

Государственная система санитарно-эпидемиологического
нормирования Российской Федерации

4.1.662-97

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

6/39
КОНТРОЛЬНЫЕ
ЭКЗЕМПЛЯРЫ
ФБУЗ
ФЦГиЭ Роспотребнадзора

39 1

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

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 утвер-
ждения

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 за-
грязняющих веществ в атмосферном воздухе предназначены для
использования в системе госсанэпиднадзора России, при
проведении санитарно-гигиенического контроля в ведомственных лабораториях
предприятий, а также научно-исследовательских
институтов, работающих в области гигиены окружающей среды.
Методические указания разработаны с целью обеспечения
контроля соответствия уровня содержания загрязняющих ве-
ществ 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 рас- пространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.	

6

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

воздействия (ОБУВ) — и являются обязательными при осуще-
ствлении 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. Атмос-
фера. Общие требования к методам определения загрязняющих
веществ», 17.0.02—79 «Охрана природы. Метрологическое обес-
печение 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 ПДК/д.р. и суммарной погрешностью, не превышающей
25 %, с отбором пробы воздуха в течение 20—30 мин при
определении максимальной разовой концентрации или крутого
суточного отборе пробы при определении среднесуточной кон-
центрации.

В сборнике представлены методики контроля атмосферного
воздуха за содержанием нормируемых соединений. Методики
основаны на использовании физико-химических методов
анализа — фотометрии, потенциометрии, тонкослойной хрома-
тографии с различного вида детектированием, ионной хро-
матографии, 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 веще-
ства относятся к различным классам соединений: неор-
ганическим веществам, ароматическим углеводородам, спирт-
ам, органическим кислотам, эфирам, альдегидам, азотсодержащим
углеводородам, фенолам, меркаптанам.

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

1

МУК 4.1.662—97

УТВЕРЖДЕНО

Первым заместителем Председателя
Госкомсанэпиднадзора России — за-
местителем Главного государствен-
ного санитарного врача Российской
Федерации
31 октября 1996 г.
МУК 4.1.662—97

Дата введения — с момента утвер-
ждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Методические указания по определению
массовой концентрации стирола в
атмосферном воздухе методом
газовой хроматографии**

1. Общие положения

Методика предназначена для количественного определения содержания стирола в атмосферном воздухе на уровне ПДК и может быть эффективно использована при санитарно-гигиенической оценке полимерных материалов.

Методика основана на газохроматографическом анализе с пламенно-ионизационным детектированием стирола после его концен-трирования из воздушной среды на адсорбенте. Диапазон измерения от 0,5 до 20 ПДК для атмосферного воздуха населенных мест.

Стирол — бесцветная прозрачная жидкость с резким неприятным запахом.

Молекулярная формула — $C_6H_5CH=CH_2$.

Молекулярная масса — 104,15

Температура кипения — 146 °С

Температура воспламенения — 490 °С

Температура вспышки — 34 °С

Взрывоопасные концентрации в смеси с воздухом 1,1—6,1 %.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента государственного санитарно-эпидемиологического надзора Минздрава России.

Стирол растворяется в эфире, метаноле, бензоле, четыреххлористом углероде и других органических растворителях.

Стирол обладает раздражающим, аллергическим действием, оказывает влияние на нервную систему и кровяворные органы. Предельно допустимая концентрация стирола в воздухе рабочей зоны 5 мг/м³, в атмосферном воздухе населенных мест: максимальноразовая — 0,003 мг/м³, среднесуточная — 0,002 мг/м³.

2. Погрешность измерений

Предел допускаемых значений относительной погрешности результатов измерений $\Delta \pm 14\%$ при доверительной вероятности 0,95. Нормативами контроля качества (сходимости) измерения (δ) является допускаемое относительное расхождение между результатами двух параллельных измерений, равное 20%, и предельная относительная погрешность градуировки ($\delta_{гр}$), равная 5% при доверительной вероятности 0,95.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором	
Колонки газохроматографические стеклянные длиной 2,5 м и внутренним диаметром 3 мм, 2 шт.	
Микрошиприп «Газохром-101» с диапазоном шкалы 0—1,0 мм ³ или другой с аналогичными характеристиками	
Патрон-концентратор (патрон) из нержавеющей стали (рис. 1)	
Трехходовой кран (рис. 2, поз. 1)	
Весы лабораторные 2-го класса точности с верхним пределом взвешивания 200 г.	ГОСТ 24104-88
Линейка металлическая измерительная, диапазон измерений 0—300 мм, цена деления 1 мм	ГОСТ 427-75
Лупа измерительная	ГОСТ 25706-83
Секундомер	ТУ 25-1819,0021-90
Аспирационное устройство ПУ 1Эп с номинальным расходом 0,1—1,5 дм ³ /мин	ТУ 25-1824,003-90
Печь, обеспечивающая нагрев до температуры не ниже 270 °С.	
Термометра любого типа, обеспечивающая измерение температуры в интервале от 20 до 270 °С	

