УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации –
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
5 июня 2001 г.
МУК 4.1.1046—01
Дата введения: 1 октября 2001 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение орто-, мета- и параксилолов в воздухе

Методические указания

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику количественного химического анализа воздуха для определения в нем содержания орто-, мета- и пара-ксилолов в диапазоне концентраций 0,05—2,5 мг/м^3.

Физико-химические свойства веществ и их гигиенические нормативы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Формула	Мол. масса	Темп$_{кип}$, °С	Плотн. г/см^3	Растворимость		ПДК, мг/м^3	Класс опасности
					в воде	в орг. раств.		
о-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	144,4	0,8802	0,2	л.р.*	0,2	3
м-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	139,1	0,8642	0,2	л.р.	0,2	3
п-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,16	138,4	0,8611	0,2	л.р.	0,2	3
* **Примечание:** *л.р. – легко растворим*								

gost.e-ecolog.ru

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 23,4 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентраций изомеров ксилола выполняют методом газожидкостной хроматографии с фотоионизационным детектированием.

Нижний предел измерения в объеме пробы каждого изомера ксилола – 0,5 нг.

Определению не мешают другие ароматические углеводороды.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл 2000» с компьютером и программой обработки хроматограмм с модулем фотоионизационного детектора

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Термометр ТМ-8 с пределами измерения от – 35 °С до + 40 °С	ГОСТ 112—78Е
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Термометр ТЛ-31-А, пределы измерения 0—300 °С	ГОСТ 215-73Е
Колбы мерные 50 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Пипетки 2$см^3$	ГОСТ 29169-91
Микрошприц МШ-10М	ТУ 2.833.106
Шприц медицинский 10 $см^3$	ТУ 64—1—378—83
Пробирки П-4-10-14/23	ГОСТ 23932—79Е
Бюкс	ГОСТ 1770—74

3.2. Вспомогательные устройства

Хроматографическая колонка из стекла длиной 600 см и внутренним диаметром 3 мм

Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 10696—75
Баня водяная	ТУ 64—4—623—72
Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Чашка выпарительная со шпателем	ГОСТ 9147—80Е
Пипетки газовые объемом 500 $см^3$	ГОСТ 18954—78

3.3. Материалы

Азот сжатый	ГОСТ 9293—74
Стеклоткань	

3.4. Реактивы

Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Бензол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—779—76
Гексан, х. ч.	ТУ 6—09—3375—78
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
м-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—4565—77
о-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—915—76
п-Ксилол для хроматографии, х. ч.	ТУ 6—09—4609—78
Бентон 34 -модифицированная глина (диметилдиоктадецилбентонит аммония)	ТУ 6—09—3472—77
Динонилфталат (динониловый эфир фталевой кислоты)	ТУ 6—09—280—83
Масло силиконовое ДС-550 [фенил (25 %) метилсиликоновое масло]	ГОСТ 13032—72
Хромосорб W 80—100 меш (США)	ТУ 6—09—2589—77

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 хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

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, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, водой, ацетоном и гексаном, затем высушивают в токе воздуха.

Одновременно готовят фазу для заполнения колонки. Для этого в стеклянный бюкс с притертой пробкой помещают 0,61 г Бентон 34 и заливают его бензолом, оставляют в вытяжном шкафу для набухания на 12—15 часов. Затем в эту смесь добавляют 0,46 г ДС-550 и 0,15 г динонилфталата. Смесь тщательно перемешивают и переносят в фарфоровую выпарительную чашку с 14 г Хромосорба W. Растворитель испаряют на песчаной или водяной бане при температуре 90 °С при осторожном перемешивании шпателем до тех пор, пока насадка не станет сыпучей.

В приготовленную хроматографическую колонку вкладывают тампон из стеклоткани и с помощью водоструйного насоса при осторожном постукивании заполняют фазой. После заполнения второй конец колонки так же закрывают тампоном из стеклоткани. Подготовленную колонку подключают к испарителю хроматографа и кондиционируют в токе газа-носителя с расходом 20 $см^3$/мин при температуре термостата 100°С в течение 3—4 часов. После охлаждения колонки ее подсоединяют к детектору. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

7.2. Приготовление растворов

Исходные растворы изомеров ксилола для градуировки (с = 1 мг/см^3). В три отдельные колбы вместимостью 50 см^3 с притертыми пробками вносят по 20—25 см^3 гексана и добавляют по 50 мг: в 1 колбу – о-ксилола, во 2 колбу – м-ксилола, в 3 колбу – п-ксилола и взвешивают. Объем колб до метки доводят гексаном, тщательно перемешивают. Срок хранения – 5 дней.

