

**Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей  
и благополучия человека**

**4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ**

**Измерение концентраций химических веществ  
в атмосферном воздухе населенных мест**

**Сборник методических указаний  
МУК 4.1.2283—07; 4.1.2291—07;  
4.1.2333—08; 4.1.2345—08**

ББК 51.21  
ИЗ7

ИЗ7 **Измерение** концентраций химических веществ в атмосферном воздухе населенных мест: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.— 51 с.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2008  
© Федеральный центр гигиены и  
эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

## Содержание

Измерение концентраций метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2283—07 .....	4
Измерение концентраций нафталяного ангидрида в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2291—07.....	17
Измерение концентраций диквата в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2333—08 .....	28
Измерение концентраций эсфенвалерата в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2345—08 .....	41

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций метальдегида  
в атмосферном воздухе населенных мест методом  
газожидкостной хроматографии**

Методические указания  
МУК 4.1.2283—07

ББК 51.21  
ИЗ7

**ИЗ7 Измерение концентраций метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—13 с.**

ISBN 5—7508—0737—1

1. Разработаны ФГУН «Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисманна» Роспотребнадзора (Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, В. Н. Волкова, Л. В. Горячева).
2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 2 от 21 июня 2007 г.).
3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 9 октября 2007 г.
4. Введены в действие с 10 декабря 2007 г.
5. Введены впервые.

**ББК 51.21**

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы  
по надзору в сфере защиты прав  
потребителей и благополучия человека,  
Главный государственный санитарный  
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко

9 октября 2007 г.

Дата введения: 10 декабря 2007 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций метальдегида  
в атмосферном воздухе населенных мест методом  
газожидкостной хроматографии**

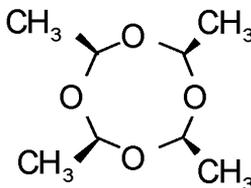
**Методические указания  
МУК 4.1.2283—07**

---

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации метальдегида в диапазоне 0,0024—0,024 мг/м<sup>3</sup>.

Метальдегид

г-2, с-4, с-6, с-8-тетраметил – 1,3,5,7 – тетраоксан, тетрамер (ИЮПАК)



C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>

Мол. масса 176,21

Кристаллическое вещество белого цвета без запаха. Температура плавления: 246 °С (в запаянном капилляре), возгорается при 112—115 °С. Давление паров: 6,6 Па (25 °С). Коэффициент распределения

октанол/вода:  $K_{ow} \log P = 0,129$  (при 20 °С). Растворимость в воде 222 мг/дм<sup>3</sup> (17 °С). Растворимость в органических растворителях (мг/л, 20 °С): толуол – 530, метиловый спирт – 1 730. Хорошо растворим в бензоле, хлороформе, этиловом спирте, менее – в диэтиловом эфире.

Агрегатное состояние в воздухе – преимущественно пары.

*Краткая токсикологическая характеристика*

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс – 283 мг/кг, для мышей – 425 мг/кг; LD<sub>50</sub> оральная для собак 600—100 мг/кг. Острая дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс – > 5 900 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK<sub>50</sub>) для крыс – >15 000 мг/м<sup>3</sup>.

*Область применения препарата*

Метальдегид – моллюскоцид, эффективно повреждающий слизистые клетки в пищеварительном тракте моллюсков, используется в борьбе со слизнями на посевах овощных, плодовых, цветочных культур, ягоdnиках, виноградной лозе.

ОБУВ метальдегида в атмосферном воздухе населенных мест – 0,003 мг/м<sup>3</sup>.

## 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

## 2. Метод измерения

Измерения концентраций метальдегида выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД) после деполимеризации метальдегида соляной кислотой до ацетальдегида и получении по реакции с 2,4-динитрофенилгидразином (2,4-ДНФГ) производного выделившегося ацетальдегида – 2,4-динитрофенилгидразон ацетальдегида (2,4-ДНФГ-А).

