

## 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<sup>3</sup>.

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

Таблица 1

| Вещество                                    | Формула          | Мол.<br>масса | Темп.-крит.,<br>°С | Плотн.<br>г/см <sup>3</sup> | Растворимость |                  | ПДК,<br>мг/м <sup>3</sup> | Класс<br>опас-<br>ности |
|---------------------------------------------|------------------|---------------|--------------------|-----------------------------|---------------|------------------|---------------------------|-------------------------|
|                                             |                  |               |                    |                             | в воде        | в орг.<br>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                       |
| * <b>Примечание:</b> л.р. – легко растворим |                  |               |                    |                             |               |                  |                           |                         |

## 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей  $\pm 23,4 \%$ , 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 к 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<sup>3</sup>

ГОСТ 1770—74

Пипетки 2см<sup>3</sup>

ГОСТ 29169-91

Микрошприц МШ-10М

ТУ 2.833.106

Шприц медицинский 10 см<sup>3</sup>

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 <sup>3</sup> | 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<br>(диметилдиоктадецилбентонит аммония) | ТУ 6—09—3472—77 |
| Дионилфталат (дионилловый<br>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  $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ , 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, 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  $90 ^\circ\text{C}$  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  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$  при температуре термостата  $100^\circ\text{C}$  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* ( $c = 1 \text{ мг/см}^3$ ). В три отдельные колбы вместимостью  $50 \text{ см}^3$  с притертыми пробками вносят по  $20\text{—}25 \text{ см}^3$  гексана и добавляют по  $50 \text{ мг}$ : 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* ( $c = 0,1 \text{ мг/см}^3$ ).  $1 \text{ см}^3$  каждого исходного раствора изомеров ксилола помещают в пробирку с притертой пробкой вместимостью  $10 \text{ см}^3$ , 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 ( $\text{мм}^2$ ) от массы ксилолов ( $\text{мкг}$ ) и строится по 5-ти сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из 7 растворов, готовят в пробирках емкостью  $10 \text{ см}^3$  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 ( $c=0,1 \text{ мг/см}^3$ ), $\text{см}^3$       | 0 | 0,5   | 0,25   | 0,1   | 0,025   | 0,05   | 0,01   |
| Концентрация изомеров ксилола (о-,м-,п-), $\text{мг/см}^3$               | 0 | 0,005 | 0,0025 | 0,001 | 0,00025 | 0,0005 | 0,0001 |
| Содержание изомеров ксилола (о-,м-,п-) в $5 \text{ мм}^3$ , $\text{мкг}$ | 0 | 0,025 | 0,0125 | 0,005 | 0,00125 | 0,0025 | 0,0005 |

$5 \text{ мм}^3$  каждого из градуировочных растворов вводят в испаритель хроматографа и анализируют в следующих условиях:

температура термостата колонок

$90^\circ\text{C}$ ;

температура детектора

$150^\circ\text{C}$ ;

|                              |                          |
|------------------------------|--------------------------|
| температура испарителя       | 180°C;                   |
| расход газа-носителя (азота) | 20 см <sup>3</sup> /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<sup>3</sup>/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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>) 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<sup>3</sup>.

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

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

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

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

## 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, $\text{мг/м}^3$ | 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:

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

$n$  – число измерений компонента в пробе градуировочного раствора;

$C_{ni}$  – результат измерения концентрации вещества компонента в  $i$ -ой пробе градуировочного раствора,  $\text{мг/см}^3$ .

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

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

Рассчитывают доверительный интервал:

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

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

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

$$\delta = \frac{\Delta \bar{C}_i}{\bar{C}_{ni}} \cdot 100, \%$$

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).