

4.1.614-96

Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе

Сборник методических указаний  
МУК 4.1.591-96-4.1.645-96,  
4.1.662-97, 4.1.666-97

Издание официальное

Минздрав России  
Москва • 1997

ФБУЗ ФЦГиЭ Роспотребнадзора  
Информационный ресурс

## УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Председателя  
Госкомсанэпиднадзора России — за-  
меститель Главного государственного  
санитарного врача Российской  
Федерации

С. В. Семенов

31 октября 1996 г.

Дата введения — с момента утверждения

### Определение концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе

Сборник методических указаний

МУК 4.1.591—96—4.1.645—96,  
4.1.662—97, 4.1.666—97

#### Область применения

Методические указания по определению концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе предназначены для использования в системе госсанэпиднадзора России, при проведении аналитического контроля ведомственными лабораториями предприятий, а также научно-исследовательских институтов, работающих в области гигиены окружающей среды. Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля соответствия уровня содержания загрязняющих веществ их гигиеническим нормам — предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочно безопасным уровням

Издание официальное Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

воздействия (ОБУВ) — и являются обязательными при осуществлении аналитического контроля атмосферного воздуха.

Включенные в сборник методические указания разработаны в соответствии с требованиями ГОСТов 8.010—90 «Методики выполнения измерений», 17.2.4.02—81 «Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ», 17.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения», Р1.5—92 (пункты 7.3). Все методики анализа метрологически аттестованы и обеспечивают определение веществ с нижним пределом обнаружения не выше 0,8 ПДКм.р. и суммарной погрешностью, не превышающей 25 %, с отбором пробы воздуха в течение 20—30 мин при определении максимальной разовой концентрации или кругло-суточном отборе пробы при определении среднесуточной концентрации.

В сборнике представлены методики контроля атмосферного воздуха за содержанием нормируемых соединений. Методики основаны на использовании физико-химических методов анализа — фотометрии, потенциометрии, тонкослойной хроматографии с различным видом детектированием, ионной хроматографии, газожидкостной, высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии. Приведено 55 методик по измерению концентраций 140 загрязняющих веществ на уровне и ниже их гигиенических нормативов в атмосферном воздухе населенных мест. Контролируемые вещества относятся к различным классам соединений: неорганическим веществам, ароматическим углеводородам, спиртам, органическим кислотам, эфирам, альдегидам, азотсодержащим углеводородам, фенолам, меркаптанам.

Методические указания одобрены и рекомендованы Комиссией по санитарно-гигиеническому нормированию «Лаборагно-инструментальное дело и метрологическое обеспечение» Госкомсанэпиднадзора России и бюро секции по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды Проблемной комиссии «Научные основы экологии человека и гигиены окружающей среды».

## УТВЕРЖДЕНО

Первым заместителем Председателя  
Госкомсанэпиднадзора России — за-  
местителем Главного государствен-  
ного санитарного врача Российской  
Федерации

31 октября 1996 г.

МУК 4.1.614—96

Дата введения — с момента утвер-  
ждения

## 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Методические указания по определению  
диэтилфталата в атмосферном воздухе методом  
высокоэффективной жидкостной хроматографии**

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа атмосферного воздуха для определения в нем содержания диэтилфталата в диапазоне концентраций 0,008—0,1 мг/м<sup>3</sup> методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

C12H14O4

Мол. масса 222,24

Диэтилфталат (диэтиловый эфир ортофталевой кислоты) — прозрачная бесцветная жидкость без запаха. Не растворим в воде. Хорошо растворим в метилолом, этилолом и бутиловом спиртах, ацетонитриле, бензоле, эфире и пропиленкарбонате. Температура плавления — 3 °С, температура кипения — 298—299 °С, плотность — 1,118 г/см<sup>3</sup>. В воздухе находится в виде аэрозоля и паров.

