

УТВЕРЖДАЮ

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

Г. Г. Онищенко

5 июня 2001 г.

МУК 4.1.1046а—01

Дата введения: 1 октября 2001 г.

#### 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

##### Газохроматографическое определение метанола в воздухе

###### Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа атмосферного воздуха или воздушной среды жилых и общественных зданий для определения содержания метанола в диапазоне концентраций 0,05—5,0 мг/м<sup>3</sup>.



Мол. масса 32,04

Метанол – бесцветная, прозрачная, легкоподвижная жидкость с характерным запахом, температура плавления (– 97,8 °C), температура кипения 64,7 °C, плотность 0,791 г/см<sup>3</sup>. Хорошо растворим в органических растворителях. Во всех соотношениях смешивается с водой. В воздухе находится в виде паров.

Обладает раздражающим, наркотическим и кумулятивным действием.

ПДК<sub>м.р.</sub> метанола в атмосферном воздухе населенных мест 1,0 мг/м<sup>3</sup>, ПДК<sub>с.с.</sub> – 0,5 мг/м<sup>3</sup>, относится к 3 классу опасности.

## 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 21\%$ , при доверительной вероятности 0,95.

## 2. Метод измерений

Измерения концентраций метанола в атмосферном воздухе выполняют методом газоадсорбционной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием. Концентрирование из воздуха осуществляют на твердый сорбент с последующей термодесорбицией в испарителе прибора.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы 0,1 мкг.

Определению не мешают другие спирты, альдегиды, углеводороды. Мешающее влияние формальдегида устраняется селективным поглощением раствором 2,4-динитрофенилгидразина.

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

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

### 3.1. Средства измерений

Хроматограф с пламенно-ионизационным  
детектором

Аспирационное устройство

модель 822 или любой другой

ТУ 64—1—862—77

Барометр-анероид М-67

ТУ 2504—1797—75

Весы аналитические ВЛА-200

ГОСТ 24104—80Е

Линейка измерительная

ГОСТ 17435—72

Колбы мерные вместимостью:

25—100—500 см<sup>3</sup>

ГОСТ 1770—74

Меры массы

ГОСТ 7328—82

Микрошприц МШ-10М

ГОСТ 8043—74

Химический стакан,

вместимостью 50 см<sup>3</sup>

ГОСТ 25336—82Е

Пипетки вместимостью 1—5 см<sup>3</sup>

ГОСТ 29169—91

Секундомер

ГОСТ 5073—72

Пробирки с пришлифованными  
пробками вместимостью 10 см<sup>3</sup>

ГОСТ 1770—74

*3.2. Вспомогательные устройства*

Хроматографическая колонка из стекла длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, верхняя часть которой длиной 9 см имеет внутренний диаметр 4 мм	
Концентрационные трубы из стекла длиной 80 мм, внутренним диаметром 2 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696—75
Поглотительный прибор с пористой пластинкой № 1	
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70

*3.3. Материалы*

Азот сжатый	ГОСТ 9293—74
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Водород сжатый	ГОСТ 3032—89
Стекловата или стекловолокно	ГОСТ 10176—74
Стеклянные заглушки	

*3.4. Реактивы*

Кислота хлористоводородная, х.	ГОСТ 3118—77
Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Гексан, ч.	ТУ 6—09—3375—78
2,4-Динитрофенилгидразин (2,4-ДНФГ), ч.	ТУ 6—09—2394—77
Метанол, х. ч.	ТУ 6—09—1709—77
Полисорб-1, фракция 0,25—0,50 мм	ТУ 6—09—36—92—74
Силохром-II, фракция 1,0—0,5 мм	

**4. Требования безопасности**

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

4.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и аспирационного устройства соблюдают правила электробезо-

пасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

## 5. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускают лиц, имеющих 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 колонки и концентрационных трубок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### 7.1. Приготовление растворов

*Исходный раствор метанола для градуировки ( $c = 50 \text{ мг}/\text{см}^3$ ) готовят весовым способом в дистиллированной воде. Срок хранения 10 суток.*

*Рабочий раствор метанола для градуировки ( $c = 10 \text{ мг}/\text{см}^3$ ). 20 см<sup>3</sup> исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 5 суток.*

*Кислота хлористо-водородная 2 Н. В химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> отвешивают 36,5 г хлористо-водородной кислоты, которую затем переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, заполненную наполовину дистиллированной водой. Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой.*

*Селективный поглотительный раствор: 2,4-Динитрофенилгидразин (2,4-ДНФГ) 0,001 М раствор в хлористо-водородной кислоте. 0,1 г 2,4-ДНФГ растворяют в колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> 2 Н раство-*

ром хлористо-водородной кислоты. Раствор используют свежеприготовленным.

