4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воздухе

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1044—1053—01

Выпуск 2

Часть 1

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
О60

О60 **Определение** концентраций химических веществ в воздухе: Сборник методических указаний.—Вып 2.—Ч. 1.—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

Предисловие

К настоящему времени в мире зарегистрировано более 18 млн. химических соединений. Однако не все из них находят применение в народном хозяйстве и поэтому не могут поступать в окружающую среду. По разным оценкам в промышленности используется до 40 тыс. веществ. В России разработаны предельно допустимые концентрации (ПДК) 589 веществ и утверждены ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) для 1500 загрязняющих атмосферный воздух соединений, т. е. только для незначительной части веществ, поступающих в окружающую среду. Отметим, что гигиеническая оценка химического загрязнения воздуха жилых и общественных зданий проводится сравнением соответствия реальных уровней содержания со среднесуточными ПДК веществ в атмосферном воздухе. С точки зрения аналитического контроля даже это относительно небольшое количество нормированных веществ изучено совершенно недостаточно, в частности, для значительной части веществ отсутствуют утвержденные, метрологически аттестованные методы контроля.

Существующая система государственного контроля химического загрязнения атмосферного воздуха ориентирована на ограниченное количество показателей. Такой подход не охватывает контроль содержания неизвестных и ненормируемых веществ и их влияние на здоровье населения. Отметим также, что в основе большинства официальных методик, используемых для аналитического контроля как в нашей стране /Руководство по контролю атмосферы, 1991/, так и за рубежом /Методы Агентства по защите окружающей среды США, 1986/, заложен принцип целевого анализа. В то же время, в условиях многокомпонентного загрязнения окружающей среды и постоянно возрастающего количества токсичных соединений, когда каждый исследуемый объект может содержать специфические, ранее не определявшиеся вещества, аналитический контроль качества атмосферного воздуха или воздуха жилой среды по строго определенному перечню компонентов является недостаточным. Отметим также, что под влиянием факторов окружающей среды химические вещества подвергаются трансформации. Учитывая многокомпонентность химического загрязнения воздуха и процессы трансформации, нередко приводящие к образованию более токсичных и опасных веществ, чем исходные, актуальность приобретает химический мониторинг, ориентированный, в первую очередь, на идентификацию спектра загрязняющих веществ и последующий аналитический контроль по выбранным на

его основе ведущим показателям. В связи с этим, в последнее время особое внимание уделяется разработке многокомпонентных аналитических методов контроля объектов окружающей среды с применением хромато-масс-спектрометрии, сочетающих способность идентификации широкого спектра неизвестных загрязняющих веществ с количественной оценкой и метрологической аттестацией до 20 соединений одновременно /Сборники методических указаний: Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, 1997; Определение концентраций химических веществ в воде централизованных систем питьевого водоснабжения, 1997, 1999/. Такие многокомпонентные аналитические методы, наряду с контролем нормируемых веществ, часто позволяют одновременно идентифицировать и количественно определять неизвестные и ненормируемые вещества, влияние которых на человека до последнего времени оставалось бесконтрольным. Эти методы чрезвычайно полезны также при поиске источника загрязнения как атмосферного воздуха, так и воздуха жилой среды.

В настоящем сборнике продолжено развитие многоканальных аналитических методов контроля, изложенных в первом выпуске. Так, приведен аналитический метод контроля спектра полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Эти соединения образуются в качестве побочных продуктов термической обработки органического сырья и неполного сжигания топлива. Источниками их поступления в окружающую среду являются промышленные процессы, связанные с термической переработкой, бытовые мусоросжигательные установки, выхлопные газы автомобилей, сигаретный дым. Некоторые представители ПАУ являются высокотоксичными и обладают канцерогенными свойствами. Условия проведения хромато-масс-спектрометрического метода дают возможность идентифицировать широкий спектр ПАУ при выполнении обзорного анализа и одновременно осуществлять аналитический контроль шести веществ этого ряда, три из которых (нафталин, антрацен, фенантрен) нормированы, а два первых соединения – включены в перечень 250 наиболее опасных веществ, разработанных Агентством по охране окружающей среды США.

Многокомпонентные методы контроля в настоящем сборнике представлены также ВЭЖХ определением десяти предельных альдегидов (C_1—C_{10}), в т. ч. формальдегида. По частоте обнаружения, уровням содержания, распространенности в выбросах производств и воздухе жилой среды, принадлежности к основным компонентам выбросов автотранспорта альдегиды следует отнести к гигиенически значимым показателям загрязнения воздуха. Существующие утвержденные методы контроля формальдегида с использованием

фотометрии (РД 52.04.186—89) неселективны, поскольку измерение концентраций осуществляется по окрашенным комплексам, образование которых возможно как в результате взаимодействия с формальдегидом, так и с другими альдегидами. В связи с этим эти методы следует рассматривать как групповые. Кроме того, фотометрические методы из-за недостаточной чувствительности не позволяют контролировать содержание формальдегида на уровне предельно допустимой среднесуточной концентрации. Предложенный ВЭЖХ метод контроля дает возможность раздельного определения формальдегида и других предельных альдегидов в одной пробе с чувствительностью ниже уровня их предельно допустимых среднесуточных концентраций. К многокомпонентным методам контроля следует отнести также газохроматографическое определение восьми представителей токсичной группы азотсодержащих соединений, три из которых (ацетонитрил, акрилонитрил и диметиламин) принадлежат ко 2 классу опасности.

Важной аналитической характеристикой, отличающей методы определения ряда веществ, имеющих низкие величины гигиенических нормативов, является требование высокой селективности при малых пределах обнаружения в воздухе, которая представляет собой сложную многокомпонентную смесь. В частности, примером высокочувствительных методов контроля, приведенных в настоящем сборнике, являются газохроматографические определения высокотоксичных соединений: тетраэтилсвинца и несимметричного диметилгидразина. Нижние пределы обнаружения веществ этими методами находятся на уровне 10^{-4}—10^{-5} мг/м^3.

В заключение отметим, что в сборнике приведены три аналитических многокомпонентных метода: хромато-масс-спектрометрическое определение для обзорного анализа группы полициклических ароматических углеводородов и контроля шести ПАУ, газохроматографическое определение восьми представителей группы азотсодержащих соединений и ВЭЖХ определение десяти альдегидов (формальдегида и предельных альдегидов C_2—C_{10}), а также десять аналитических методов контроля индивидуальных веществ, основанных на применении газовой, высокоэффективной жидкостной хроматографии и фотометрии.

Последовательность расположения методических указаний в сборнике представлена следующим образом: сначала приведены многокомпонентные методы контроля, затем – методы контроля индивидуальных веществ (по алфавиту).

А. Г. Малышева

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации -
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
МУК 4.1.1044—1053—01
5 июня 2001 г.
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воздухе

Сборник методических указаний

Область применения

Сборник методических указаний по определению концентраций химических веществ предназначен для использования органами государственного санитарно-эпидемиологического надзора при осуществлении аналитического контроля химического загрязнения атмосферного воздуха, производственными лабораториями, исследовательскими институтами, работающими в области гигиены окружающей среды.

Включенные в сборник методические указания могут быть использованы также при аналитическом контроле загрязнения воздушной среды жилых и общественных зданий.

Сборник методических указаний разработан в соответствии с требованиями ГОСТа Р 8.563—96 «Методики выполнения измерений», ГОСТа 17.0.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения», ГОСТа 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».

Методики выполнены с использованием современных физико-химических методов исследования, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать содержание химических веществ в атмосферном воздухе или воздухе помещений жилых и общественных зданий с нижним пределом обнаружения на уровне (не выше 0,8 ПДК или ОБУВ) гигиенических нормативов, принятых для атмосферного воздуха населенных мест.

Методические указания одобрены и рекомендованы секцией по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды» и Бюро Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Министерства здравоохранения Российской Федерации.