Диэтилфталат обладает общетоксическим действием. ОБУВ в воздухе — 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

**1. Погрешность измерений**

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ±16 %, при доверительной вероятности 0,95.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

## 2. Метод измерений

Измерения концентрации диэтилфталата в атмосферном воздухе выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ детектированием.

Отбор проб осуществляют концентрированием в пропиленкарбонат. Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы (10 мм<sup>3</sup>) — 0,016 мкг.

Определению не мешает присутствие фталата, дибутилфталата, дифенилоксида, диметилфталата, диметилизофталата.

## 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

### 3.1. Средства измерений

Микроколочный жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором  
 Барометр-анероид М-67  
 Весы аналитические лабораторные ВЛА-200  
 Линейка измерительная  
 Лула измерительная  
 Меры массы  
 Посуда стеклянная лабораторная  
 Секундомер  
 Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, пределы 0—55 °С, цена деления 1 °С  
 Электроаспиратор ЭА-1

### 3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла длиной 120 мм и внутренним диаметром 2 мм  
 Вакуумный компрессор марки ВН-461М  
 Дистиллятор  
 Погложительные сосуды Рыхтера  
 Редуктор водородный  
 Редуктор кислородный  
 Ректификационная колонка длиной 550 мм и внутренним диаметром 20 мм, флегмовое число — 5

Насадка — спиральки Левина из нержавеющей стали (2 x 2 x 0,2 мм)  
 Ректификационная колонка длиной 1,5 м, внутренним диаметром 30 мм, флегмовое число — 2  
 Насадка — никелевые спиральки (3 x 3 x 0,1)  
 Фильтр Шотта № 4

## 3.3. Материалы

Азот сжатый  
 Воздух сжатый  
 Водород сжатый

ГОСТ 9293-74  
 ГОСТ 11882-73  
 ГОСТ 3022-89

## 3.4. Реактивы

Ацетонитрил  
 Вода дистиллированная  
 Диэтилфталат, содержание основного вещества 99,5 %  
 Перманганат калия, х. ч.  
 Пропиленкарбонат

ТУ 6-09-3534-82  
 ГОСТ 6709-77  
 ТУ 18-16-11-81  
 ГОСТ 20490-75  
 ТУ 6-09-3933-75

Сорбент «Силасорб СN» зернением 7 мкм, готовая насадка для хроматографической колонки (производство Чехия)

## 4. Требования безопасности

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

4.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

## 5. Требования к квалификации операторов.

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже инженера-химика, имеющих опыт работы на жидкостном хроматографе.

## 6. Условия выполнения 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 ( $20 \pm 10$ ) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст., и влажности воздуха не более 80 %;

- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

### 7. Подготовка к выполнению измерений

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

#### 7.1. Подготовка реактивов и приготовление растворов

**Ацетонитрил.** Очищают технический ацетонитрил путем ректификации на ректификационной колонке длиной 550 мм и внутренним диаметром 20 мм, флегмовое число — 5. Для чего ацетонитрил кипятят с обратным холодильником в присутствии перманганата калия из расчета 1 г перманганата калия на 1 дм<sup>3</sup> раствора калия. Кипячение проводят до полного перехода перманганата калия в двуокись марганца. Перед ректификацией осадок двуокиси марганца отделяют путем фильтрации через фильтр Шотта № 4. Основную фракцию отбирают при температуре 81,6 °С в пределах колебаний  $\pm 1$  °С и при атмосферном давлении.

**Пропиленкарбонат очищенный** получают из пропиленкарбоната путем ректификации под вакуумом на ректификационной колонке длиной 1,5 м и внутренним диаметром 30 мм, флегмовое число — 2. Насадка — никелевые спиральки (3·3·0,1 мм). Основную фракцию отбирают при температуре 61 °С (1 мм рт. ст.) в пределах колебаний  $\pm 1$  °С. Элюент: вода-ацетонитрил (6 : 1).<sup>3</sup>

**Исходный раствор диэтилфталата для градуировки** ( $c = 1 \text{ мг/см}^3$ ). 50 мг диэтилфталата вносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доводят до метки пропиленкарбонатом и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение суток при хранении в холодильнике.