Концентрирование метальдегида из воздуха осуществляют на последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и стеклянную трубку, заполненную силикагелем, экстракцию вещества из проботорборной системы проводят смесью гексан-диэтиловый эфир.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг, средняя полнота извлечения 90,56 %.

Определение метальдегида в предлагаемых условиях избирательно.

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

#### 3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет 800», снабженный термоионным детектором (ТИД) с пределом детектирования по азоту (в азобензоле) $5 \times 10^{-4}$ А/мг с	Номер Госреестра 15311—02
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, емкостью 1 мм <sup>3</sup>	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215—73Е
Колбы мерные емкостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности емкостью 0,1; 1,0; 2,0; 5,0; 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные емкостью 25, 50 и 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

#### 3.2. Реактивы

Метальдегид, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 96 % (ИЦ «Пестицид»)	
Азот особой чистоты, из баллона	
Водород, получаемый из генератора водорода	
Воздух газообразный, нагнетаемый компрессором	
2,4-Динитрофенил гидразин (2,4-ДНФГ)	ТУ 6-09-2394—77
н-Гексан, хч	ТУ-6-09-3375
Кислота хлористоводородная, НСl, оч.	ГОСТ 14261—77
Силикагель АСКГ крупнопористый (0,01—1мм)	ТУ 2254-018-329-57768—2002

Эфир диэтиловый (для наркоза) Фармакопея СССР

Натрия пиросульфит (натрия мета-бисульфит),  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , чда, 2 %-ный раствор

Насадки для газохроматографической колонки:

Газхром Q (0,12-0,16 мм) с 5 % OV-210

Натрия сульфат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , хч, безводный ГОСТ 4166—76

Толуол, хч ГОСТ 5789—78

Вода дистиллированная деионизованная ГОСТ 6702

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

### **3.3. Вспомогательные устройства, материалы**

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с ТУ 64-1-2851—78

Баня водяная

Бумажные фильтры «синяя лента»,  
 обеззоленные ТУ 6-09-2678—77

Вакуумный эксикатор ГОСТ 9737

Вата хлопковая

Воронка Бюхнера ГОСТ 9147—80 Е

Воронки конусные диаметром 30—37 и 60 мм ГОСТ 25336

Груша резиновая

Колба Бунзена ГОСТ 56145

Колбы плоскодонные вместимостью

100 и 400—500 см<sup>3</sup> ГОСТ 9737

Колбы круглодонные на шлифе вместимостью

50, 100 см<sup>3</sup> ГОСТ 9737

Насос водоструйный ГОСТ 10696

Ротационный вакуумный испаритель фирмы

Vichi, Швейцария

Стаканы химические, вместимостью

100, 400 см<sup>3</sup> ГОСТ 25336

Стекловата

Стеклянные палочки

Установка для перегонки растворителей

Фильтр Шотта с отводом и конусным шлифом  
 стеклянный крупнопористый,

ВФКЩ 180-ПОР160 ГОСТ 25336—82

Ректификационная стационарная

установка РУТ ТУ 25-11-1103—75

Колонки хроматографические длиной 2 м,  
внутренним диаметром 3 мм

Делительные воронки, вместимостью 100 мл  
Экдикатор

ГОСТ 9737—70

ГОСТ 25336

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

#### **4. Требования безопасности**

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

#### **5. Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе, к проведению пробоподготовки допускают специалиста с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

#### **6. Условия измерений**

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха  $(20 \pm 5)$  °С и относительной влажности не более 80 %;
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

#### **7. Подготовка к выполнению измерений**

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: перегонка и очистка органических растворителей, перекристаллизация 2,4-

ДНФГ, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### **7.1. Очистка органических растворителей**

7.1.1. *Приготовление 2%-ного раствора натрия мета-бисульфита.* Растворяют 2 г натрия пиросульфита (натрия мета-бисульфита) в 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор готовят ежедневно.

#### **7.1.2. Очистка растворителей**

7.1.2.1. *Очистка гексана.* Гексан встряхивают с небольшими порциями концентрированной серной кислоты до тех пор, пока свежая порция кислоты не перестанет окрашиваться. Затем гексан последовательно промывают водой, 2 %-ным раствором гидроксида натрия и снова водой, сушат над гидроксидом натрия и перегоняют.