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1044—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Хромато-масс-спектрометрическое определение полициклических ароматических углеводородов в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают количественный хромато-масс-спектрометрический анализ атмосферного воздуха или воздушной среды помещений жилых и общественных зданий для определения содержания полициклических ароматических углеводородов в диапазоне концентраций 0,0005—0,015 мг/м^3 для нафталина, антрацена, флуорантена, фенантрена, пирена и хризена.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

1. Погрешность измерений

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

Таблица 1

Физико-химические свойства и гигиенические нормативы соединений

Наименование соединения	Формула	Молекулярная масса	$T_{пл.}$ °С	$T_{кип}$ °С	Плотность, г/см³	Растворимость в г на 1 дм³			Гигиенический норматив, мг/м³			Класс опасности
						вода	этанол	прочие	$ПДК_{м\,р}$	$ПДК_{с\,с}$	ОБУВ	
Нафталин	$C_{10}H_8$	128,17	80,3	218	1,17	0,03	$95^{19,5}$	л. р.эфир хлф, бзл	0,003	–	–	4
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178,24	99,2	340	1,06	н. р.	$20,0^{14}$	р эфир бзл, хлф	–	–	0,01	–
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178,24	216	342	1,25	н. р.	$0,76^{16}$	р. эфир хлф	–	–	0,01	–
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202,26	110	251 (60)	–	н. р.	т.р.	р. эфир хлф, бзл	–	–	–	–
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202,26	150	392	1,28	н. р.	14,0	л. р. эфир хлф	–	–	–	–
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228,29	254	448	–	т. р.	0,8	т. р. бзл р. хлф	–	–	–	–

л. р. – легко растворим, р. – растворим, т. р. – трудно растворим, н. р. – не растворим, бзл – бензол, хлр – хлороформ.

2. Метод измерений

Измерения концентраций полициклических ароматических углеводородов основано на концентрировании их из воздуха на адсорбент, экстракции диэтиловым эфиром, упаривании растворителя в мягких температурных условиях до органического масла, реэкстракции хлороформом, газохроматографическом разделении на стеклянной капиллярной колонке, идентификации по масс-спектрам и количественном определении по извлеченному молекулярному иону.

Нижний предел измерения в объеме экстракта 0,003 мкг.

Определению не мешают другие классы ароматических соединений.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф с масс-селективным детектором	
Программное обеспечение HPG-1034 MS Chem Station (серия DOS)	
Библиотека NBS 54	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Аттестованные образцы состава растворов полиядерных ароматических углеводородов, АОЗТ «Экрос»	
Микрошприц МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73Е
Посуда стеклянная лабораторная:	
Колба мерная, емкость 25 см^3, 100 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Пипетка, объем 10 см^3, 20 см^3	ГОСТ 29169—91
Электроаспиратор	ТУ 64—1—862—72

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка кварцевая капиллярная хроматографическая длиной 30 см, внутренним диаметром 0,25 мм, покрытая неподвижной фазой метилполисилоксаном с 5 % фенильных групп (HP-5 MS)	
Трубки сорбционные из молибденового стекла длиной 80 мм, наружным диаметром 5 мм	
Шкаф сушильный электрический типа 2В-151	
Эксикатор	
Микрососуды стеклянные с узким коническим дном типа Microvial фирмы Хьюлетт-Паккард	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Баня водяная	

3.3. Материалы

Гелий газообразный марки А в баллоне	ТУ 51—940—80
Заглушки из фторопласта или силиконовый шланг со стеклянными пробками	
Мешочки для активированного угля марлевые	
Стекловата, промытая	

3.4. Реактивы

Активированный уголь любой марки	
Силикагель КСК, крупнозернистый	
Силохром С-120, фракция 0,2—0,355 мм	ТУ 6—09—17—48—82
Эфир диэтиловый, ректификованный, стабилизированный, Госфармакопея	
Кислота хлористо-водородная, х. ч.	ГОСТ 3118—77
Ацетонитрил, х. ч.	ТУ 6—09—06—1092—83
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Этанол х. ч.	ТУ 6—09—1710—77

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 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на хромато-масс-спектрометре.

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 хромато-масс-спектрометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Подготовка сорбента

Адсорбент силохром С-120 промывают тремя порциями этанола и прогревают в сушильном шкафу при 200°С в течение 4 часов. После охлаждения готовый адсорбент помещают в склянку с хорошо притертой стеклянной пробкой и хранят в промытом и тщательно высушенном эксикаторе, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля КСК, а по бокам расположены марлевые мешочки с активированным углем.

7.2. Приготовление растворов

Рабочие растворы нафталина, антрацена, фенантрена, флуорантена, пирена и хризена. В качестве рабочего раствора используют

стандартные растворы этих полициклических ароматических углеводородов (С = 0,2 мг/см³). Срок хранения рабочего раствора 1 год в холодильнике

Градуировочные растворы нафталина, антрацена, фенантрена, флуорантена, пирена и хризена. В мерные колбы вместимостью 25 см³ вносят пипеткой рабочие растворы соответствующих полициклических ароматических углеводородов в соответствии с табл. 2, приливают ацетонитрил и тщательно перемешивают.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций нафталина, антрацена, фенантрена, флуорантена, пирена и хризена

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора нафталина, антрацена, фенантрена, флуорантена, пирена, хризена (С = 0,2 мг/см³), см³	0	0,375	1,25	1,875	3,75	6,25	11,25
Концентрация нафталина, антрацена, фенантрена, флуорантена, пирена, хризена, мкг/см³	0	3,0	10,0	15,0	30,0	50,0	90,0

7.3 Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, нагревая в термостате хроматографа ступенчато с 70 до 270°С в течение 2 часов и выдерживают при 270°С в течение 4 часов. По охлаждении термостата хроматографа до комнатной температуры выход колонки подсоединяют к устройству сопряжения с масс-спектрометром. Записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографического анализа. При отсутствии заметных флуктуаций приступают к работе.

7.4. Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки готовят непосредственно перед отбором проб или установлением градуировочной характеристики. В трубку помещают 0,1 г силохрома С-120, закрепляют стекловолокном и закрывают тефлоновыми заглушками или силиконовым шлангом со стеклянными пробками.

7.5. Подготовка стекловаты

Стекловату промывают разбавленной 5 %-ной хлористоводородной кислотой, дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу при 100°С.

7.6. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на градуировочных растворах полициклических ароматических углеводородов. Она выражает зависимость площади пика молекулярного иона полициклического ароматического углеводорода (безразмерные компьютерные единицы) от его количества в мкг и строится по градуировочным растворам (табл. 2).

При построении градуировочной характеристики в сорбционную трубку, предварительно вынув стекловату, на силохром С-120 микрошприцем наносят 2 мм^3 градуировочного раствора, закрывают стекловатой и с другого конца трубки приливают по каплям 1,5 см^3 диэтилового эфира. Элюат собирают в микрососуд с узким коническим дном и упаривают эфир на водяной бане при 45°С. Остаток растворяют в 4 мм^3 хлороформа и 2 мм^3 экстракта анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа.

Температура испарителя 220 °С

Температура хроматографической колонки 70 °С в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до 180 °С, после чего нагрев со скоростью 10 °С/мин до 270 °С и, наконец, изотермически при 270 °С в течение 5 мин.

Общее время анализа	38 мин;
Время удерживания:	
нафталина	12,5 мин;
фенантрена	27,5 мин;
антрацена	27,7 мин;
флуорантена	31,5 мин;
пирена	32,2 мин;
хризена	36,1 мин;
Время задержки деления потока газа-носителя при вводе пробы	0,5 мин.

Масс-спектры электронного удара органических соединений получают при энергии ионизирующих электронов 70 эВ и температуре масс-селективного детектора 172 °С. Диапазон сканирования

масс составляет 33—550 m/z, число сканирований в секунду – 1,2, число выборок – 2, напряжение на электронном умножителе 1635 в, ток эмиссии 50 мкА.

Замеряют площадь пика молекулярного иона для: нафталина – 128 m/z, антрацена – 178 m/z, фенантрена – 178 m/z, пирена – 202 m/z, флуорантена – 202 m/z, хризена – 228 m/z. По средним из 6 результатов строят градуировочную характеристику для полициклических ароматических углеводородов. Градуировку проверяют 1 раз в полгода. Погрешность ее не должна превышать 17 % при доверительной вероятности 0,95.

