

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение концентраций химических веществ в воздухе

Сборник методических указаний

МУК 4.1.1044—1053—01

Выпуск 2

Часть 2

ББК 51.21
О60

О60 Определение концентраций химических веществ в воздухе:
Сборник методических указаний.—Вып 2.—Ч. 2.—М.: Феде-
ральный 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

МУК 4.1.1048—01

УТВЕРЖДАЮ

Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

5 июня 2001 г.

МУК 4.1.1048—01

Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в воздухе

Методические указания

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



Мол. масса 60,10

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

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

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

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерений

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

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

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

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

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

3.2. Вспомогательные устройства

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

3.3. Материалы

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

Воздух сжатый
Стекловата или стекловолокно

ГОСТ 11882—73

3.4. Реактивы

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

4. Требования безопасности

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

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

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТу 15150—69 при температуре воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

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

7. Подготовка к выполнению измерений

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

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

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор НДМГ для градуировки ($c = 1 \text{ мг}/\text{см}^3$). 0,500 г НДМГ вносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 1 неделя.

Рабочий раствор НДМГ для градуировки ($c = 0,01 \text{ мг}/\text{см}^3$). В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1,0 см³ исходного раствора, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 1 день.

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

7.2. Подготовка хроматографической колонки, сорбционных трубок

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

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

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

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

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

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации НДМГ

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора ($c = 0,01 \text{ мг}/\text{см}^3$), см ³	0	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0	40,0
Содержание НДМГ в 5 см ³ мкг	0	0,00025	0,0005	0,0025	0,005	0,001	0,02

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

температура термостата колонки:

анализ проводят при программировании температуры от 50 до 250 °C со скоростью	4 °C/мин;
температура испарителя	250 °C;
температура детектора	300 °C;
расход гелия (газа-носителя)	30 см ³ /мин;
расход водорода	30 см ³ /мин;
расход воздуха	300 см ³ /мин;
время выхода НДМГ	9,69 мин.

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

7.4. Отбор проб

Отбор проб проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86.

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

8. Выполнение измерений

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

Эффективность десорбции НДМГ с мелонированного /илюхрома составляет 95 %.

9. Вычисление результатов измерения

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

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

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

V₀ – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций несимметричного диметилгидразина оформляют протоколом в виде: С, мг/м³ ± 20 % или С ± 0,20С, мг/м³ с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания несимметричного диметилгидразина проводят на градуировочных растворах.

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

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

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:

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

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 $\delta \leq 20 \%$, то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва) и А. Ф. Филипповым (ГНИИИ военной медицины МО РФ, г. Москва).