

УТВЕРЖДАЮ  
Главный государственный  
санитарный врач  
Российской Федерации –  
Первый заместитель  
Министра здравоохранения  
Российской Федерации  
Г. Г. Онищенко  
5 июня 2001 г.  
МУК 4.1.1044а—01  
Дата введения: 1 октября 2001 г.

#### 4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

### Газохроматографическое определение акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина 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:

- диметиламина, диметилформамида и этиламина в диапазоне концентраций 0,001—0,1 мг/м<sup>3</sup>;
- акрилонитрила и диэтиламина в диапазоне концентраций 0,01—1,0 мг/м<sup>3</sup>;
- ацетонитрила, пропиламина и триэтиламина в диапазоне концентраций 0,05—2,0 мг/м<sup>3</sup>.

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

#### 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина с погрешностью  $\pm 15\%$  при доверительной вероятности 0,95.

Физико-химические свойства и гигиенические нормативы соединений

Наименование соединения	Формула	Молекулярная масса	T <sub>пл.</sub> , °С	T <sub>кип.</sub> , °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Растворимость в г на 1 дм <sup>3</sup>			Гигиенический норматив, мг/м <sup>3</sup>			Класс опасности
						вода	этанол	прочие	ПДК <sub>м.р.</sub>	ПДК <sub>с.с.</sub>	ОБУВ	
Нафталин	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	80,3	218	1,17	0,03	95 <sup>19,5</sup>	л. р.эфир хлф, бзл	0,003	–	–	4
Фенантрен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,24	99,2	340	1,06	н. р.	20,0 <sup>14</sup>	р. эфир бзл, хлф	–	–	0,01	–
Антрацен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,24	216	342	1,25	н. р.	0,76 <sup>16</sup>	р. эфир хлф	–	–	0,01	–
Флуорантен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	110	251 (60)	–	н. р.	т.р.	р. эфир хлф, бзл	–	–	–	–
Пирен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	150	392	1,28	н. р.	14,0	л. р. эфир хлф	–	–	–	–
Хризен	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	254	448	–	т. р.	0,8	т. р. бзл р. хлф	–	–	–	–
л. р. – легко растворим, р. – растворим, т. р. – трудно растворим, н. р. – не растворим, бзл – бензол, хлр – хлороформ.												

## 2. Метод измерений

Измерение концентраций анализируемых соединений основано на газохроматографическом разделении на стеклянной колонке и детектировании азотно-фосфорным детектором (АФД) с предварительным концентрированием их из воздуха на твердый сорбент и последующей термодесорбцией.

Нижний предел обнаружения в анализируемом объеме пробы – 0,002 мкг.

Определению не мешают углеводороды, спирты, кислоты.

### 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 АФД	
Барометр анероид М-67	ТУ 2504—1797—75
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—80Е
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Лупа измерительная	ГОСТ 8309—75
Меры массы	ГОСТ 7328—82Е
Шприцы на 1, 10 мм <sup>3</sup> и 0,25 см <sup>3</sup> фирмы Hamilton (Швейцария)	
Посуда мерная стеклянная	ГОСТ 1770—74Е
Программно-аппаратный комплекс «ЭКОХРОМ» для регистрации и обсчета хроматограмм	ТУ 5Е2.148.003
Секундомер СДС пр-1-2-000	ГОСТ 5072—79
Термометр метеорологический ТМ-1	ГОСТ 112—78Е
Малогабаритный пробоотборник модели 222-3 фирмы Skc Inc. Eighty Four. Pa (США) или пробоотборник с аналогичными характеристиками	

*3.2. Вспомогательные устройства*

Дистиллятор	ТУ 61—1—721—79
Кольцо уплотняющее	
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696—75
Редуктор водородный	ТУ 26—05—463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26—05—235—70
Сорбционная трубка из термостойкого стекла длиной 80—82 мм внутренним диаметром 4 мм с узким отверстием (1—1,5 мм) у одного конца и толщиной стенки 1 мм	
Хроматографические стеклянные колонки с внутренним диаметром 4 мм длиной 1 или 3 м	
Холодильник со льдом	
Четырехходовой кран, соединенный с дополнительной съемной крышкой испарителя	
Эксикатор	
Трубчатая электропечь	