7.7. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух аспирируют с помощью электроаспиратора через сорбционную трубку со скоростью 0,2—0,3 дм³/мин. Объем пропущенного воздуха 6 дм³. Трубки с отобранными пробами закрывают заглушками. Срок хранения отобранных проб не более одних суток в холодильнике.

8. Выполнение измерений

Вещества, сконцентрированные на сорбенте, элюируют пропусканием через сорбционную трубку 1,5 см³ диэтилового эфира в направлении противоположном протягиванию воздуха. Элюируют в микрососуд с узким коническим дном и упаривают эфир на водяной бане при 45°С. Остаток растворяют в 4 мм³ хлороформа и 2 мм³ экстракта анализируют на газовом хроматографе с масс-селективным детектором в условиях, описанных в п. 7.6.

Рассчитывают площадь пика молекулярного иона полициклического ароматического углеводорода и по градуировочной характеристике определяют его массу в пробе (мкг).

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию полициклического ароматического углеводорода в атмосферном воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a}{V}, \text{ где}$$

a – масса полициклического ароматического углеводорода, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V – объем воздуха, взятого на анализ и приведенного к нормальным условиям, дм^3.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом по форме:

Протокол №

количественного химического анализа полициклических ароматических углеводородов в атмосферном воздухе

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес организации _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/м^3	Погрешность измерения, %

Ответственный исполнитель:
Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений концентраций проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерения концентрации компонента в градуировочных растворах:

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

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

C_m – результат измерения концентрации вещества компонента в i-ой пробе градуировочного раствора, мкг/см^3.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации n-го компонента в градуировочном растворе:

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

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

Рассчитывают погрешность определения концентраций полициклических ароматических углеводородов:

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

Если $\delta \leq 22$ % , то погрешность измерений **удовлетворительная.**

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

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой, А. А. Беззубовым, А. В. Зориной, Л. Ф. Кирьяновой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1044а—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа атмосферного воздуха или воздушной среды жилых и общественных зданий для определения содержания:

- диметиламина, диметилформамида и этиламина в диапазоне концентраций 0,001—0,1 мг/м^3;
- акрилонитрила и диэтиламина в диапазоне концентраций 0,01—1,0 мг/м^3;
- ацетонитрила, пропиламина и триэтиламина в диапазоне концентраций 0,05—2,0 мг/м^3.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина с погрешностью ± 15 % при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 1

Свойства веществ и их гигиенические нормативы

Вещество	Формула	Молекулярная масса	$T_{кип.}$, °С	Плотность, г/см³	* Растворимость, (г/дм³)			ПДК, мг/м³		Класс опасности
					вода	этанол	эфир	м. р.	с. с.	
Амины										
Диметиламин	$(CH_3)_2NH$	45,09	6,9	0,6804	∞	∞	∞	0,005	0,0025	2
Диметиламин	$(CH_3CH_2)_2NH$	73.14	55,5	0,7056	∞	р	р	0,05	0,05	4
Пропиламин	$CH_3(CH_2)_2NH_2$	59,11	47,2	0,733	р	∞	∞	0,3	0,15	–
Триэтиламин	$(C_2H_5)_3N$	101,2	89,5	0,7229	1,5	∞	∞	0,14	–	3
Этиламин	$C_2H_5NH_2$	45,09	16,6	0,7059	∞	∞	∞	0,01	–	3
Нитрилы										
Акрилонитрил	C_3H_3N	53,6	78,5	0,797	р	∞	∞	–	0,03	2
Ацетоннитрил	C_2H_2N	41,05	81,6	0,783	∞	∞	∞	–	0,1 (ОБУВ)	–
Диметилформамид	$(CH_3)_2NCHO$	73,10	153,0	0,95	∞	∞	∞	0,03	–	2

Примечание: р – растворим; ∞ – растворим во всех соотношениях.

2. Метод измерений

Измерение концентраций анализируемых соединений основано на газохроматографическом разделении на стеклянной колонке и детектировании азотно-фосфорным детектором (АФД) с предварительным концентрированием их из воздуха на твердый сорбент и последующей термодесорбцией.

Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы – 0,002 мкг.

Определению не мешают углеводороды, спирты, кислоты.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф с АФД	
Барометр анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Шприцы на 1, 10 мм^3 и 0,25 см^3 фирмы Hamilton (Швейцария)	
Посуда мерная стеклянная	ГОСТ 1770—74Е
Программно-аппаратный комплекс «ЭКОХРОМ» для регистрации и обсчета хроматограмм	ТУ 5Е2.148.003
Секундомер СДС пр-1-2-000	ГОСТ 5072—79
Термометр метеорологический ТМ-1	ГОСТ 112—78Е
Малогабаритный пробоотборник модели 222-3 фирмы Skc Inc. Eighny Four. Pa (США) или пробоотборник с аналогичными характеристиками	

3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Кольцо уплотняющее	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696—75
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70
Сорбционная трубка из термостойкого стекла длиной 80—82 мм внутренним диаметром 4 мм с узким отверстием (1—1,5 мм) у одного конца и толщиной стенки 1 мм	
Хроматографические стеклянные колонки с внутренним диаметром 4 мм длиной 1 или 3 м	
Холодильник со льдом	
Четырехходовой кран, соединенный с дополнительной съемной крышкой испарителя	
Эксикатор	
Трубчатая электропечь	

3.3. Материалы

Азот сжатый, ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый	ГОСТ 3022—89
Воздух сжатый	ГОСТ 1188—73
Стекловолокно обезжиренное	
Стеклянные заглушки	
Хлопчатобумажные перчатки	ГОСТ 5007—87

3.4. Реактивы

Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил, ОП-3, ос. ч.	ТУ—6—09—14—2167—84
Диметиламин, ч.	ТУ—6—09—11—2024—87
Диметилформамид, ч.	ГОСТ 20289—74
Диэтиламин, ч.	ТУ 6—09—68—79
Насадка для заполнения колонки: 28 % АТ 223 + 4 % КОН на Gas Chrom R (80/100 меш) фирмы Alltech Associates (США)	

Полимерные сорбенты Chromosorb 103, 106 (60/80 меш) фирмы Alltech Associates (США)	
Силикагель-индикатор	ГОСТ 8984—75
Триэтиламин, ч.	ТУ 6—09 1496—77
Уголь активированный АГ-3	ГОСТ 20464—75
Этанол, х. ч.	ГОСТ 10749.15—80
Этиламин, ч.	ГОСТ 19234—93
Акрилонитрил, пропиламин фирмы Fluka Chemie AG (Швейцария)	

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов, используемых в настоящей методике.

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

4.3. При съеме разогретой крышки испарителя на руки надевают хлопчатобумажные перчатки.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- 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 %;
- 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 хроматографических колонок и сорбционных трубок, подготовка газовой линии, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор № 1 диметиламина, диметилформамида и этиламина для градуировки (с = 10 мг/см³). 250 мг каждого соединения вносят в колбу вместимостью 25 см³ доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.

Исходный раствор № 2 акрилонитрила и диэтиламина для градуировки (с = 10 мг/см³). 250 мг каждого соединения вносят в колбу вместимостью 25 см³, доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.

Исходный раствор № 3 ацетонитрила, пропиламина и триэтиламина для градуировки (с = 10 мг/см³). 250 мг каждого соединения вносят в колбу вместимостью 25 см³ , доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.

Рабочий раствор № 1 диметиламина, диметилформамида и этиламина для градуировки (с = 0,1 мг/см³). 1 см³ исходного раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.

7.2. Подготовка хроматографической колонки и сорбционной трубки

Хроматографические колонки и сорбционные трубки перед заполнением насадками промывают горячей дистиллированной водой, 10 см³ ацетона, высушивают в токе инертного газа.

