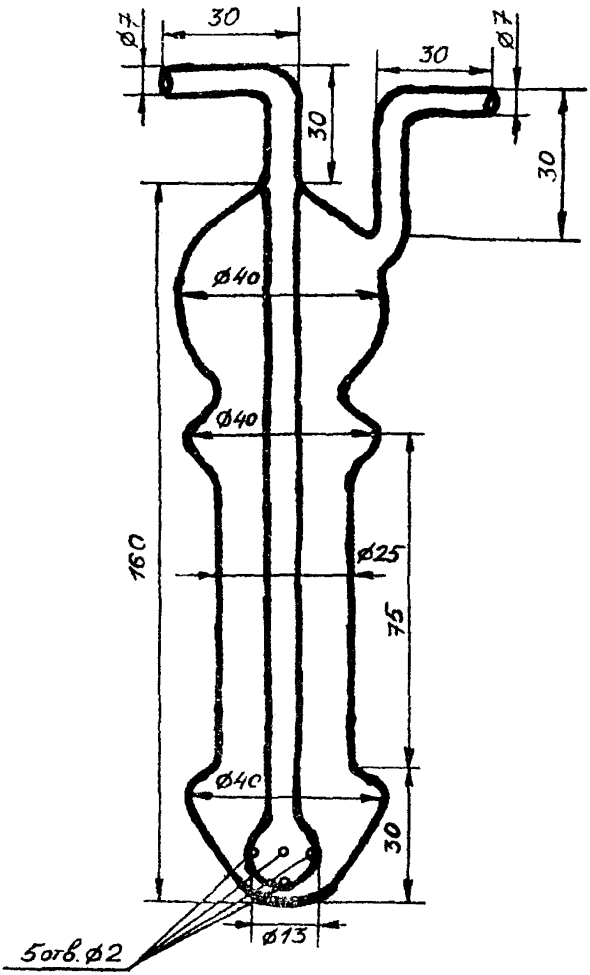


Рис. 1. Поглотительный прибор.

gost.e-ecolog.ru