422

Термометр любого типа, обеспечивающий измерение температуры в интервале от 250 °С до 270 °С ниже 200 °С

Цилиндр вместимостью 25 см ³	ГОСТ 1770-74
Колбы исполнение 2, вместимостью 25 и 50 см ³	ГОСТ 1770-74
Чашка выпарительная	ГОСТ 9146-80
Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 см ³	ГОСТ 20292-74
Воронки	ГОСТ 25336-82
Шприц медицинский стеклянный	ГОСТ 22967-90

3.2. Реактивы и материалы

Готовый сорбент для заполнения хроматографической колонки хроматон N=AW с размером частиц 0,2—0,25 мм, протитанный 5% метилсиликонового эластомера SE-30	
Полимерный сорбент для заполнения патрона концентратора: Генакс GC (поли-2,6-пиферил-п-фениленоксид) с размером частиц 0,150—0,18 мм	ТУ 6-09-399-78
Стирол свежеперегнаннный	ГОСТ 18300-87
Синрт этиловый ректифицированный технический	ГОСТ 3022-80
Водород технический марки А и Б	ГОСТ 9293-74
Азот газообразный особой чистоты	
Воздух для питания пневматических приборов и средств автоматизации	ГОСТ 11822-73

4. Метод определения

Измерение содержания стирола в атмосферном воздухе проводят методом газовой хроматографии с предварительным адсорбционным концентрированием на полимерном сорбенте с последующей термической десорбцией в линию газовой хроматографа и регистрации пика стирола с помощью пламенно-ионизационного детектора.

Определение не мешают обычно выделяющиеся из полимерных материалов компоненты, а именно: изоопентан, бензол, толуол, этилбензол, бензальдегид.

Продолжительность анализа, включая пробоподготовку, не более 60 мин.

Общие указания по проведению анализа по ГОСТу 27035-86. Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по качеству не ниже, указанных в настоящей методике.

Для приготовления градуировочных смесей допускается изменение эталона с содержанием основного вещества не менее 99,8 %.

5. Требования безопасности

При выполнении газохроматографических измерений следует соблюдать правила безопасной работы на хроматографе, изложенные в инструкции по эксплуатации хроматографа, правила безопасной работы в химической лаборатории, правила безопасной работы с анализируемыми веществами и сосудами под давлением.

6. Требования к квалификации операторов

К выполнению газохроматографических измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже техника или инженера-химика и прошедшие обучение хроматографическим методам анализа и работе с сосудами под давлением.

7. Условия выполнения измерений

Атмосферное давление	97—104 кПа (730—780 мм рт. ст.).
Температура воздуха	283—308 °К (10—35 °С). 30—80 %.
Относительная влажность воздуха	220±22 В.
Напряжение питания электросети	
Хроматографический анализ и градуировку проводят при следующих условиях:	
температура испарителя	170 °С
температура детектора	170 °С
температура термостата колонок	70—100 °С
объемный расход азота	30 см ³ /мин
объемный расход водорода	40 см ³ /мин
объемный расход воздуха	300 см ³ /мин
шкала записи хроматограмм	4—32
скорость протяжки диаграммной ленты	1,5 см/мин
При температуре термостата колонок 100 °С время выхода стирола — 2 мин 50 сек.	

8. Подготовка к выполнению измерений

Выход хроматографа на рабочий режим проводят в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией.

8.1. Подготовка к заполнению колонки

Колонки последовательно промывают водой, ацетоном, этанолом и сушат в токе воздуха при комнатной температуре. Необходимый для заполнения колонки объем сорбента, отмеренный цилиндром и помещенный в фарфоровую чашку, выдерживают в сушильном шкафу, периодически перемешивая, при температуре 80—100 °С в течение 40 мин и затем охлаждают на воздухе до температуры окружающей среды.