7.1.2.2. *Очистка толуола.* Растворитель сушат над молекулярными ситами 4А и подвергают фракционной перегонке на ректификационной колонне, целиком собранной из стекла с числом теоретических тарелок не менее 30.

#### **7.1.3. Очистка растворителей от альдегидов и кетонов.**

Для удаления возможного присутствия в растворителях следов альдегидов и кетонов все растворители, предварительно свежеперегнанные, обрабатывают раствором 2 %-ного натрия мета-бисульфита (на 500 см<sup>3</sup> растворителя 20 см<sup>3</sup> раствора натрия-бисульфита), после этого растворитель промывают 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, затем сушат над безводным сульфатом натрия.

### **7.2. Перекристаллизация 2,4-динитрофенилгидразина**

300 мг 2,4 – динитрофенилгидразина (2,4-ДНФГ) помещают в колбу на 50 см<sup>3</sup>, куда добавляют 30 см<sup>3</sup> 4М НСl (концентрированная соляная кислота, разведенная в 3 раза). Смесь кипятят с обратным холодильником до максимального растворения кристаллов и фильтруют через пористый фильтр. Выпавший в фильтрате после охлаждения осадок отсасывают на воронке с колбой Бунзена и сушат в эксикаторе над H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Хлоргидрат 2,4-ДНФГ представляет собой игольчатые кристаллы бледно-желтого цвета.

### **7.3. Приготовление реагента 2,4-ДНФГ**

Растворяют 0,25 г 2,4-ДНФГ в 100 см<sup>3</sup> смеси концентрированной HCl с дистиллированной водой (1 : 1) при нагревании на водяной бане. Раствор стабилен в течение 1 месяца.

### **7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения**

*7.4.1. Исходный раствор метальдегида (концентрация 100 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,010 г метальдегида, доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают. Раствор хранится в холодильнике при 4—6 °С в течение 3-х месяцев.

*7.4.2. Раствор №1 метальдегида (концентрация 10 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> исходного раствора метальдегида с концентрацией 100 мг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.1), разбавляют гексаном до метки.

Градуировочный раствор №1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

*7.4.3. Рабочие растворы №№ 2—5 метальдегида для градуировки (концентрация метальдегида 0,1—1,0 мкг/см<sup>3</sup>).* В 4 мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 1; 2; 5 и 10 см<sup>3</sup> раствора №1, доводят до метки гексаном и получают растворы с содержанием 0,1; 0,2; 0,5 и 1 мкг/см<sup>3</sup> метальдегида. Из каждой колбы отбирают 1 см<sup>3</sup>, проводят дериватизацию (по п. 8.2) для получения производного. В испаритель хроматографа вводят 1 мм<sup>3</sup> растворов и анализируют по п. 7.5.1.

Растворы №№ 2—5 используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения вещества методом «внесено-найдено» и построения градуировочного графика после их дериватизации.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 10-ти дней.

### **7.5. Установление градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации производного метальдегида в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки (№№ 2—5).

Для построения градуировочного графика осуществляют не менее 3-х параллельных измерений.

Градуировочный график проверяют перед выполнением измерений по одному из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 10 % от данных, заложенных в градуировочную

характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

#### *7.5.1. Условия хроматографирования*

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Цвет 800» с термоионным детектором.

Колонка стеклянная, длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Газхромом Q с 5 % OV-210 (0,12—0,16 мм)

Температура колонки 200 °С

испарителя: 210 °С

детектора: 320 °С

Время анализа 10 мин.

Скорость газов: азота- 30,5 см<sup>3</sup>/мин, водорода-15 см<sup>3</sup>/мин, воздуха - 160 см<sup>3</sup>/мин.

Хроматографируемый объем: 1 мм<sup>3</sup>

Ориентировочное время удерживания производного метальдегида: 66—69 с

Линейный диапазон детектирования: 0,1—1,0 нг.

Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют гексаном.