Для разделения компонентов используют одну из двух рекомендуемых колонок:

- колонку № 1 длиной 1 м, заполненную сорбентом Chromosorb 103;
- колонку № 2 длиной 3 м, заполненную сорбентом Gas Chrom R с жидкой фазой AT 223.

Заполнение колонок проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловолокном и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 20 см³/мин при температуре 160 °С в течение 18—24 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

Сорбционную трубку заполняют сорбентом Chromosorb 106 или 103, прогретым предварительно в течение 2—3 часов при 250 °С. Сорбент фиксируют в трубке с двух сторон стекловолокном. Кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 10 см³/мин при температуре 250 °С в трубчатой электропечи в течение 24 часов; затем трубку выводят из зоны нагрева и, не прерывая потока газа-носителя, охлаждают до комнатной температуры. Трубки с заглушенными концами хранят в течение 2 недель в промытом и просушенном эксикаторе, на дно которого насыпаны слой сухого силикагеля и мешочки с активированным углем.

7.3. Подготовка газовой линии к анализу

В схему газовой линии прибора подключают четырехходовой кран, один конец которого соединен с линией газа-носителя, второй – с верхом корпуса испарителя, третий – заглушен, четвертый выход соединяют с дополнительной съемной крышкой испарителя.

В дополнительной крышке испарителя устанавливают уплотняющее кольцо, герметизирующее сорбционную трубку во внутреннем объеме испарителя.

В первом положении крана газ-носитель поступает в испаритель через верх его корпуса и далее в хроматографическую колонку, во втором положении – через дополнительную крышку, сорбционную трубку и также в хроматографическую колонку.

В среднем положении крана поток газа-носителя прерывается и не поступает в испаритель и колонку.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочные характеристики устанавливают на градуировочных растворах акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина (эффективность сорбции на сорбенте более 95 %) методом абсолютной градуировки. Они выражают зависимость площади пика соответствующего вещества на хроматограмме (мм² – при ручном расчете или мВ с – при автоматическом обсчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от содержания (мкг) по 6-ти сериям растворов для градуировки. Каждая серия состоит из 6 растворов.

Градуировочные растворы диметиламина, диметилформамида и этиламина готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор № 1 для градуировки

в соответствии с табл. 2, доводят объем этанолом до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы акрилонитрила и диэтиламина готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор № 2 для градуировки в соответствии с табл. 3, доводят объем этанолом до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы ацетонитрила, пропиламина и триэтиламина готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор № 3 для градуировки в соответствии с табл. 4, доводят объем этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения всех градуировочных растворов – 1 неделя.

На сорбент через узкое отверстие в сорбционной трубке на глубину 5—8 мм вводят 1 мм³ одного из градуировочных растворов. Затем вставляют трубку (широким концом) в уплотняющее кольцо съемной крышки испарителя, соединенной с четырехходовым краном; прерывают поток газа-носителя этим краном. Отвернув крышку на испарителе, быстро вводят в него трубку, закрывают испаритель дополнительной крышкой и одновременно включают секундомер. Через 10 с поворачивают кран-переключатель и газ-носитель, проходя через крышку испарителя, выталкивает смесь из трубки в хроматографическую колонку. Определение соединений проводят на одной из рекомендуемых колонок в следующих условиях:

температура термостата колонки № 1 программируется от 70 °С (8 мин изотерма) до 140 °С (20 мин изотерма) со скоростью 5 град/мин;

температура термостата колонки № 2 программируется от 90 °С (8 мин изотерма) до 140 °С (20 мин изотерма) со скоростью 5 град/мин;

температура испарителя	210 °С;
температура детектора	210 °С;
расход газа-носителя (азота)	20 см³/мин.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций диметиламина, диметилформамида и этиламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора № 1 (с = 0,1 мг/см³), см³	0	2,0	5,0	10,0	60,0	100,0
Содержание вещества, мкг в 1мм³	0	0,002	0,005	0,01	0,06	0,1

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций акрилонитрила и диэтиламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора № 2 (с = 10 мг/см³), см³	0	0,1	0,4	1,0	6,0	10,0
Содержание вещества, мкг в 1мм³	0	0,01	0,04	0,1	0,6	1,0

Таблица 4

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций ацетонитрила, пропиламина и триэтиламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора № 3 (с = 10 мг/см³), см³	0	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0
Содержание вещества, мкг в 1мм³	0	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0

Шкала измерителя тока усилителя детектора – 2×10^{10} А;
скорость движения диаграммной ленты – 240 мм/ч;
время удерживания компонентов на колонке № 1:

- диметиламин – 6 мин 48 с, этиламин – 9 мин 04 с, пропиламин – 12 мин 55 с, ацетонитрил – 13 мин 28 с, акрилонитрил – 15 мин 10 с, диэтиламин – 16 мин 34 с, триэтиламин – 21 мин 32 с, диметилформамид – 27 мин 02 с;

время удерживания компонентов на колонке № 2:

- диметиламин – 3 мин 37 с, этиламин – 4 мин 09 с, пропиламин – 5 мин 25 с, ацетонитрил – 9 мин 54 с, диэтиламин – 10 мин 01 с, акрилонитрил – 11 мин 09 с, триэтиламин – 14 мин 55 с, диметилформамид – 34 мин 21 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков компонентов и по средним результатам из 5-ти измерений строят градуировочные характеристики. Градуировку проводят 1 раз в месяц и при смене реактивов.

7.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Каждая проба воздуха одновременно отбирается на 2 трубки. Воздух со скоростью 0,2 дм³/мин аспирируют в течение 10 мин через узкое отверстие сорбционной трубки, предварительно охлажденной в холодильнике до 0 °С. После окончания отбора пробы концы трубок герметизируют заглушками и помещают в чистые пробирки с притертыми пробками. Срок хранения отобранных проб – не более 3 суток.

8. Выполнение измерений

При выходе прибора на режим вставляют сорбционную трубку с отобранной пробой в уплотняющее кольцо съемной крышки испарителя и анализируют согласно п. 7.4.

На хроматограмме рассчитывают площадь каждого пика и по градуировочному графику определяют массу вещества в пробе.

Для получения результатов измерения содержания веществ проводят анализ двух параллельных проб воздуха (двух трубок).

9. Обработка результатов измерений

Концентрацию каждого вещества в атмосферном воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

m – содержание вещества в пробе, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям, дм³;

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

Vt – объем пробы воздуха при температуре отбора, дм³;

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

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

10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерений анализируемых соединений в воздухе оформляют протоколом по форме:

Протокол №

количественного химического анализа акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина в воздухе

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории
4. Юридический адрес организации _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/м³	Погрешность измерения, % мг/м³

Исполнитель:

Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений концентраций определяемых веществ проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации в градуировочных растворах:

$$\overline{C}_{ni} = \frac{1}{n} \cdot (\sum_{i=1}^{n} C_{ni}), \text{ где}$$

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

C_{ni} – результат измерения содержания вещества компонента в i-ой пробе градуировочного раствора, мкг.

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

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

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

Рассчитывают погрешность определения содержания:

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

Если $\delta \le 15\,\%$, 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 Е. Е. Сотниковым (Всероссийский центр медицины катастроф «Защита», г. Москва).

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1045—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ВЭЖХ определение формальдегида и предельных альдегидов (C_2—C_{10}) в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают ВЭЖХ методику количественного химического анализа атмосферного воздуха и воздушной среды жилых и общественных зданий для определения в них содержания формальдегида и высших альдегидов в диапазоне концентраций 0,001—0,04 мг/м^3 для формальдегида, 0,005—0,15 мг/м^3 для уксусного, пропионового, масляного, валерианового, капронового, энантового, каприлового, пеларгонового и капринового альдегидов.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

Измерение концентраций формальдегида и предельных альдегидов (C_2—C_{10}) выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием. Концентрирование паров альдегидов из воздуха осуществляют на твердый сорбент в виде гидразонов и элюированием последних ацетонитрилом.