Колонку подсоединяют к аспирационному устройству и заполняют сорбентом в соответствии с ГОСТом 21533—76, уплотняя сорбент постукиванием или с помощью вибратора. Концы заполненной колонки закрывают стеклявой или стеклотканью. Колонку устанавливают в термостате хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают азотом с объемным расходом 30—40 см³/мин, повышая температуру от 70 до 100 °С со скоростью линейного нагрева 2 град/мин, от 100 до 200 °С со скоростью линейного нагрева 4 град/мин и выдержкой при температуре 200 °С в течение 30 мин (1 пикл). Далее колонку охлаждают до 70 °С и повторяют пикл нагрева. После десятого пикла повышают температуру колонки до 260 °С и выдерживают в течение 6 ч. После этого колонку присоединяют к детектору.

Колонку считают готовой к работе в случае отсутствия фоновых сигналов на хроматограмме, снятой при шкале записи хроматограммы 4 в рабочем режиме.

8.2. Подготовка патрона-концентрагора

Патрон последовательно промывают водой, ацетоном, этанолом и сушат в токе воздуха при комнатной температуре. Затем выдерживают в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 1 часа и охлаждают.

Необходимый для заполнения патрона объем тенакса, отмеренный цилиндром и помещенный в чашку, выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100—120 °С в течение 40 мин и затем охлаждают на воздухе до температуры окружающей среды. Патрон заполняют тенаксом с помощью аспирационного устройства. Концы закрывают стеклявой. Один конец патрона присоединяют к трехходовому крану, который находится в положении 2 (рис. 2). На патрон надвигают печь, нагревая до температуры 250±5 °С, и продувают азотом с объемным расходом 30—40 см³/мин в течение 6 ч при отсоединенной колонке. После охлаждения патрон закрывают заглушками и маркируют.

Перед повторным употреблением патрон продувают без отсоединения колонки при тех же условиях, в течение 30 мин с последующим контролем чистоты фона.

8.3. Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной калибровки по градуировочным смесям, содержащим стирол в заданном диапазоне измерений.

Градуировочные смеси готовятся в стеклянных мерных колбах вместимостью 25 см³. В сосуд помещают около 15 см³ гексана, взвешивают и медицинским шприцом вносят последовательно 20—50 мг свежерезанного стирола (методика переноски изложена в приложении). Результаты взвешивания записывают в граммах с четырьмя десятичными знаками. Раствор доводят до метки гексаном. Градуировочные смеси с массовой концентрацией определяемого компонента менее 0,6 мг/см³ готовят в две стадии, применяя метод разбавления.

Для проверки чистоты сорбента в патроне его освобождают от заглущек. Один конец патрона подсоединяют к трехходовому крану, к другому концу подсоединяют иглу с помощью втулки с резьбой (рис. 1). Иглу через испаритель вводят в колонку. Трехходовой кран устанавливают в положение 1 (рис. 2). На патрон наливает печь, нагреваю до температуры 250±5 °С. Через 5 мин трехходовой кран устанавливают в положение 2 (рис. 2) и хроматографируют в режиме п. 7. После чего печь снимают, патрон охлаждают. Трехходовой кран устанавливают в положение 1. Патрон считают годным к градуировке и проведению анализа в случае отсутствия фоновых сигналов на хроматограмме. При их наличии патрон повторно продувают азотом при температуре 250±5 °С в течение 30 мин с последующим контролем чистоты фона.

После этого 0,2—1,0 мм³ калибровочной смеси вводят в конец патрона. К этому концу подсоединяют иглу. Иглу через испаритель хроматографа вводят в колонку. Второй конец патрона присоединяют к переключателю потока, установленному в положение 1. На патрон наливает печь, нагреваю до температуры 250±5 °С. Через 5 мин трехходовой кран устанавливают в положение 2 и хроматографируют в режиме п. 7, после чего трехходовой кран устанавливают в положение 1.

Площадь пика вычисляют как произведение высоты на ширину, измеренную на середине высоты, либо определяют с помощью электронного интегратора.

Значение площади пика, соответствующее массе компонента в пробе, введенной в патрон при градуировке, определяют как среднее арифметическое из 5-ти параллельных определений.

