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 4.1.1048—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают методику газохроматографического количественного анализа воздуха для определения в нем содержания несимметричного диметилгидразина в диапазоне концентраций 0,00025—0,02 мг/м³.

$C_2H_8N_2$ Мол. масса 60,10

Несимметричный диметилгидразин (1,1 диметилгидразин) – бесцветная дымящаяся жидкость, желтеющая на воздухе и при смешении с водой.

Плотность – 0,7914 г/см³, температура кипения 63,0—63,9 °С, температура плавления – 57,0—58,0 °С, растворимость в воде 1000 г/дм³ при 20 °С.

Растворяется в этиловом спирте, эфире, диметилформамиде. В воздухе находится в виде паров.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 20 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентрации несимметричного диметилгидразина основано на газохроматографическом определении с использованием азотно-фосфорного детектора с предварительным концентрированием из воздуха на твердый сорбент и последующей термодесорбцией в испарителе хроматографа.

Нижний предел измерения 0,0002 мкг в анализируемом объеме пробы.

Определению не мешают: вода, углеводороды, спирты, кетоны, другие нитросоединения, а также фосфор- и хлорсодержащие вещества.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф газовый с азотно-фосфорным детектором	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Электроаспиратор	ГОСТ 17.2.6.01—86
Микрошприц фирмы «Hamilton»	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24108—80Е
Колбы мерные вместимостью 100 и 500 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Цилиндр вместимостью 500 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Пипетка вместимостью 10 и 20 см^3	ГОСТ 29169—91

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали диаметром 3—4 мм, длиной 2 м
Сорбционная трубка из нержавеющей стали длиной 80 мм и диаметром 4 мм
Трубчатая печь
Сушильный шкаф
Эксикатор

3.3. Материалы

Гелий сжатый, **в. ч.**	ТУ 51689—75
Водород сжатый	ГОСТ 3022—89

Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Стекловата или стекловолокно	

3.4. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 4517—87
Силохром С-80, фракция 0,200—0,315 мм (насадка для сорбционной трубки)	
Хромосорб 103 фракция 0,18—0,25 мм	
Хлороформ, х. ч.	ТУ 6—09—4263—76
Меламин	
Несимметричный диметилгидразин	

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 газового 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 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 ГОСТу 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 5) °С, 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.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографической колон-

ки, сорбционных трубок, **установление градуировочной характеристики**, отбор проб воздуха.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор НДМГ для градуировки (с = 1 мг/см³). 0,500 г НДМГ вносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 1 неделя.

Рабочий раствор НДМГ для градуировки (с = 0,01 мг/см³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1,0 см³ исходного раствора, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 1 день.

Меламина 20 % раствор. В коническую колбу с притертой пробкой вносят 40 г меламина, растворяют его в 200 см³ горячей (60 °С) дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед обработкой насадки для сорбционной трубки.

7.2. Подготовка хроматографической колонки, сорбционных трубок

Хроматографическую колонку и сорбционные трубки перед заполнением промывают горячей водой, хлороформом и высушивают в токе газа-носителя. Заполнение хроматографической колонки насадкой проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают тампонами из стекловаты и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя с расходом 30 см³/мин при температуре, повышаемой ступенчато от 50 до 250 °С в течение 8 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

Насадку для сорбционной трубки готовят обработкой силохрома С-80 20 %-ным водным раствором меламина, взятым в количестве, в 2 раза превышающем по объему количество силохрома. Обработку проводят при температуре 60 °С. Насадку высушивают в сушильном шкафу при температуре сначала 160 °С в течение 2 ч, затем прокаливают в трубчатой печи из кварцевого стекла в токе азота или гелия при температуре 420—430 °С в течение 3 ч.

Сорбционную трубку заполняют мелонированным силохромом С-80. Сорбент в трубке фиксируют с двух сторон стекловатой толщиной слоя не более 0,5 см. Кондиционирование сорбционных трубок проводят при температуре 250—350 °С в токе газа-носителя в

трубчатой печи или испарителе хроматографа. Трубку хранят в закрытой емкости или в защитных чехлах из фторопласта не более 1 месяца.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах НДМГ. Для этого готовят 5 серий растворов для градуировки, каждая из которых состоит из 7 растворов. В мерные колбы вместимостью 100 см³ вносят рабочий раствор для градуировки в соответствии с табл. 1 и доводят до метки водой. Растворы тщательно перемешивают.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации НДМГ

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (с = 0,01 мг/см³), см³	0	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0	40,0
Содержание НДМГ в 5 мм³ мкг	0	0,00025	0,0005	0,0025	0,005	0,001	0,02

В сорбционную трубку через слой стекловаты вводят по 5 мм³ градуировочного раствора, затем быстро помещают ее в нагретый испаритель и анализируют при следующих условиях:

температура термостата колонки:
анализ проводят при программировании
температуры от 50 до 250 °С со скоростью 4 °С/мин;
температура испарителя 250 °С;
температура детектора 300 °С;
расход гелия (газа-носителя) 30 см³/мин;
расход водорода 30 см³/мин;
расход воздуха 300 см³/мин;
время выхода НДМГ 9,69 мин.

На полученной хроматограмме измеряют площадь пика НДМГ и по средним результатам измерений строят градуировочную характеристику. Градуировку проверяют один раз в месяц и при проведении регулировочных работ на хроматографе.

7.4. Отбор проб

Отбор проб проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86.

Воздух протягивают через сорбционную трубку со скоростью 0,2 дм³/мин электроаспиратора. Для анализа отбирается 1 дм³. Сорбционные трубки герметично закрывают. Срок хранения пробы 15 дней.

8. Выполнение измерений

Сорбционные трубки с отобранной пробой воздуха помещают в испаритель хроматографа и анализируют в условиях построения градуировочной характеристики по п. 7.3.

Эффективность десорбции НДМГ с мелонированного /илохрома составляет 95 %.

9. Вычисление результатов измерения

Расчет концентрации НДМГ в воздухе (мг/м³) проводят по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

m – масса НДМГ, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

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

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций несимметричного диметилгидразина оформляют протоколом в виде: С, мг/м³ ± 20 % или С ± 0,20С, мг/м³ 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 несимметричного диметилгидразина проводят на градуировочных растворах.

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

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

n – число измерений вещества в пробе градуировочного раствора;

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

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:

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

Если $\delta \leq 20\ \%$, 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 им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва) и А. Ф. Филипповым (ГНИИИ военной медицины МО РФ, г. Москва).

gost.e-ecolog.ru