**Рабочий раствор диэтилфталата для градуировки** ( $c = 0,1 \text{ мг/см}^3$ ). 5,0 см<sup>3</sup> исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доводят объем до метки пропиленкарбонатом и тщательно перемешивают. Раствор устойчив в течение суток при хранении в холодильнике.

#### 7.2. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают по 5-ти сериям градуировочных растворов. Каждую серию, состоящую

из 5-ти растворов готовят в мерных колбах вместимостью 25 см<sup>3</sup>. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор для градуировки в соответствии с табл. 1, доводят объем до метки пропиленкарбонатом и перемешивают.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации диэтилфталата

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора ( $c = 0,1 \text{ мг/см}^3$ ), см <sup>3</sup>	0,4	1,25	2,5	3,75	5,0
Масса диэтилфталата в 10 мм <sup>3</sup> раствора, мкг	0,016	0,05	0,10	0,15	0,20

Инжектируют в хроматограф по 10 мм<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура термостата колонки 20 °С  
 скорость подачи элюента (вода-ацетонитрил, 6 : 1) 100 мм<sup>3</sup>/мин  
 202 мм  
 длина волны УФ-детектора 1,5 мм/мин  
 скорость движения диаграммной ленты 0,4

чувствительность детектора 100 мВ  
 диапазон измерения самописца 10 мм<sup>3</sup>  
 максимальный объем вводимой пробы 18 мин 30 сек  
 время удерживания диэтилфталата 1850 мм<sup>3</sup>  
 элюирующей объем 450 т. т.

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков и строят градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пиков (мм<sup>2</sup>) от массы диэтилфталата в хроматографируемом объеме пробы (мкг). Проверку градуировочной характеристики следует проводить при изменении условий анализа или партии реактивов, но не реже 1 раза в месяц.

#### 7.3. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01-86. Воздух со скоростью 20 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через 2 последовательно соединенных сосуда Рыхтера, содержащих по 3,0 см<sup>3</sup>

пропиленкарбоната каждый, в течение 30 мин. Срок хранения проб в закрытых сосудах в холодильнике — в течение суток.

#### 8. Выполнение измерений

Растворы из поглотительных сосудов Рыхтера анализируют раздельно. Содержимое каждого из сосудов переносят в отдельную пробирку с прищипованной пробкой. При необходимости объём растворов доводят до 3 см<sup>3</sup> пропиленкарбонатом.

Хроматографирование полученных растворов проводят в тех же условиях по отношению к тому же элюенту, что и при построении градуировочного графика (п. 7.2). На полученной хроматограмме измеряют площади пиков диэтилфталата и по градуировочной характеристике определяют массу диэтилфталата в пробе.

Если во втором поглотительном сосуде обнаружено наличие диэтилфталата, то расчёт его в воздухе проводят отдельно на основе данных каждого поглотительного сосуда и результаты суммируют.

#### 9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию диэтилфталата в атмосферном воздухе (в мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

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

$m$  — масса диэтилфталата в хроматографируемом объёме пробы, найденная по градуировочной характеристике, мкг;  
 $V_1$  — объём пробы, взятой на хроматографирование, см<sup>3</sup>;  
 $V_2$  — общий объём анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  
 $V_0$  — объём воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, дм<sup>3</sup>;

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

$P$  — атмосферное давление при отборе пробы воздуха, мм рт. ст.;  
 $t$  — температура воздуха в местах отбора пробы, °С;  
 $V_t$  — объём пробы воздуха, дм<sup>3</sup>.

Методические указания разработаны Л. А. Бернштейном, Е. А. Осиповой, Е. И. Пичужкиной, В. Е. Эманом (НИИ «Экотокс», г. Москва).