Таблица 1

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы

№№ п/п	Вещество	Формула	Мол. масса	$T_{кип}$, °С	Плотность, г/см³	Растворимость, г/дм³			ПДК$_{м.р}$ мг/дм³	ПДК$_{с.с}$ мг/дм³	Класс опасности
						вода	этанол	эфир			
1	Формальдегид	CH_2O	30,3	–21	0,815	р	р	р	0,035 0,01 (ПДК воздуха жилой среды)	0,003	2
2	Уксусный альдегид	CH_3CHO	44,05	21	0,785	∞	∞	∞	0,01	0,01	3
3	Пропионовый альдегид (пропаналь)	CH_3CH_2CHO	58,08	48,8	0,807	200	∞	∞	0,01	–	3
4	Масляный альдегид (бутаналь)	$CH_3(CH_2)_2CHO$	72,10	75,7	0,817	37	∞	∞	0,015	0,015	3
5	Валериановый альдегид (пентаналь)	$CH_3(CH_2)_3CHO$	86,14	103,4	0,81	т. р.	т. р.	т. р.	0,03	–	4
6	Капроновый альдегид (гексаналь)	$CH_3(CH_2)_4CHO$	100,16	131,0	0,84	н. р.	л. р.	р.	0,02	–	2
7	Энантовый альдегид (гептаналь)	$CH_3(CH_2)_5CHO$	114,19	155	0,823	т. р.	р.	∞	0,01	–	3
8	Каприловый альдегид (октаналь)	$CH_3(CH_2)_6CHO$	128,22	165	0,82	разл.	р.	∞	0,02	–	2
9	Пеларгоновый альдегид (нонаналь)	$CH_3(CH_2)_7CHO$	142,18	191	0,828	–	–	–	0,02	–	2
10	Каприновый альдегид (деканаль)	$CH_3(CH_2)_8CHO$	156,27	208	0,828	н. р.	р.	р.	0,02	–	2

н. р. – не растворим; т. р. – трудно растворим; р. – растворим; ∞ – смешивается в любых отношениях; разл. – с разложением.

Нижний предел измерения в объеме элюата составляет 0,0006 мкг.

Определению не мешают другие летучие органические соединения: углеводороды, спирты, эфиры.

Продолжительность проведения ВЭЖХ анализа составляет 35 мин.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Жидкостной хроматограф, типа Милихром-4 или любой другой с УФ-детектором и градиентом состава растворителей	
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Посуда стеклянная лабораторная	ГОСТы 20292—80,25336—82
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Лупа измерительная	ГОСТ 25706—83
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Секундомер	ГОСТ 5072—70
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73Е
Электроаспиратор	ТУ 64—1—862—72
Микрошприц типа МШ-10	ГОСТ 8043—74

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка длиной 60 мм внутренним диаметром 2 мм, заполненная сорбентом силасорбом C_{18} зернением 5 мкм	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—72
Трубки сорбционные стеклянные длиной 100 мм внутренним диаметром 4 мм	
Колонка стеклянная для продувки импрегнированного Силохрома азотом	
Эксикатор	

3.3. Материалы

Гелий сжатый	ТУ 51—940—60
Азот сжатый	ГОСТ 2993—74
Фильтры типа «синяя лента»	ТУ 6—09—1678—74
Стекловата или стекловолокно	
Заглушки из тефлона	

3.4. Реактивы

Ацетонитрил для жидкостной хроматографии	ТУ 6—09—06-1092—83
Ацеталь, ч.	ТУ 6—09—3639—74
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Валериановый альдегид, ч.	ТУ 6—09—15—152—75
2,4-динитрофенилгидразин, ч.	ТУ 6—09—2394—47
Каприловый альдегид, ч.	ТУ 6—09—15—65—74
Каприновый альдегид	
Капроновый альдегид, ч.	ТУ 6—09—15—102—74
Кислота ортофосфорная, х. ч.	ГОСТ 6552—80
Кислота хлористо-водородная, х. ч.	ГОСТ 3118—77
Масляный альдегид, ч.	ТУ 6—09—3828—74
Пропионовый альдегид,ч.	ТУ 6—09—08—1637—83
Пеларгоновый альдегид	
Силикагель марки КСМ	
Силохром С-120, зернение 0,2—0,355 мм	ТУ 6—09—17—28—82
Формалин технический	ГОСТ 1625—75
Энантовый альдегид, ч.	ТУ 6—09—05—703—77

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 жидкостного хроматографа и электроаспиратора соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: получение 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов, приготовление градуировочных растворов, подготовку сорбционных трубок, установление градуировочных характеристик, отбор проб.

7.1. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов

7.1.1. Приготовление 0,2 % раствора 2,4-динитрофенилгидразина. 2,0 г 2,4-динитрофенилгидразина растворяют при нагревании в 1000 см^3 2Н хлористо-водородной кислоты, по охлаждении раствор профильтровывают.

7.1.2. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов. К 300 см^3 0,2 % раствора 2,4-динитрофенилгидразина прибавляют эквимолекулярное количество альдегида. После выпадения окрашенного осадка 2,4-динитрофенилгидразона соответствующего карбонильного соединения, его отфильтровывают, промывают на фильтре 2Н хлористо-водородной кислотой, дистиллированной водой и высушивают на воздухе до постоянного веса.

7.2. Приготовление растворов

2Н раствор хлористо-водородной кислоты 73 г концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1000 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Исходный раствор 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида для градуировки (с = 700 мкг/см^3). 17,5 мг 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида вносят в мерную колбу на 25 см^3, доводят уровень ацетонитрилом до метки и перемешивают до полного растворения осадка. Срок хранения 30 дней в холодильнике.

Исходный раствор 2,4-динитрофенилгидразонов уксусного, пропионового, масляного, валерианового, капронового, энантового, каприлового, пеларгонового и капринового альдегидов для градуировки (см. табл. 2). 125 мг 2,4-ДНФГ уксусного альдегида или 100,0 мг 2,4-ДНФГ пропионового альдегида, или 87,5 мг 2,4-ДНФГ масляного альдегида, или 75,0 мг 2,4-ДНФГ валерианового альдегида, или 70,0 мг 2,4-ДНФГ капронового альдегида, или 65,0 мг 2,4-ДНФГ энантового альдегида, или 60,0 мг каприлового альдегида, или 57,5 мг пеларгонового альдегида, или 55,0 мг капринового альдегида вносят в колбу на 25 см^3, приливают ацетонитрил до метки и тщательно перемешивают до полного растворения осадка.

Подвижная фаза (смесь ацетонитрила и воды) Градиент концентрации: от 50 % воды в ацетонитриле до 100% в течение 35 мин.

7.3. Подготовка сорбционных трубок

Силохром С-120 помещают в стеклянную колонку и пропитывают ацетонитрилом из расчета 1 см^3 на 1 г сорбента, затем приливают 0,01%-ный раствор 2,4-динитрофенилгидразина в ацетонитриле, содержащем 1% ортофосфорной кислоты. Силохром продувают азотом и хранят в эксикаторе над силикагелем.

0,1 г импрегнированного силохрома С-120 помещают в сорбционные трубки непосредственно перед анализом, закрепляют стекловолокном и закрывают заглушками из тефлона или силиконового шланга со стеклянными пробками.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают на 5 сериях градуировочных растворов 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов.

Каждую серию, состоящую из 7 градуировочных растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 25 см^3. Для этого в каждую колбу вносят пипеткой исходные растворы 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов в соответствии с табл. 2, доводят уровень ацетонитрилом до метки и перемешивают. Срок хранения 10 дней.

При построении градуировочной характеристики в сорбционную трубку с импрегнированным силохромом С-120, предварительно вынув стекловату, наносят микрошприцем 20 мм^3 градуировочного раствора, закрывают стекловатой и с другого конца трубки приливают по каплям 50 % раствор ацетонитрила. Собирают 0,20 см^3 элюата.

20 мм^3 элюата анализируют на жидкостном хроматографе с УФ-детектором в следующих условиях:

скорость элюирования	50 мм³/мин;
длина волны УФ-детектора	360 нм;
масштаб измерения	0,2;
время измерения	1 с;
скорость диаграммной ленты 0,15 см/мин	(90 мм/час).

