МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР
ГЛАВНОЕ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ

(приложение № 2 к списку ПДК № 2616—82
от 27 августа 1982 г.)

Москва, 1983 г.

gost.e-ecolog.ru

Утверждаю

Зам. Главного Государственного
санитарного врача СССР

В.Е.Ковшило

"18" апреля 1983 г.

№ 2690-83

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЁННЫХ МЕСТ

(приложение 2 к списку ПДК № 2616-82 от 27 августа 1982 г.)

Подготовлено к изданию сотрудниками Ордена Трудового Красного знамени научно-исследовательского института общей и коммунальной гигиены им.А.Н.Сысина АМН СССР к.б.н.Н.И.Казниной, к.б.н.И.А.Пинигиной, к.м.н.Л.А.Тепикиной, сотрудниками отдела коммунальной гигиены и гигиенических аспектов охраны окружающей среды Главного санитарно-эпидемиологического управления Минздрава СССР М.Ф.Глазковой, А.И.Ампилоговым.

АКРИЛОНИТРИЛ**

$CH_2=CH-C\equiv N$

	Мол.масса
акрилонитрил	53,06

Акрилонитрил (цианистый винил) - бесцветная жидкость, хорошо растворимая в органических растворителях и 7,3% в воде при 20°С. Температура кипения 77,3°С. Действует на организм подобно неорганическим цианидам, хорошо всасывается через кожу.

ПДК акрилонитрила в атмосферном воздухе - 0,03 мг/м^3

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на концентрировании акрилонитрила из воздуха на твердый сорбент и газохроматографическом анализе на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Минимально определяемое количество акрилонитрила составляет 0,0025 мкг при работе на шкале измерения прибора I0 $I0^{-12}$А.

Определению не мешают стирол, альфаметилстирол, этилакрилат, хлоропрен, четыреххлористый углерод.

Диапазон измеряемых концентраций 0,025 - I,5 мг/м^3 при анализе 200 мл воздуха.

2. Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и краном-дозатором.

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм.

Концентрирующая колонка. У-образная трубка из молибденового стекла с внутренним диаметром 2 мм и расширением у основания или прямая трубка из латуни с хромированным покрытием длиной 70 мм, внутренним диаметром 5 мм.

Шприцы медицинские емкостью 5 мл МРТУ 64-528-67 и 200 мл МРТУ 64-2-55-70.

Дозирующее устройство диффузионно-динамического типа.

Электрическая печь трубчатая для обогрева концентрирующих колонок.

** Н.И.Казнина, Н.П.Зиновьева, НИИ общей и коммунальной гигиены им.А.Н.Сысина АМН СССР, Москва

Секундомер
Лупа измерительная

3. Реактивы и растворы

Акрилонитрил, перегнанный при 77,3°С
Апиезон $\mathcal{L}$, (жидкая фаза)
Хроматон N-AW с зернением 0,160-0,200 мм (твердый носитель)
Азот, водород, воздух газообразные в баллонах с редукторами

Насадка для заполнения хроматографической и концентрирующей колонок. Состоит из апиезона $\mathcal{L}$, нанесенным в количестве 15% на хроматон N-AW с зернением 0,160-0,200 мм.

При отсутствии готовой насадки ее готовят следующим образом: взвешенное количество жидкой фазы добавляют к взвешенному твердому носителю, находящемуся в фарфоровой чашке, и растворяют в растворителе. Количество растворителя должно быть таким, чтобы он покрывал полностью твердый носитель. Растворитель испаряется самопроизвольно на воздухе до полного исчезновения запаха. Смесь во время сушки осторожно перемешивают встряхиванием чашки. Перемешивание каким-либо другим образом не рекомендуется, т.к. это может привести к разрушению частиц твердого носителя.

Готовую насадку засыпают в хроматографическую и концентрирующую колонки. Перед заполнением колонки промывают СМС, водой, ацетоном, эфиром , сушат и продувают в токе азота. С одного конца колонку закрывают стеклянной ватой слоем I см. К другому концу подсоединяют воронку и заполняют приготовленным сорбентом, используя водоструйный насос или постукивая по ней палочкой до тех пор, пока в нее не перестанет входить сорбент. Затем необходимо несколько раз постучать слегка о твердую поверхность для более полного заполнения сорбентом, после чего открытый конец также закрывают стеклянной ватой.

Колонку крепят в термостате прибора, не подключая к детектору, и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре 200°С в течение 48 часов. Затем подключают к детектору и записывают нулевую линию. При отсутствии мешающих влияний колонка готова к работе.

Концентрирующую колонку кондиционируют в положении крана-дозатора "анализ" и отключенном детекторе при температуре 150°С. Охлаждающая смесь, лед с солью, помещенные в сосуд Дьюара.