*3.3. Материалы*

Азот сжатый, ос. ч.	ГОСТ 9293—74
Водород сжатый	ГОСТ 3022—89
Воздух сжатый	ГОСТ 1188—73
Стекловолокно обезжиренное	
Стекловолокно заглушки	
Хлопчатобумажные перчатки	ГОСТ 5007—87

*3.4. Реактивы*

Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Ацетонитрил, ОП-3, ос. ч.	ТУ—6—09—14—2167—84
Диметиламин, ч.	ТУ—6—09—11—2024—87
Диметилформамид, ч.	ГОСТ 20289—74
Диэтиламин, ч.	ТУ 6—09—68—79
Насадка для заполнения колонки: 28 % АТ 223 + 4 % КОН на	

Gas Chrom R (80/100 меш) фирмы  
Alltech Associates (США)

Полимерные сорбенты Chromosorb  
103, 106 (60/80 меш) фирмы  
Alltech Associates (США)

Силикагель-индикатор

ГОСТ 8984—75

Триэтиламин, ч.

ТУ 6—09 1496—77

Уголь активированный АГ-3

ГОСТ 20464—75

Этанол, х. ч.

ГОСТ 10749.15—80

Этиламин, ч.

ГОСТ 19234—93

Акрилонитрил, пропиламин фирмы  
Fluka Chemie AG (Швейцария)

#### 4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТом 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации приборов, используемых в настоящей методике.

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

4.3. При съеме разогретой крышки испарителя на руки надевают хлопчатобумажные перчатки.

#### 5. Требования к квалификации операторов

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:

- 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 %;
- 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 хроматографических колонок и сорбционных трубок, подготовка газовой линии, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

### 7.1. Приготовление растворов

*Исходный раствор № 1 диметиламина, диметилформамида и этиламина для градуировки ( $c = 10 \text{ мг/см}^3$ ). 250 мг каждого соединения вносят в колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$  доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.*

*Исходный раствор № 2 акрилонитрила и диэтиламина для градуировки ( $c = 10 \text{ мг/см}^3$ ). 250 мг каждого соединения вносят в колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$ , доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.*

*Исходный раствор № 3 ацетонитрила, пропиламина и триэтиламина для градуировки ( $c = 10 \text{ мг/см}^3$ ). 250 мг каждого соединения вносят в колбу вместимостью  $25 \text{ см}^3$ , доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.*

*Рабочий раствор № 1 диметиламина, диметилформамида и этиламина для градуировки ( $c = 0,1 \text{ мг/см}^3$ ).  $1 \text{ см}^3$  исходного раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят до метки этанолом и тщательно перемешивают. Срок хранения – 1 неделя.*

### 7.2. Подготовка хроматографической колонки и сорбционной трубки

Хроматографические колонки и сорбционные трубки перед заполнением насадками промывают горячей дистиллированной водой,  $10 \text{ см}^3$  ацетона, высушивают в токе инертного газа.

Для разделения компонентов используют одну из двух рекомендуемых колонок:

- колонку № 1 длиной 1 м, заполненную сорбентом Chromosorb 103;
- колонку № 2 длиной 3 м, заполненную сорбентом Gas Chrom R с жидкой фазой AT 223.

Заполнение колонок проводят под вакуумом. Концы колонки закрывают стекловолокном и, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$  при температуре  $160^\circ \text{C}$  в течение 18—24 ч. После охлаждения колонку подключают к детектору,

записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

Сорбционную трубку заполняют сорбентом Chromosorb 106 или 103, прогретым предварительно в течение 2—3 часов при 250 °С. Сорбент фиксируют в трубке с двух сторон стекловолокном. Кондиционируют в токе газа-носителя (азота) с расходом 10 см<sup>3</sup>/мин при температуре 250 °С в трубчатой электропечи в течение 24 часов; затем трубку выводят из зоны нагрева и, не прерывая потока газа-носителя, охлаждают до комнатной температуры. Трубки с заглушенными концами хранят в течение 2 недель в промытом и просушенном эксикаторе, на дно которого насыпан слой сухого силикагеля и мешочки с активированным углем.

