

4.1. 1053-01

6/51

Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

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

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2002

**К О Н Т Р О Л Ь Н Ы Й
Э К З Е М П Л Я Р**
Ф Б У З
Ф П И А РОСПОТРЕБНАДЗОРА

312

Федеральный ресурс Роспотребнадзора

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 типичная 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 совершенно отсутствуют метрологически аттестованные методы контроля.

Существующая система государственного контроля химического загрязнения атмосферного воздуха ориентирована на ограниченное количество показателей. Такой подход не охватывает контроль здоровья населения. Отметим также, что в основе большинства официальных методов, 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 определенные вещества 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 многокомпонентных аналитических методов контроля, изложенных в первом выпуске. Так, приведен аналитический метод контроля спектра полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Эти соединения образуются в сырье 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 (C₁—C₁₀), в т. ч. формальдегида. По частоте обнаружения, уровням содержания, распространённости в выбросах производства, и воздухе жилой среды, принадлежности к основным компонентам выбросов автотранспорта альдегиды следует отнести к типичным самым 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 диметилтилдразина. Нижние пределы обнаружения веществ этими методами находятся на уровне 10^{-4} — 10^{-5} мг/м³.

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 С₂—С₁₀), 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

5 июня 2001 г.

МУК 4.1.1053—01

Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ.
ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**Ионохроматографическое определение
формальдегида в воздухе****Методические указания**

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного ионохроматографического анализа атмосферного воздуха или воздушной среды жилых и общественных зданий для определения в них содержания формальдегида в диапазоне концентрации 0,0015—0,75 мг/м³.

СН₂O

Мол. масса 30,03

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

Формальдегид обладает общей токсичностью, раздражающе действует на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз и кожных покровов. Предельно допустимые концентрации в атмосферном воздухе населенных мест: среднесуточная — 0,003 мг/м³, максимальная разовая — 0,035 мг/м³, в воздушной среде помещений — 0,01 мг/м³, относится ко 2 классу опасности.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

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

Нижний предел обнаружения — 0,0015 мг/м³.

Определению не мешают другие органические кислоты, фенолы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства,
материалы и реактивы

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

3.1. Средства измерений

Ионный хроматограф типа IC 1000, IC 5000, IC 2001 фирмы Viotrolnik (Германия) с кондуктометрическим детектором	
Весы аналитические, лабораторные типа ВЛА-200	ГОСТ 24104—88Е
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Шприц медицинский «Рекорд»	ГОСТ 22967—82Е
Посуда мерная стеклянная	ГОСТ 1770—74Е
Секундомер СДС пр 1—2—000	ГОСТ 5072—79
Флаканы стеклянные, вместимостью 10 см ³	
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы измерения 0—100 °С, цена деления — 1 °С	ГОСТ 215—73Е
Интегратор С-6 АХ фирмы Shimadzu (Япония)	

3.2. Вспомогательные устройства

Аспиратор М-822 или другой

ТУ 64—1—862—82

Хроматографическая разделяющая ионно-эксжимонная колонка ВТ 111 OS из стекла длиной 350 мм и внутренним диаметром 9 мм
Подвешивающая стеклянная колонка ВТ SG длиной 120 мм и внутренним диаметром 6 мм с катионитом в Ag⁺ форме
Концентрационная колонка длиной 50 мм и внутренним диаметром 3 мм, заполненная сорбентом, аналогичным с разделяющей колонкой фирмы Biotonik (Германия)
Концентрационный насос, производительностью 0,1—9,9 см³/мин
Фирмы Milton Roy (Германия)
Фильтр Шотта с размером пор 3 мкм
Дистиллятор
Электрощитка
Поглотительный прибор* (см. рис. 1)
Холодильник бытовой
Сушильный шкаф

3.3. Материалы

Сорбенты для получения деионизованной воды «Setal» фирмы Setadest (Германия)
Лед
Стеклоинные заглушки

3.4. Реактивы

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

* Разработан в ГИЦ Института Биофизики Минздрова РФ.

4. Требования безопасности

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

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

5. Требования к квалификации операторов

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

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовка проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и относительной влажности не более 80 %.

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

7. Подготовка к выполнению измерений

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

7.1. Приготовление растворов

Приготовление элюента. Элюент 1 · 10⁻⁴ М раствор хлористо-водородной кислоты в деионизованной воде готовят разбавлением 0,1 М хлористо-водородной кислоты. Срок хранения раствора — 3 дня.

0,1 М раствор хлористо-водородной кислоты. 3,65 см³ кислоты (пл. 1,19 г/см³) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора — 30 дней.

1 М раствор натрия гидроксида. 4 г реактива вносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора — 30 дней.

Исходный раствор муравьиной кислоты в деионизованной воде ($c = 1000 \text{ мг/дм}^3$). 0,92 см³ муравьиной кислоты (пл. 1,06 г/см³) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят деионизованной водой до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора — 3 мес.