Таблица 2

Градуировочные растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций альдегидов в атмосферном воздухе

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
для 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида (коэффициент пересчета 0,7)							
Объем исходного раствора гидразона (с=700 мкг/см³), см³	0	0,075	0,25	0,375	0,75	1,25	3,0
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	2,1	7,0	10,5	21,0	35,0	84,0
Концентрация формальдегида,мкг/см³	0	0,3	1,0	1,5	3,0	5,0	12,0
для 2,4-динитрофенилгидразона уксусного альдегида (коэффициент пересчета 5,0)							
Объем исходного раствора (с= 5000 мкг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	7,5	22,5	45,0	75,0	125,0	225,0
Концентрация уксусного альдегида, мкг/см³	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона пропионового альдегида (коэффициент пересчета 4,0)							
Объем исходного раствора гидразона (с= 4000 мкг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	6,0	18,0	36,0	60,0	100,0	180,0
Концентрация пропионового альдегда,мкг/с³	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
для 2,4-динитрофенилгидразона масляного альдегида (коэффициент пересчета 3,5)							
Объем исходного раствора (с=3500 мкг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	5,25	15,75	31,50	52,50	87,50	157,50
Концентрация масляного альдегида, мкг/см³	0	1,50	4,50	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона валерианового альдегида (коэффициент пересчета 3)							
Объем исходного раствора (с=3000 мкг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	4,50	13,50	27,0	45,0	75,0	135,0
Концентрация валерианового альдегида, мкг/см³	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона капронового альдегида (коэффициент пересчета 2,8)							
Объем исходного раствора (с=2800 мкг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	4,20	12,60	25,20	42,0	70,0	126,0
Концентрация капронового альдегида, мкг/см³	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона энантового альдегида (коэффициент пересчета 2,6)							
Объем исходного раствора (с=2600 мкг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	3,90	11,70	23,40	39,0	65,0	117,0
Концентрация энантового альдегида, мкг/см³	0	1,50	4,50	9,0	15,0	25,0	45,0

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
для 2,4-динитрофенилгидразона каприлового альдегида (коэффициент пересчета 2,4)							
Объем исходного раствора (с=2400 мкг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	3,6	10,8	21,6	36,0	60,0	108,0
Концентрация каприлового альдегида, мкг/см³	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона пеларгонового альдегида (коэффициент пересчета 2,3)							
Объем исходного раствора (с=2300 мкг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	3,45	10,35	20,70	34,50	57,50	103,50
Концентрация пеларгонового альдегида,мг/см³	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0
для 2,4-динитрофенилгидразона капринового альдегида (коэффициент пересчета 2,2)							
Объем исходного раствора (с=2200 мг/см³), см³	0	0,0375	0,113	0,225	0,375	0,625	1,125
Концентрация гидразона, мкг/см³	0	3,30	9,90	19,80	33,0	55,0	99,0
Концентрация капринового альдегида, мкг/см³	0	1,5	4,5	9,0	15,0	25,0	45,0

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков 2,4-динитрофенилгидразонов и по средним результатам из 5 серий строят градуировочные характеристики для соответствующих альдегидов, выражающие зависимость площади пика (мм²) от количества гидразона (мкг) в пересчете на альдегид.

7.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух со скоростью 0,2—0,3 дм³/мин аспирируют через сорбционную трубку. Объем пропущенного воздуха 6 дм³. Трубки с отобран-

ными пробами закрывают заглушками. Срок хранения пробы 1 сутки в холодильнике.

8. Выполнение измерений

2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов элюируют 0,20 см^3 ацетонитрила и хроматографируют в условиях, указанных в п. 7.4.

9. Вычисление результатов измерения

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

$$C = \frac{a \cdot V_2}{V_0 \cdot V_1}$$

a – содержание альдегида, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

V_1 – объем элюата, взятый для анализа, мм^3;

V_2 – общий объем элюата, мм^3;

V_0 – объем аспирированного воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм^3.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом по форме:

Протокол №
количественного химического анализа формальдегида
и предельных альдегидов в воздухе

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес организации _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/м^3	Погрешность измерения, %

Ответственный исполнитель:
Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений концентраций формальдегида и высших альдегидов проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации в градуировочных растворах:

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

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

C_{ni} – результат измерения концентрации вещества компонента в i-ой пробе градуировочного раствора, мкг/мм^3.

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

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

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

Рассчитывают погрешность определения концентраций формальдегида и высших альдегидов:

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

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, А. А Беззубовым, Н. П. Зиновьевой, О. В. Будариной (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1045а—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

ВЭЖХ определение диоксацина в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха для определения в нем содержания диоксацина в диапазоне концентраций 0,01—0,2 мг/м^3 методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

$C_{12}H_9O_5N$ Мол. масса 261,2

Диоксацин - твердое вещество с температурой плавления 312 °С. Не растворим в воде, органических растворителях, липидах. Хорошо растворим в растворах щелочей, диметилформамиде. В воздухе находится в виде аэрозоля.

Диоксацин обладает аллергическим действием.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) диоксацина в атмосферном воздухе 0,02 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 21 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций диоксацина в атмосферном воздухе выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием. Концентрирование диоксацина из воз-

духа осуществляют улавливанием на фильтры АФА-ВП-10. Нижний предел измерения в анализируемом объеме 0,005 мкг.

Определению не мешают ароматические углеводороды, гомонитрил, верапамил, гемфиброзил.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Микроколоночный жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 19491—74
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82 Е
Секундомер СДС пр 1—2—000	ГОСТ 5072—79
Посуда лабораторная стеклянная:	
Колбы мерные вместимостью 250, 100 см^3	ГОСТ 1770—74
Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3	ГОСТ 29169—91
Пробирки вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—55°С, цена деления 1°С	ГОСТ 215—73Е
Электроаспиратор ЭА-1 или другой	ОСТ 95—10052—84

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая металлическая колонка длиной 64 мм, внутренним диаметром 2 мм	
Воронка фильтровальная со стеклянным пористым фильтром ВФ-20/16	
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Фильтродержатель, изготовитель ВО «Изотоп»	

3.3. Материалы

Сорбент Сепарон C_{18}, фракция 5 мкм, насадка для хроматографической колонки (Чехия)	
Фильтр АФА-ВП-10	**ГОСТ 12—026—76**

3.4. Реактивы

Ацетонитрил, ос. ч	ТУ 6—09—06—1092—83
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709—72
Диоксацин, содержание основного вещества не менее 99 %	
Калий гидроксид, ос. ч.	ОСТ 6—01—301—74
Кислота лимонная, х. ч.	ГОСТ 3652—69

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 жидкостного хроматографа и аспирационного устройства соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на жидкостном 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор диоксацина для градуировки (с = 5 мг/см³). 500 мг вещества вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем до метки 0,05 Н раствором калия гидроксида и тщательно перемешивают. Срок хранения 10 дней.

Рабочий раствор диоксацина для градуировки (с = 0,05 мг/см³). 1 см³ исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 10 дней.

0,05 Н раствор калия гидроксида. 0,7 г калия гидроксида растворяют в 250 см³ дистиллированной воды. Срок хранения 30 дней.

0,1 М раствор лимонной кислоты. 2,1 г кислоты вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения 30 дней.

Элюент (подвижная фаза) смесь 0,1 М раствора лимонной кислоты и ацетонитрила в соотношении 2 : 1.

7.2. Подготовка хроматографической системы

Насос хроматографа заполняют подвижной фазой и пропускают через хроматографическую колонку 20 см³ со скоростью 0,5 см³/мин. Затем устанавливают рабочую скорость 0,1 см³/мин и пропускают еще 10 см³ подвижной фазы.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мм²) от количества диоксацина (мкг), устанавливают по 5-ти сериям градуировочных растворов.