### *7.3. Подготовка газовой линии к анализу*

В схему газовой линии прибора подключают четырехходовой кран, один конец которого соединен с линией газа-носителя, второй – с верхом корпуса испарителя, третий – заглушен, четвертый выход соединяют с дополнительной съемной крышкой испарителя.

В дополнительной крышке испарителя устанавливают уплотняющее кольцо, герметизирующее сорбционную трубку во внутреннем объеме испарителя.

В первом положении крана газ-носитель поступает в испаритель через верх его корпуса и далее в хроматографическую колонку, во втором положении – через дополнительную крышку, сорбционную трубку и также в хроматографическую колонку.

В среднем положении крана поток газа-носителя прерывается и не поступает в испаритель и колонку.

### *7.4. Установление градуировочной характеристики*

Градуировочные характеристики устанавливают на градуировочных растворах акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина (эффективность сорбции на сорбенте более 95 %) методом абсолютной градуировки. Они выражают зависимость площади пика соответствующего вещества на хроматограмме (мм<sup>2</sup> – при ручном расчете или мВ с – при автоматическом обсчете с использованием программно-аппаратного комплекса) от содержания (мкг) по 6-ти сериям растворов для градуировки. Каждая серия состоит из 6 растворов.

Градуировочные растворы диметиламина, диметилформамида и этиламина готовят в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Для этого в каждую колбу вносят рабочий раствор № 1 для градуировки в соответствии с табл. 2, доводят объем этанолом до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы акрилонитрила и диэтиламина готовят в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор № 2 для градуировки в соответствии с табл. 3, доводят объем этанолом до метки и тщательно перемешивают.

Градуировочные растворы ацетонитрила, пропиламина и триэтиламина готовят в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Для этого в каждую колбу вносят исходный раствор № 3 для градуировки в соответствии с табл. 4, доводят объем этанолом до метки и тщательно перемешивают. Срок хранения всех градуировочных растворов – 1 неделя.

На сорбент через узкое отверстие в сорбционной трубке на глубину 5—8 мм вводят 1 мм<sup>3</sup> одного из градуировочных растворов. Затем вставляют трубку (широким концом) в уплотняющее кольцо съемной крышки испарителя, соединенной с четырехходовым краном; прерывают поток газа-носителя этим краном. Отвернув крышку на испарителе, быстро вводят в него трубку, закрывают испаритель дополнительной крышкой и одновременно включают секундомер. Через 10 с поворачивают кран-переключатель и газ-носитель, проходя через крышку испарителя, выталкивает смесь из трубки в хроматографическую колонку. Определение соединений проводят на одной из рекомендуемых колонок в следующих условиях:

температура термостата колонки № 1 программируется от 70 °С (8 мин изотерма) до 140 °С (20 мин изотерма) со скоростью 5 град/мин;

температура термостата колонки № 2 программируется от 90 °С (8 мин изотерма) до 140 °С (20 мин изотерма) со скоростью 5 град/мин;

температура испарителя

210 °С;

температура детектора

210 °С;

расход газа-носителя (азота)

20 см<sup>3</sup>/мин.