Рабочий раствор № 1 муравьиной кислоты для градуировки ($c = 10 \text{ мг/дм}^3$) в деионизованной воде готовят из исходного раствора. 1 см³ исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки деионизованной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения — 1 мес.

Рабочий раствор № 2 муравьиной кислоты ($c = 0,1 \text{ мг/дм}^3$). 1 см³ рабочего раствора № 1 муравьиной кислоты ($c = 10 \text{ мг/дм}^3$) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки деионизованной водой. Готовят в день анализа.

7.2. Подготовка хроматографической колонки

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

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

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

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики формата иона (НСОО⁻)

Номер раствора	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора формата № 1 ($c = 10 \text{ мг/дм}^3$), см ³	0	0	0	0	1	10
Объем рабочего раствора формата № 2 ($c = 0,1 \text{ мг/дм}^3$), см ³	0	2	5	10	0	0
Концентрация формата иона в градуировочном растворе, мг/дм ³	0	0,02	0,05	0,1	1,0	10,0
Содержание формата иона в 10 см ³ , мг	0	0,0002	0,0005	0,001	0,01	0,1

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

100 мм³ растворов №№ 4–6 вводят в хроматограф с помощью дозированной пелли.

3 см³ растворов №№ 1–3 вводят с помощью концентрированного насоса в концентрирующую колонку, помещенную на место пелли, и анализируют при следующих условиях:

температура колонок	комнатная;
скорость подачи элюента	1 см ³ /мин;
концентрация элюента	1 10 ⁻⁴ М HCl;
скорость подачи пробы при концентрировании	1 см ³ /мин;
время удерживания формата иона	4 мин 40 с.

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

7.4. Отбор проб

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

8. Выполнение измерений

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

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

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

9. Вычисление результатов измерений

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

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

$a = 10 \text{ см}^3$ — объем дистиллированной воды в обоих поглотительных приборах;

b — объем жидкости в обоих поглотительных приборах после пропускания пробы воздуха, см³;

m — содержание формиаг иона в пробе, найденное по градуировочной характеристике, мг;

$M_1 = 45,0$ — молекулярная масса формиаг иона;

$M_2 = 30,0$ — молекулярная масса формальдегида;

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

V_0 — объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, лм, лм³;

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

V_i — объем воздуха, отобранный для анализа, м³;

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

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

10. Оформление результатов измерений

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

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания формальдегида проводят на градуировочных растворах.

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

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

n — число измерений вещества в пробе градуировочного раствора;

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

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

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

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

t — коэффициент нормированных отклонений, определяемых по таблицам Стюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

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

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

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

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

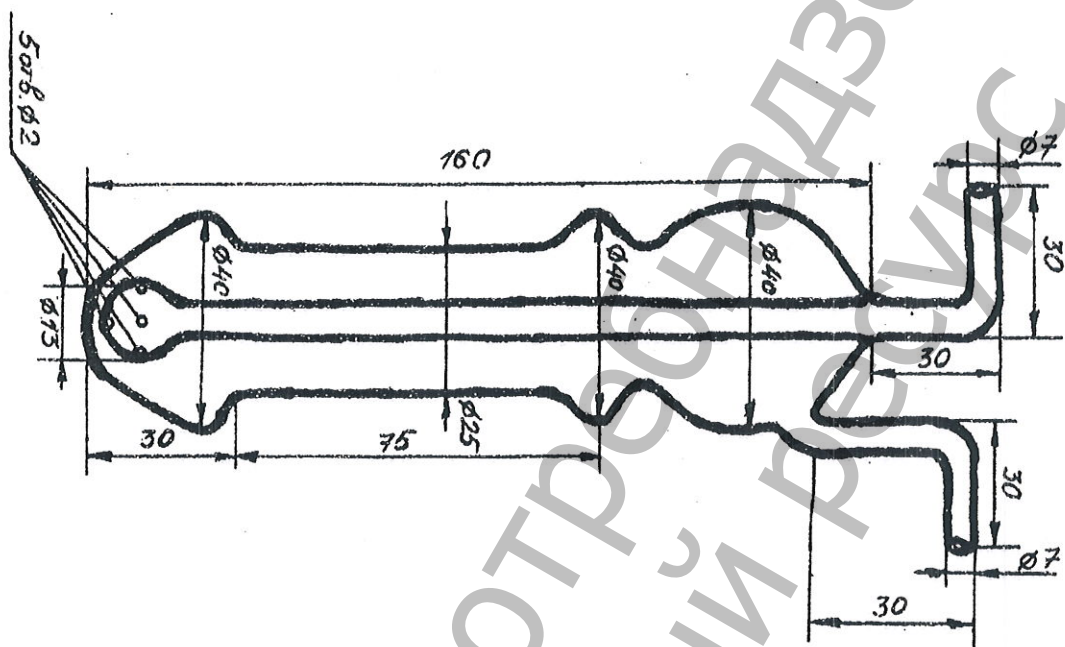


Рис. 1. Поглощающий прибор.

ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора
Информационный ресурс