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^3.

CH_3OH Мол. масса 32,04

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

Обладает раздражающим, наркотическим и кумулятивным действием.

ПДК$_{м.р.}$ метанола в атмосферном воздухе населенных мест 1,0 мг/м^3, ПДК$_{с.с.}$ – 0,5 мг/м^3, относится к 3 классу опасности.

gost.e-ecolog.ru

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 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 термодесорбцией 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 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Меры массы	ГОСТ 7328—82
Микрошприц МШ-10М	ГОСТ 8043—74
Химический стакан, вместимостью 50 $см^3$	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки вместимостью 1—5 $см^3$	ГОСТ 29169—91
Секундомер	ГОСТ 5073—72
Пробирки с пришлифованными пробками вместимостью 10 $см^3$	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 трубки 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 ± 5) °С, 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 (с = 50 мг/см^3) готовят весовым способом в дистиллированной воде. Срок хранения 10 суток.

Рабочий раствор метанола для градуировки (с = 10 мг/см^3). 20 см^3 исходного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения 5 суток.

Кислота хлористо-водородная 2 Н. В химический стакан вместимостью 50 см^3 отвешивают 36,5 г хлористо-водородной кислоты, которую затем переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, 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^3 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 $см^3$/мин при температуре 180 °С 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 ($мм^2$) 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 $см^3$. 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/$см^3$), $см^3$	0	0,25	1,25	2,5	5,0	7,5	12,5	20,0	25,0

Содержание метанола в 1 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 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в следующих условиях:

температура испарителя	160 °С;
температура термостата колонок	70 °С;
расход газа-носителя (азота)	35 см^3/мин;
расход водорода	30 см^3/мин;
расход воздуха	350 см^3/мин;
чувствительность шкалы электрометра	$50 \cdot 10^{-12}$ А;
скорость движения диаграммной ленты	60 мм/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 см^3 селективного раствора и концентрационную трубку аспирируют воздух со скоростью 0,1 дм^3/мин в течение 20 мин. После окончания отбора концы трубки фиксируют заглушками и помещают в пробирку с притертой пробкой. Срок хранения при температуре 4 °С 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 отобранной 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 (мг/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, дм^3.

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

V_t – объем пробы воздуха, дм^3;

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

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

10. Оформление результатов измерений

Результаты измерений концентраций метанола оформляют протоколом в виде: С, мг/м^3 ± 21 % или С ± 0,21С, мг/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:

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

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta \overline{C}_i = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t \text{, где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемых по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C}_i}{\overline{C}_i} \cdot 100, \%$$

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).

gost.e-ecolog.ru