Таблица 2

**Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций диметиламина, диметилформамида и этиламина**

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем рабочего раствора № 1 ( $c = 0,1 \text{ мг/см}^3$ ), $\text{см}^3$	0	2,0	5,0	10,0	60,0	100,0
Содержание вещества, $\text{мкг в } 1\text{мм}^3$	0	0,002	0,005	0,01	0,06	0,1

Таблица 3

**Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций акрилонитрила и диэтиламина**

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора № 2 ( $c = 10 \text{ мг/см}^3$ ), $\text{см}^3$	0	0,1	0,4	1,0	6,0	10,0
Содержание вещества, $\text{мкг в } 1\text{мм}^3$	0	0,01	0,04	0,1	0,6	1,0

Таблица 4

**Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций ацетонитрила, пропиламина и триэтиламина**

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем исходного раствора № 3 ( $c = 10 \text{ мг/см}^3$ ), $\text{см}^3$	0	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0
Содержание вещества, $\text{мкг в } 1\text{мм}^3$	0	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0

Шкала измерителя тока усилителя детектора –  $2 \times 10^{10} \text{ А}$ ;

скорость движения диаграммной ленты – 240 мм/ч;

время удерживания компонентов на колонке № 1:

- диметиламин – 6 мин 48 с, этиламин – 9 мин 04 с, пропиламин – 12 мин 55 с, ацетонитрил – 13 мин 28 с, акрилонитрил – 15 мин 10 с, диэтиламин – 16 мин 34 с, триэтиламин – 21 мин 32 с, диметилформамид – 27 мин 02 с;

время удерживания компонентов на колонке № 2:

- диметиламин – 3 мин 37 с, этиламин – 4 мин 09 с, пропиламин – 5 мин 25 с, ацетонитрил – 9 мин 54 с, диэтиламин – 10 мин 01 с,

акрилонитрил – 11 мин 09 с, триэтиламин – 14 мин 55 с, диметилформамид – 34 мин 21 с.

На полученных хроматограммах рассчитывают площади пиков компонентов и по средним результатам из 5-ти измерений строят градуировочные характеристики. Градуировку проводят 1 раз в месяц и при смене реактивов.

### 7.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят согласно ГОСТу 17.2.3.01—86. Каждая проба воздуха одновременно отбирается на 2 трубки. Воздух со скоростью 0,2 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют в течение 10 мин через узкое отверстие сорбционной трубки, предварительно охлажденной в холодильнике до 0 °С. После окончания отбора пробы концы трубок герметизируют заглушками и помещают в чистые пробирки с притертыми пробками. Срок хранения отобранных проб – не более 3 суток.

## 8. Выполнение измерений

При выходе прибора на режим вставляют сорбционную трубку с отобранной пробой в уплотняющее кольцо съемной крышки испарителя и анализируют согласно п. 7.4.

На хроматограмме рассчитывают площадь каждого пика и по градуировочному графику определяют массу вещества в пробе.

Для получения результатов измерения содержания веществ проводят анализ двух параллельных проб воздуха (двух трубок).

## 9. Обработка результатов измерений

Концентрацию каждого вещества в атмосферном воздухе (мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0}, \text{ где}$$

$m$  – содержание вещества в пробе, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

$V_0$  – объем пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям, дм<sup>3</sup>;

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

- $Vt$  – объем пробы воздуха при температуре отбора,  $\text{дм}^3$ ;  
 $P$  – атмосферное давление в месте отбора проб, мм рт. ст.;  
 $t$  – температура воздуха в месте отбора проб,  $^{\circ}\text{C}$ .

### 10. Оформление результатов измерения

Средние значения результатов измерений анализируемых соединений в воздухе оформляют протоколом по форме:

#### Протокол №

количественного химического анализа акрилонитрила, ацетонитрила, диметиламина, диметилформамида, диэтиламина, пропиламина, триэтиламина и этиламина 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, $\text{мг}/\text{м}^3$	Погрешность измерения, % $\text{мг}/\text{м}^3$

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 содержания вещества компонента в  $i$ -ой пробе градуировочного раствора,  $\text{мкг}$ .

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения содержания 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 содержания:

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

Если  $\delta \leq 15\%$ , то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Методические указания разработаны А. Г. Малышевой (НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН, г. Москва) и Е. Е. Сотниковым (Всероссийский центр медицины катастроф «Защита», г. Москва).