Каждую серию готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³ согласно табл. 1, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций диоксацина

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора (с=0,05 мг/см³), см³	0	1	2	4	10	20
Концентрация диоксацина, мг/см³	0	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Количество диоксацина в 10 мм³, мкг	0	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1

По 10 мм³ каждого градуировочного раствора инжектируют в хроматограф и анализируют в следующих условиях:

скорость подачи подвижной фазы (0,1 М раствор лимонной кислоты-ацетонитрил, 2 : 1)	100 мм³/мин;
длина волны УФ-детектора	270 нм;
масштаб измерения	0,2;
элюирующий объем	460 мм³;
скорость движения диаграммной ленты	0,3 см/мин.

На полученной хроматограмме рассчитывают площади пиков диоксацина и по средним результатам из 5-ти измерений строят градуировочную характеристику.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух со скоростью 10 дм³/мин аспирируют через фильтр АФА-ВП-10, закрепленный в фильтродержателе. Продолжительность отбора 25 мин. Срок хранения проб 7 суток.

8. Выполнение измерений

Фильтр с отобранной пробой помещают в пробирку с пришлифованной пробкой, добавляют 1 см³ 0,05 Н раствора калия гидроксида и оставляют на 10 мин при комнатной температуре и периодическом перемешивании. Степень десорбции с фильтра составляет 97 %. К содержимому пробирки приливают 4 см³ дистиллированной воды, перемешивают. 10 мм³ полученного раствора анализируют в тех же условиях, что и при построении градуировочной характеристики по п. 7.3. Количественное определение содержания диоксацина в пробе проводят по градуировочной характеристике.

9. Вычисление результатов измерения

Концентрацию диоксацина в атмосферном воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m \cdot V_1}{V_2 \cdot V_0}, \text{ где}$$

m – количество диоксацина в пробе, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

V_1 – объем пробы, см³;

V_2 – хроматографируемый объем пробы, см³;

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

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций диоксацина оформляют протоколом в виде: С, мг/м³ ± 21 % или С ± 0,21С, 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 диоксацина проводят на градуировочных растворах.

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

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

n – число измерений вещества в пробе градуировочного раствора;

Ci – 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 табл. Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

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

Если $\delta \leq 21\ \%$, то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны Н. П. Зиновьевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1046—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение орто-, мета- и параксилолов в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воздуха для определения в нем содержания орто-, мета- и параксилолов в диапазоне концентраций 0,05—2,5 мг/м^3.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Формула	Мол. масса	Темп.$_{кип.}$, °С	Плотн. г/см^3	Растворимость		ПДК, мг/м^3	Класс опасности
					в воде	в орг. раств.		
о-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	144,4	0,8802	0,2	л.р.*	0,2	3
м-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	139,1	0,8642	0,2	л.р.	0,2	3
п-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	138,4	0,8611	0,2	л.р.	0,2	3

* **Примечание:** *л.р. – легко растворим*

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 23,4 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций изомеров ксилола выполняют методом газожидкостной хроматографии с фотоионизационным детектированием.

Нижний предел измерения в объеме пробы каждого изомера ксилола – 0,5 нг.

Определению не мешают другие ароматические углеводороды.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000» с компьютером и программой обработки хроматограмм с модулем фотоионизационного детектора

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Термометр ТМ-8 с пределами измерения от – 35 °С до + 40 °С	ГОСТ 112—78Е
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Термометр ТЛ-31-А, пределы измерения 0—300 °С	ГОСТ 215-73Е
Колбы мерные 50 см³	ГОСТ 1770—74
Пипетки 2см³	ГОСТ 29169-91
Микрошприц МШ-10М	ТУ 2.833.106
Шприц медицинский 10 см³	ТУ 64—1—378—83
Пробирки П-4-10-14/23	ГОСТ 23932—79Е
Бюкс	ГОСТ 1770—74

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла длиной 600 см и внутренним диаметром 3 мм

Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 10696—75
Баня водяная	ТУ 64—4—623—72
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Чашка выпарительная со шпателем	ГОСТ 9147—80Е
Пипетки газовые объемом 500 см^3	ГОСТ 18954—78

3.3. Материалы

Азот сжатый	ГОСТ 9293—74
Стеклоткань	

3.4. Реактивы

Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Бензол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—779—76
Гексан, х. ч.	ТУ 6—09—3375—78
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
м-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—4565—77
о-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—915—76
п-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—4609—78
Бентон 34 -модифицированная глина (диметилдиоктадецилбентонит аммония)	ТУ 6—09—3472—77
Динонилфталат (динониловый эфир фталевой кислоты)	ТУ 6—09—280—83
Масло силиконовое ДС-550 [фенил (25 %) метилсиликоновое масло]	ГОСТ 13032—72
Хромосорб W 80—100 меш (США)	ТУ 6—09—2589—77

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 хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих 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 колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, водой, ацетоном и гексаном, затем высушивают в токе воздуха.

Одновременно готовят фазу для заполнения колонки. Для этого в стеклянный бюкс с притертой пробкой помещают 0,61 г Бентон 34 и заливают его бензолом, оставляют в вытяжном шкафу для набухания на 12—15 часов. Затем в эту смесь добавляют 0,46 г ДС-550 и 0,15 г динонилфталата. Смесь тщательно перемешивают и переносят в фарфоровую выпарительную чашку с 14 г Хромосорба W. Растворитель испаряют на песчаной или водяной бане при температуре 90 °С при осторожном перемешивании шпателем до тех пор, пока насадка не станет сыпучей.

В приготовленную хроматографическую колонку вкладывают тампон из стеклоткани и с помощью водоструйного насоса при осторожном постукивании заполняют фазой. После заполнения второй конец колонки так же закрывают тампоном из стеклоткани. Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и кондиционируют в токе газа-носителя с расходом 20 $см^3$/мин при температуре термостата 100°С в течение 3—4 часов. После охлаждения колонки ее подсоединяют к детектору. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.2. Приготовление растворов

Исходные растворы изомеров ксилола для градуировки (с = 1 мг/см³). В три отдельные колбы вместимостью 50 см³ с притертыми пробками вносят по 20—25 см³ гексана и добавляют по 50 мг: в 1 колбу – о-ксилола, во 2 колбу – м-ксилола, в 3 колбу – п-ксилола и взвешивают. Объем колб до метки доводят гексаном, тщательно перемешивают. Срок хранения – 5 дней.

Рабочий раствор смеси изомеров ксилола для градуировки (с = 0,1 мг/см³). 1 см³ каждого исходного раствора изомеров ксилола помещают в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см³, доводят объем до метки гексаном и перемешивают. Срок хранения – 3 дня.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах изомеров ксилола. Она выражает зависимость площади пиков на хроматограмме (мм²) от массы ксилолов (мкг) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 7 растворов, готовят в пробирках емкостью 10 см³ с притертыми пробками. Для этого в каждую пробирку помещают исходные растворы для градуировки в соответствии с табл. 2, доводят объем до метки гексаном. Растворы тщательно перемешивают. Готовят в день проведения измерений.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочных характеристик при определении о-, м- и п-ксилола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (с=0,1 мг/см³), см³	0	0,5	0,25	0,1	0,025	0,05	0,01
Концентрация изомеров ксилола (о-,м-,п-), мг/см³	0	0,005	0,0025	0,001	0,00025	0,0005	0,0001
Содержание изомеров ксилола (о-,м-,п-) в 5 мм³, мкг	0	0,025	0,0125	0,005	0,00125	0,0025	0,0005

5 мм³ каждого из градуировочных растворов вводят в испаритель хроматографа и анализируют в следующих условиях:

температура термостата колонок	90°С;
температура детектора	150°С;
температура испарителя	180°С;
расход газа-носителя (азота)	20 см³/мин;
время удерживания: о-ксилола	25 мин;
м-ксилола	23 мин;
п-ксилола	20 мин.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков о-, м-, п-ксилола и по средним значениям из 5-ти измерений устанавливают градуировочную характеристику. Проверку градуировочной характеристики проводят при смене партии реактивов.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Воздух со скоростью 0,2 дм³/мин аспирируют в газовые пипетки, протягивая не менее 10-кратного объема пипетки. Концы пипетки заглушают стеклянными заглушками. Анализ проводят в день отбора проб.