По полученным данным строят калибровочный график зависимости площади пика (мм²) от массы (мг). Массу компонента (m) в мг вычисляют по формуле:

$$m = k \cdot V, \text{ где}$$

k — массовая концентрация стирола в градуировочной смеси, мг/см³;

V — объем градуировочной смеси, введенной в патрон, см³.

Градуировку хроматографа проводят не реже, чем 1 раз в год, а также при смене насадок в колонке и патроне и изменении условий хроматографического определения. Стабильность калибровочных характеристик определяют по ГОСТу 8.485-83.

8.4. Отбор проб

Через патрон, проверенный на отсутствие фоновых сигналов, с помощью аспирационного устройства прокачивают 24 дм³ пробы с объемным расходом 0,1 дм³/мин.

Затем патрон герметизируют заглущиками.

Срок хранения проб — 10 дней при комнатной температуре.

9. Выполнение измерений

Патрон освобождают от заглущек. Конец патрона, который был подсоединен к аспирационному устройству, подсоединяют к переключателю потока, установленному в положение 1. Ко второму концу патрона подсоединяют иглу, которую вводят в испаритель хроматографа. На патрон наливает печь, нагреваю до температуры 250±5 °С. Через 5 мин трехходовой кран устанавливают в положение 2 и выполняют измерение в соответствии с п. 7.

10. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию определяемого компонента (Ci) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C_i = \frac{A_i \cdot 1000}{V_i}, \text{ где}$$

A_i — масса компонента в анализируемой пробе, определенная по калибровочному графику, мг;

Ун — объем анализируемой пробы воздуха, дм³, приведенный к нормальным условиям.

За результаты анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемого расхождения, равного $\pm 20,0\%$.

Результаты измерений представляют в виде указания массовой концентрации спирола (в %) и суммарной погрешности при доверительной вероятности 0,95.

11. Контроль погрешности методики выполнения измерений

Оперативный контроль схожимости результатов измерений проводят путем сравнения расхождения между результатами двух параллельных определений с нормативом контроля схожести (d) при доверительной вероятности 0,95.

Контроль правильности измерений проводят в соответствии с МИ-640-84 по доверительной границе погрешности построения градуировочного графика ($\delta_{гр}$). Если экспериментально полученное значение не превышает суммарной погрешности, включающей погрешность градуировки и погрешности от влияющих факторов δ_x , то результаты проведенных измерений признают достоверными, а хроматограф можно не переградуировать.

Методика перегонки спирола

Собирают перегонную установку, состоящую из круглодонной колбы на 100 см³, насадки Вюрца, термометра, холодильника Либиха с алонжем, дефлегматора и приемной колбы. Спирол заливает в круглодонную колбу в количестве 20 см³ и отгоняют на глицериновой бане с температурой 170 °С, отбирая фракцию чистого спирола при температуре 145 °С.

Методические указания разработаны Подюновой Л. Г., Калинко Т. В., Двокинъми Я. Г., Зельвенским В. Ю. (Российский информационно-аналитический центр Госкоманвэтинадзора Росстат).