Рабочий раствор смеси изомеров ксилола для градуировки (с = 0,1 мг/см^3). 1 см^3 каждого исходного раствора изомеров ксилола помещают в пробирку с притертой пробкой вместимостью 10 см^3, доводят объем до метки гексаном и перемешивают. Срок хранения – 3 дня.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах изомеров ксилола. Она выражает зависимость площади пиков на хроматограмме (мм^2) от массы ксилолов (мкг) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 7 растворов, готовят в пробирках емкостью 10 см^3 с притертыми пробками. Для этого в каждую пробирку помещают исходные растворы для градуировки в соответствии с табл. 2, доводят объем до метки гексаном. Растворы тщательно перемешивают. Готовят в день проведения измерений.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочных характеристик при определении о-, м- и п-ксилола

Номер раствора	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора (с=0,1 мг/см^3), см^3	0	0,5	0,25	0,1	0,025	0,05	0,01
Концентрация изомеров ксилола (о-,м-,п-), мг/см^3	0	0,005	0,0025	0,001	0,00025	0,0005	0,0001
Содержание изомеров ксилола (о-,м-,п-) в 5 мм^3, мкг	0	0,025	0,0125	0,005	0,00125	0,0025	0,0005

5 мм^3 каждого из градуировочных растворов вводят в испаритель хроматографа и анализируют в следующих условиях:

температура термостата колонок 90°С;

температура детектора 150°С;

температура испарителя	180°С;
расход газа-носителя (азота)	20 $см^3$/мин;
время удерживания: о-ксилола	25 мин;
м-ксилола	23 мин;
п-ксилола	20 мин.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков о-, м-, п-ксилола и по средним значениям из 5-ти измерений 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. Воздух со скоростью 0,2 $дм^3$/мин аспирируют в газовые пипетки, протягивая не менее 10-кратного объема пипетки. Концы пипетки заглушают стеклянными заглушками. Анализ проводят в день отбора проб.

8. Выполнение измерений

Газовые пипетки с пробой выдерживают при комнатной температуре в течение 30—40 мин для установления равновесного состояния. Затем через резиновые уплотнения заглушек отбирают медицинским шприцем 10 $см^3$ пробы, вводят в испаритель хроматографа и анализируют в условиях п. 7.3.

На хроматограмме рассчитывают площади пиков о-, м-, п-ксилолов и по градуировочной характеристике определяют их массу в пробе.

9. Вычисление результатов измерения

Концентрацию о-, м-, п-ксилола в атмосферном воздухе ($мг/м^3$) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

m – масса изомера ксилола, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V – объем пробы воздуха, взятой на анализ, приведенной к нормальным условиям, $дм^3$.

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

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 оформляют протоколом по форме:

Протокол №
количественного химического анализа
о-, м-, п-ксилолов в воздухе

1. Дата проведения анализа _____
2. Место отбора пробы _____
3. Название лаборатории _____
4. Юридический адрес организации _____

Результаты химического анализа

Шифр или № пробы	Определяемый компонент	Концентрация, $мг/м^3$	Погрешность измерения, %

Ответственный исполнитель:
Руководитель лаборатории:

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений концентраций определяемых веществ проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений концентрации в градуировочных растворах:

$$\overline{C}_{ni} = \frac{1}{n} \cdot (\sum_{i=1}^{n} C_{ni}), \text{ где}$$

n – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

Cni – результат измерения концентрации вещества компонента в i-ой пробе градуировочного раствора, $мг/см^3$.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации вещества в градуировочном растворе:

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

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

Рассчитывают погрешность определения концентраций о-, м-, п-ксилола:

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C_i}}{\overline{C}_{ni}} \cdot 100 \text{, \%}$$

Если $\delta \leq 23{,}4$ %, то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны Н. Н. Мавродиевой, Н. Н. Егоровой (Башкирский государственный медицинский университет, г. Уфа).

gost.e-ecolog.ru