4. Калибровочный график

Калибровку прибора осуществляют методом абсолютной калибровки. Стандартные паровоздушные смеси "акрилонитрил-воздух" готовят с использованием диффузионного дозатора, создавая смеси с содержанием 0,005-0,01-0,05-0,08-0,1 мкг в 200 мл, и вводят через концентрирующую колонку в прибор в токе газа-носителя. Анализируют в условиях анализа пробы (абз.6).

На полученной хроматограмме определяют площади пиков акрилонитрила путем умножения высоты пика на ширину, измеренную на середине пика. По полученным средним данным из 5-ти измерений строят калибровочный график в координатах "концентрация-площадь пика".

5. Отбор проб

Для определения разовой концентрации пробы воздуха отбирают в шприцы емкостью 200 мл путем 10-кратного воздухообмена в течение 10 минут.

Поршень шприца не следует смазывать смазкой. После отбора пробы на шприц надевают иглу, отверстие которой закрывают резиновой пробкой и доставляют для анализа.

6. Ход анализа

Хроматограф включают в соответствии с рабочей инструкцией и устанавливают на рабочем режиме:

температура термостата колонок	- 100°С
температура испарителя	- 150°С
расход газа-носителя (азота)	- 50 мл/мин
расход водорода	- 50 мл/мин
расход воздуха	- 500 мл/мин
скорость движения диаграммной ленты	- 60 мм/ч
время удерживания акрилонитрила	- 37-38 сек.

Концентрирующую колонку помещают в термостатирующее устройство (электропечь или глицериновая баня), нагретое до 150°С и кондиционируют с подачей газа-носителя со скоростью 50 мл/мин в течение 1,5 часов. Затем записывают "контрольную" хроматограм-

му с подключенной концентрирующей колонкой. Перед концентрированием колонку помещают в охлажденную смесь (лед с солью) на 5 минут и вводят шприцом пробу воздуха. Переключатель крана-дозатора в это время находится в положении "отбор проб". Затем колонку помещают в термостатирующее устройство, предварительно нагретое до 150°С, и по истечении 2-х минут кран-дозатор переключают в положение "анализ". Проба из концентрирующей колонки потоком газа-носителя переносится в хроматографическую колонку для разделения.

На полученной хроматограмме определяют площади пиков акрилонитрила и по калибровочному графику определяют количество анализируемого вещества.

7. Расчет анализа

Концентрацию акрилонитрила в воздухе определяют по формуле:

$$C = \frac{a}{y} \quad мг/м^3,$$

где а - количество вещества, найденное в анализируемом объеме, мкг

у - объем анализируемого воздуха, л

БРОМ, ЙОД**

Вещество	Формула	Мол. масса	Уд.вес, г/см3	Т пл., °С	Т кип., °С	Давление насыщенного пара	Растворимость в 100г:р-лях воды:	Прочие свойства
Бром	Br_2	159,81	$3,102^{25}$	-7,25	59,2	173^{20}	3,41 эт, эф, хл., сероуглерод	жидкость красно-бурого цвета
Йод	J_2	253,81	$4,94^{20}$	113,6	185,5	$0,31^{25}$	$0,28^{20}$ эт, эф, сероуглерод, глицерин, 4-х хлористый углерод	фиолетово-черные кристаллы с металлическим блеском

I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на улавливании брома и йода из воздуха раствором едкого калия, которые затем переводят в бромат и йодат с использованием гипохлорита калия. Йодат и бромат определяют полярографическим способом, основанным на регистрации полярографических волн, отвечающих переходу шести электронов при восстановлении йодатов до йодидов, а броматов - до бромидов, при потенциалах полуволн, $E_{I/2}$ для йодатов, равному минус I,2в и для броматов- I,7в (в переменно-токовом режиме и скорости развертки напряжения -5мв/с в периоде капания 3 сек.).

Минимально определяемое количество йода и брома 0,04мкг/мл раствора.

Диапазон измеряемых концентраций 0,01- 0,46 мг/м³

** Пермский медицинский институт

Определению мешают катионы, образующие с йодидами и бромидами нерастворимые соединения. Не мешают - хлориды, гипохлориты, хлориты, перхлораты, кислород.

2. Аппаратура

Полярограф-ПТ-I
Электроаспиратов с ротаметрами
Поглотительные приборы с пористой пластинкой
Водяная баня

3. Реактивы и растворы

Едкое кали, х.ч., I М раствор
Гипохлорит калия, I М раствор (или раствор, полученный путем насыщения 2 М раствора едкого калия газообразным хлором).
Сульфит натрия, х.ч.. Насыщенный раствор, употребляется свежеприготовленный.
Йодид калия, х.ч.

Стандартный раствор йодида калия, содержащий 0,I мг/мл йодиона. Готовят растворением 0,0654 г йодида калия в дистиллированной воде, в мерной колбе емкостью 500 мл.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 0,002 мг йодиона в I мл готовят разбавлением 20 мл стандартного раствора йодида калия дистиллированной водой в мерной колбе емкостью I л.