8. Выполнение измерений

Газовые пипетки с пробой выдерживают при комнатной температуре в течение 30—40 мин для установления равновесного состояния. Затем через резиновые уплотнения заглушек отбирают медицинским шприцем 10 см³ пробы, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков о-, м-, п-ксилолов и по градуировочной характеристике определяют их массу в пробе.

9. Вычисление результатов измерения

Концентрацию о-, м-, п-ксилола в атмосферном воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

m – масса изомера ксилола, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V – объем пробы воздуха, взятой на анализ, приведенной к нормальным условиям, дм³.

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

V_t – объем пробы воздуха, дм^3;
P – атмосферное давление при отборе пробы воздуха, мм рт. ст;
t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют протоколом по форме:

Протокол №
количественного химического анализа
о-, м-, п-ксилолов в воздухе

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес организации _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, мг/м^3	Погрешность измерения, %

Ответственный исполнитель:
Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений концентраций определяемых веществ проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации в градуировочных растворах:

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

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

Cni – результат измерения концентрации вещества компонента в i-ой пробе градуировочного раствора, мг/см^3.

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

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

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

Рассчитывают погрешность определения концентраций о-, м-, п-ксилола:

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

Если $\delta \leq 23{,}4$ % , то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны Н. Н. Мавродиевой, Н. П. Егоровой (Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа).

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1046а—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение метанола в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа атмосферного воздуха или воздушной среды жилых и общественных зданий для определения содержания метанола в диапазоне концентраций 0,05—5,0 мг/м^3.

CH_3OH Мол. масса 32,04

Метанол – бесцветная, прозрачная, легкоподвижная жидкость с характерным запахом, температура плавления (– 97,8 °С), температура кипения 64,7 °С, плотность 0,791 г/см^3. Хорошо растворим в органических растворителях. Во всех соотношениях смешивается с водой. В воздухе находится в виде паров.

Обладает раздражающим, наркотическим и кумулятивным действием.

$ПДК_{м.р.}$ метанола в атмосферном воздухе населенных мест 1,0 мг/м^3, $ПДК_{с.с.}$ – 0,5 мг/м^3, относится к 3 классу опасности.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 21 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций метанола в атмосферном воздухе выполняют методом газоадсорбционной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Концентрирование из воздуха осуществляют на твердый сорбент с последующей термодесорбцией в испарителе прибора.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,1 мкг.

Определению не мешают другие спирты, альдегиды, углеводороды. Мешающее влияние формальдегида устраняется селективным поглощением раствором 2,4-динитрофенилгидразина.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором	
Аспирационное устройство модель 822 или любой другой	ТУ 64—1—862—77
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Колбы мерные вместимостью:	
25—100—500 см³	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—82
Микрошприц МШ-10М	ГОСТ 8043—74
Химический стакан, вместимостью 50 см³	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки вместимостью 1—5 см³	ГОСТ 29169—91
Секундомер	ГОСТ 5073—72
Пробирки с пришлифованными пробками вместимостью 10 см³	ГОСТ 1770—74

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, верхняя часть которой длиной 9 см имеет внутренний диаметр 4 мм	
Концентрационные трубки из стекла длиной 80 мм, внутренним диаметром 2 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Поглотительный прибор с пористой пластинкой № 1	
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70

3.3. Материалы

Азот сжатый	ГОСТ 9293—74
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Водород сжатый	ГОСТ 3032—89
Стекловата или стекловолокно	ГОСТ 10176—74
Стеклянные заглушки	

3.4. Реактивы

Кислота хлористоводородная, х.	ГОСТ 3118—77
Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гексан, ч.	ТУ 6—09—3375—78
2,4-Динитрофенилгидразин (2,4-ДНФГ), ч.	ТУ 6—09—2394—77
Метанол, х. ч.	ТУ 6—09—1709—77
Полисорб-1, фракция 0,25—0,50 мм	ТУ 6—09—36—92—74
Силохром-II, фракция 1,0—0,5 мм	

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 аспирационного устройства соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих 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 колонки и концентрационных трубок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор метанола для градуировки (с = 50 мг/см³) готовят весовым способом в дистиллированной воде. Срок хранения 10 суток.

Рабочий раствор метанола для градуировки (с = 10 мг/см³). 20 см³ исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 5 суток.

Кислота хлористо-водородная 2 Н. В химический стакан вместимостью 50 см³ отвешивают 36,5 г хлористо-водородной кислоты, которую затем переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, заполненную наполовину дистиллированной водой. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.

Селективный поглотительный раствор: 2,4-Динитрофенилгидразин (2,4-ДНФГ) 0,001 М раствор в хлористо-водородной кислоте. 0,1 г 2,4-ДНФГ растворяют в колбе вместимостью 500 см³ 2 Н раствором хлористо-водородной кислоты. Раствор используют свежеприготовленным.

7.2. Подготовка хроматографической колонки и концентрационных трубок

Стеклянную хроматографическую колонку промывают ацетоном, гексаном, дистиллированной водой и высушивают в токе азота или воздуха. В приготовленную колонку вкладывают тампон из стекловаты и с помощью водоструйного насоса при осторожном постукивании заполняют Полисорбом-1. Затем колонку подключают к испарителю хроматографа и кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 35 $см^3$/мин при температуре 180 °С в течение 8 часов. После охлаждения колонки ее подсоединяют к детектору и записывают в рабочем режиме нулевую линию. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

Концентрационную трубку заполняют 0,05 г Силохром-II. 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 50—60 мин. Трубку хранят в закрытой склянке (пробирка с притертой пробкой) не более 5 суток.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах метанола (эффективность сорбции-десорбции Силохромом-II составляет 95 %). Она выражает зависимость площади пика на хроматограмме ($мм^2$) от массы метанола (мкг) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 9 растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 25 $см^3$. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор для градуировки в соответствии с табл. 1, доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации метанола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем рабочего раствора (с=10 мг/$см^3$), $см^3$	0	0,25	1,25	2,5	5,0	7,5	12,5	20,0	25,0
Содержание метанола в 1 $мм^3$, мкг	0	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	8,0	10,0

В испаритель прибора вводят по 1 мм³ каждого градуировочного раствора и анализируют в следующих условиях:

температура испарителя	160 °С;
температура термостата колонок	70 °С;
расход газа-носителя (азота)	35 см³/мин;
расход водорода	30 см³/мин;
расход воздуха	350 см³/мин;
чувствительность шкалы электрометра	50 10^{-12} А;
скорость движения диаграммной ленты	60 мм/час;
время удерживания метанола	4 мин 40 сек.

На полученной хроматограмме рассчитывают площадь пика метанола и по средним значениям из 5-ти серий устанавливают градуировочную характеристику. Проверку градуировочной характеристики проводят при смене партии реактивов.

7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Через последовательно соединенные поглотительный прибор, содержащий 5 см³ селективного раствора и концентрационную трубку аспирируют воздух со скоростью 0,1 дм³/мин в течение 20 мин. После окончания отбора концы трубки фиксируют заглушками и помещают в пробирку с притертой пробкой. Срок хранения при температуре 4 °С не более 3 дней.

8. 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 30 с) и анализируют в условиях, указанных в п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площадь пика метанола и по градуировочной характеристике определяют его массу в пробе.

9. Вычисление результатов измерения

Концентрацию метанола в атмосферном воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

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

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 пробы воздуха, дм^3;

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

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

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций метанола оформляют протоколом в виде: С, мг/м^3 ± 21 % или С ± 0,21С, 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 метанола проводят на градуировочных растворах.

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

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

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:

$$\Delta \bar{C}_i = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t \text{, где}$$

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

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

$$\delta = \frac{\Delta \bar{C}_i}{\bar{C}_i} \cdot 100, \%$$

Если $\delta \leq 21\%$, то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны Н. П. Зиновьевой, М. А. Евстигнеевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).

gost.e-ecolog.ru