#### *7.6. Подготовка системы для отбора воздуха*

Силикагель марки АСКС (0,01—1 мм) прокаливают в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 4-х часов. После охлаждения заполняют им стеклянные трубки, с двух концов уплотняя тампонами из стекловаты. Последовательно соединяют заполненную стеклянную трубку и фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель. Диаметр фильтра «синяя лента» должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

#### *7.7. Отбор проб*

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест». Воздух с объемным расходом 2 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и стеклянную трубку, заполненную силикагелем.

Для измерения концентрации метальдегида на уровне 0,8 ОБУВ необходимо отобрать 38,5 дм<sup>3</sup> атмосферного воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при +4—6 °С – не более 3-х дней.

## 8. Выполнение измерений

### 8.1. Подготовка проб к анализу

Пробоотборные материалы – фильтры и силикагель – переносят в химический стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, заливают 30 см<sup>3</sup> смеси гексан-диэтиловый эфир (1 : 1, по объему). Экстракцию проводят в течение 5 мин. Растворитель сливают в грушевидную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, упаривают досуха на вакуумном испарителе при температуре бани не выше 45 °С, сухой остаток подвергают дериватизации в соответствии с п.8.2, производное растворяют в 1 см<sup>3</sup> гексана и хроматографируют.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию производного метальдегида в хроматографируемом объеме.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы – экстракта неэкспонированных пробоотборных материалов (фильтры, силикагель).

### 8.2. Проведение дериватизации

В колбу с сухим остатком вносят 1 см<sup>3</sup> гексана, тщательно обмывают стенки колбы и переносят пробу в круглодонную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Добавляют 5 см<sup>3</sup> реагента 2,4-ДНФГ и 20 см<sup>3</sup> толуола. Содержимое колб встряхивают в течение 1 часа на механическом встряхивателе, затем переносят в делительные воронки вместимостью 100 см<sup>3</sup>. После разделения слоев водную фазу отбрасывают, органическую фазу трижды промывают водой, порциями по 15 см<sup>3</sup>, фильтруют через слой безводного сульфата натрия, помещенного на крупнопористый фильтр Шотта в грушевидную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, промывают сульфат натрия 10 см<sup>3</sup> толуола, упаривают на ротационном вакуумном испарителе досуха.

Согласно п. 8.1 к сухому остатку добавляют 1 см<sup>3</sup> гексана и проводят хроматографирование 1 мм<sup>3</sup> раствора.

## 9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию метальдегида в пробе атмосферного воздуха  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_0, \text{ где}$$

$C$  – концентрация метальдегида в хроматографируемом объеме, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см<sup>3</sup>;

$W$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$V_0$  – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт.ст., температура 0 °С), дм<sup>3</sup>

$$V_0 = 0,357 \cdot P \cdot ut/(273 + T), \text{ где}$$

$T$  – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), град.С,

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

$u$  – расход воздуха при отборе пробы, дм<sup>3</sup>/мин,

$t$  – длительность отбора пробы, мин.

Примечание: Идентификация и расчет концентрации метальдегида в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

## 10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ( $\bar{X}$ ) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$  ( $\bar{X} = (X_1 + X_2)/2$ ), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости ( $d$ ):

$$|X_1 - X_2| \leq d.$$

$$d = d_{\text{отн}} \cdot \bar{X} / 100, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

$d$  – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м<sup>3</sup>;

$d_{\text{отн}}$  – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10 %).

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа  $\bar{X}$  (мг/м<sup>3</sup>), характеристика погрешности  $\delta$ , % (равна 25 %),  $P = 0,95$  или  $\bar{X} \pm \Delta$  мг/м<sup>3</sup>,  $P = 0,95$ , где  $\Delta$  – абсолютная погрешность

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание метальдегида в пробе атмосферного воздуха – менее 0,0024 мг/м<sup>3</sup>»\*

\* – 0,0024 мг/м<sup>3</sup> – предел обнаружения при отборе 38,5 дм<sup>3</sup> воздуха.

### **11. Контроль погрешности измерений**

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6.2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».