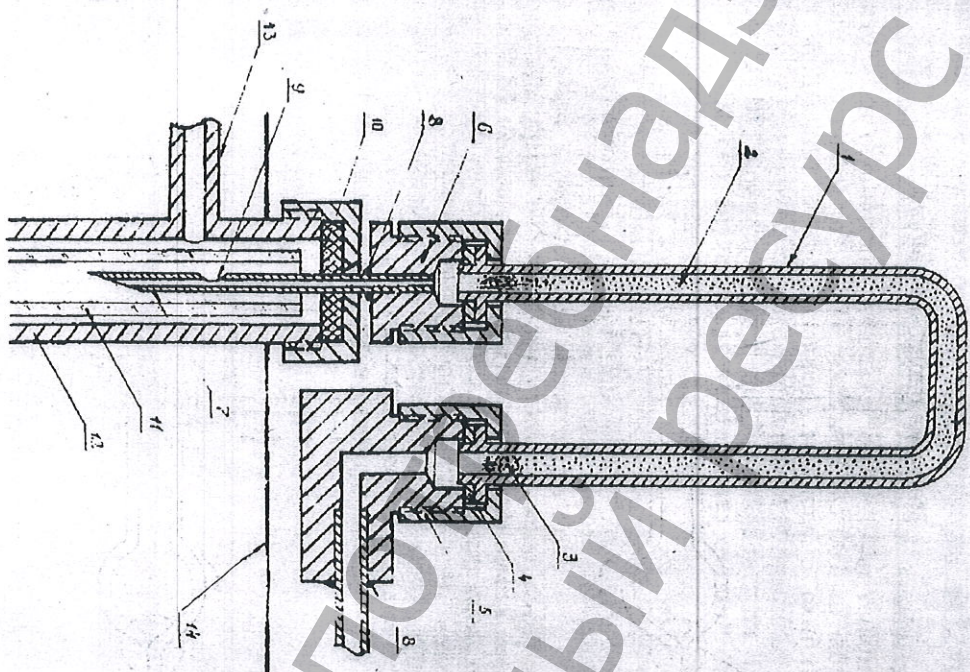


Рис. 1. 1 - трубка (нерж. сталь, внеш. диаметр = 4 мм, внутр. диаметр = 3 мм, длина = 160 мм), 2 - сорбент (тепакс), 3 - стекловата, 4 - прокладка (алюминий, толщ. = 1 мм), 5 - накидная гайка (М12 x 1,5), 6 - штуцер, 7 - инвентарная изла по ГОСТУ 25377-82 0,8 x 60С, 8 - место пайки, 9 - боковое отверстие изла, 10 - прокладка (вольфрамом-пературная силиконовая резина, толщ. = 3 мм), 11 - колонка стеклянная, 12 - инвентар, 13 - газовая латка (N2), 14 - веревка панель хроматографа.

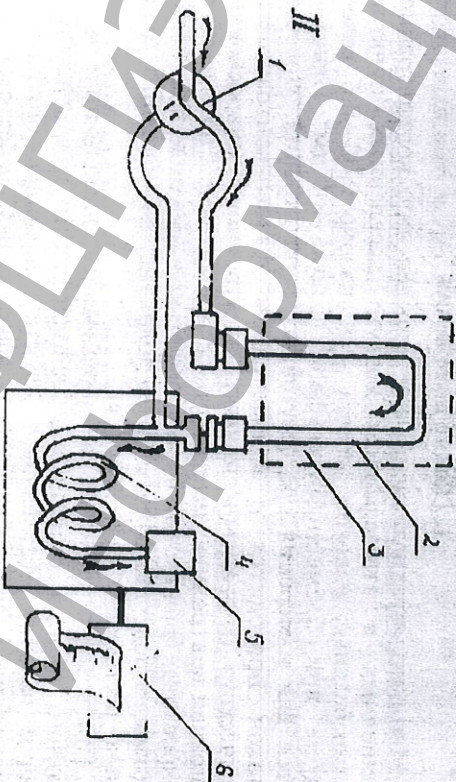
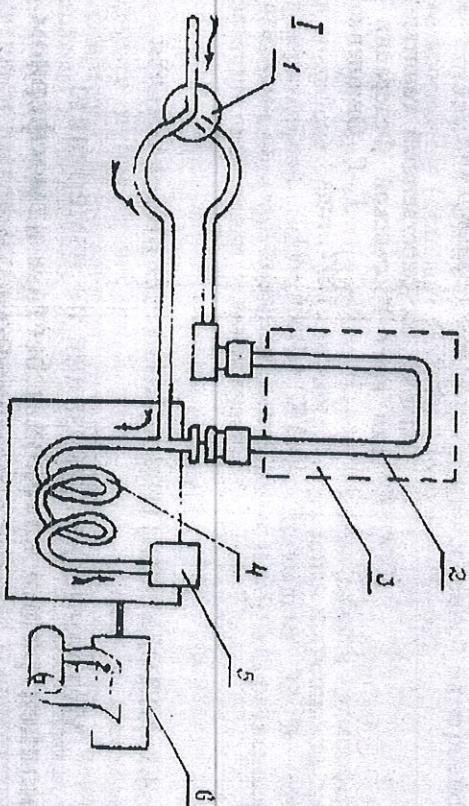


Рис. 2. I - переключающий поток, 2 - пайрон-концентраметр, 3 - печь, 4 - колонка хроматографа, 5 - детектор, 6 - самосейка.