### *7.2. Подготовка хроматографической колонки и концентрационных трубок*

Стеклянную хроматографическую колонку промывают ацетоном, гексаном, дистиллированной водой и высушивают в токе азота или воздуха. В приготовленную колонку вкладывают тампон из стекловаты и с помощью водоструйного насоса при осторожном постукивании заполняют Полисорбом-1. Затем колонку подключают к испарителю хроматографа и кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 35 см<sup>3</sup>/мин при температуре 180 °C в течение 8 часов. После охлаждения колонки ее подсоединяют к детектору и записывают в рабочем режиме нулевую линию. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

Концентрационную трубку заполняют 0,05 г Силохром-II. Сорбент фиксируют в трубке с двух сторон стекловатой, помещают в испаритель прибора в верхнюю часть хроматографической колонки для кондиционирования в условиях анализа пробы в течение 50—60 мин. Трубку хранят в закрытой склянке (пробирка с притертой пробкой) не более 5 суток.

### *7.3. Установление градуировочной характеристики*

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах метанола (эффективность сорбции-десорбции Силохромом-II составляет 95 %). Она выражает зависимость площади пика на хроматограмме (мм<sup>2</sup>) от массы метанола (мкг) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 9 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 дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 1

#### **Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации метанола**

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем рабочего раствора (с=10 мг/см <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	0	0,25	1,25	2,5	5,0	7,5	12,5	20,0	25,0

Содержание метанола в 1 $\text{мм}^3$ , мкг	0	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	8,0	10,0
--	---	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

В испаритель прибора вводят по 1  $\text{мм}^3$  каждого градуировочного раствора и анализируют в следующих условиях:

температура испарителя	160 °C;
температура термостата колонок	70 °C;
расход газа-носителя (азота)	35 $\text{см}^3/\text{мин}$ ;
расход водорода	30 $\text{см}^3/\text{мин}$ ;
расход воздуха	350 $\text{см}^3/\text{мин}$ ;
чувствительность шкалы электрометра	$50 \cdot 10^{-12} \text{ A}$ ;
скорость движения диаграммной ленты	60 $\text{мм}/\text{час}$ ;
время удерживания метанола	4 мин 40 сек.

На полученной хроматограмме рассчитывают площадь пика метанола и по средним значениям из 5-ти серий устанавливают градуировочную характеристику. Проверку градуировочной характеристики проводят при смене партии реактивов.

#### 7.4. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Через последовательно соединенные поглотительный прибор, содержащий 5  $\text{см}^3$  селективного раствора и концентрационную трубку аспирируют воздух со скоростью 0,1  $\text{дм}^3/\text{мин}$  в течение 20 мин. После окончания отбора концы трубки фиксируют заглушками и помещают в пробирку с притертой пробкой. Срок хранения при температуре 4 °C не более 3 дней.

### 8. Выполнение измерений

После выхода прибора на рабочий режим отвинчивают крышку испарителя и быстро вводят в верхнюю часть хроматографической колонки концентрационную трубку с отобранный пробой. Испаритель прибора быстро закрывают крышкой, одновременно включают секундомер (время стабилизации нулевой линии 30 с) и анализируют в условиях, указанных в п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площадь пика метанола и по градуировочной характеристике определяют его массу в пробе.

## 9. Вычисление результатов измерения

Концентрацию метанола в атмосферном воздухе ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

$m$  – масса метанола в пробе, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

$V_0$  – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям,  $\text{дм}^3$ .

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

$V_t$  – объем пробы воздуха,  $\text{дм}^3$ ;

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

$t$  – температура воздуха в месте отбора пробы,  $^{\circ}\text{С}$ .

## 10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций метанола оформляют протоколом в виде:  $C, \text{ мг}/\text{м}^3 \pm 21\%$  или  $C \pm 0,21C, \text{ мг}/\text{м}^3$  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 метанола проводят на градуировочных растворах.

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

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

$n$  – 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:

## МУК 4.1.1046а—01

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

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  $\delta \leq 21\%$ , то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны Н. П. Зиновьевой, М. А. Евстигнеевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина РАМН, г. Москва).