Бромид калия, х.ч.

Стандартный раствор бромида калия с содержанием 0,I мг/л бром-иона готовят растворением 0,0774 г бромида калия в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 500 мл.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 0,002 мг/мл бромиона готовят разбавлением 20 мл стандартного раствора в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью I л.

Азот газообразный высокой чистоты в баллоне с редуктором.

4.Отбор проб.

Для определения максимальной разовой концентрации воздух протягивают через 2 последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащие по 5 мл IМ раствора едкого калия, со скоростью 2 л/мин в течение 30 мин.

5. Ход анализа

Содержимое поглотительных приборов переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане. К остатку добавляют 5 мл 1М раствора гипохлорита калия, содержимое чашки перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 5 мин. Для разрушения гипохлорита калия добавляют 1,5 мл свеже-приготовленного насыщенного раствора сульфита натрия. Пробу переносят в мерную посуду, доводят объем до 15 мл дистиллированной водой и перемешивают. Через 5 мин пробу продувают азотом и полярографируют. Количественную оценку исследуемых веществ в пробе проводят с помощью градуировочного графика.

6. Градуировочный график

Для построения градуировочных графиков готовят шкалы стандартов согласно таблице.

Таблица

Шкала стандартов для определения йода и брома

№ Стандартов	: 1	: 2	: 3	: 4	: 5	: 6
Рабочий стандартный раствор, мл	0	0,5	1,0	2,0	3,0	3,5
Едкий калий, 1 М раствор, мл	по 5,0 мл в каждый стандарт					
Калий гипохлорит, 1 М раствор, мл	по 5,0 мл в каждый стандарт					
Натрий сульфит, насыщенный раствор, мл	по 1,5 мл в каждый стандарт					
Дистиллированная вода, мл	3,5	3,0	2,5	1,5	0,5	0,0
Содержание йод-иона или бром-иона, мкг/мл	0,0	0,067	0,133	0,267	0,4	0,467

Стандартные растворы обрабатывают аналогично пробам. По полученным средним данным строят график в координатах "высота пика, мм – концентрация йода или брома, мкг/мл".

7. Расчет анализа

Концентрации йода и брома в воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_0\, b}{V},$$

где C_0 – концентрация йода или брома в растворе пробы, мкг/мл

b – объем пробы, взятой для анализа, мл

V – объем анализируемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л

БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ **

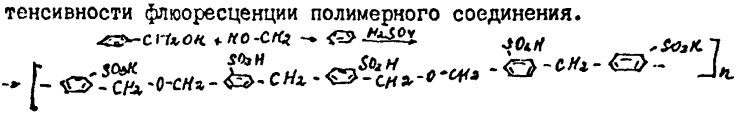
$C_6H_5CH_2OH$ Мол.масса 108,13

Жидкость, температура кипения 205,2°С, хорошо растворима в хлороформе, этаноле, эфире. На воздухе окисляется.

Бензиловый спирт обладает наркотическим действием.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на образовании полимерного соединения при взаимодействии бензилового спирта с серной кислотой в присутствии хлороформа. Количественное определение проводят по интенсивности флюоресценции полимерного соединения.



Минимально определяемое количество – 5 мкг в анализируемом объеме пробы.

Определению не мешают продукты окисления бензилового спирта бутиловый, этиловый спирты, бензол, толуол, ацетон, фенол, окислы азота, окись углерода, аммиак, сернистый газ.

Диапазон измеряемых концентраций 0,05 – 0,5 мг/м^3.

2. Принцип метода

Прибор для флюоресцентного анализа витаминов в растворах со светофильтром УФС-6, мод.833

Флюориметр типа ФБ-I

Поглотительные приборы Рыхтера, мод.2

Делительные воронки емкостью 10 мл для разделения реакционной смеси

Делительные воронки емкостью 25 мл

Стаканы химические емкостью 25 мл

Шприцы медицинские типа "Рекорд" емкостью 2 мл со стеклянным поршнем

Фильтр стеклянный (пористая пластинка)

Вся посуда перед употреблением обрабатывается хлороформом

** Зенина Л.А. , Ивановская областная санэпидстанция

3. Реактивы и растворы

Спирт бензиловый, ч.д.а., ГОСТ 8751-72
Кислота серная, уд.вес 1,84, ГОСТ 4204-66
Хлороформ, х.ч.,ГОСТ 3160-51
Натрий сернокислый безводный, х.ч.,ГОСТ 4166-66
Основной стандартный раствор с содержанием 1 мг/мл бензилового спирта в воде

Рабочий стандартный раствор с содержанием 50 мкг/мл бензилового спирта в воде готовят перед употреблением из основного раствора

4. Отбор проб

Воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют в течение 20 минут через поглотительный прибор, заполненный 6 мл воды

5. Ход анализа

Содержимое поглотительного прибоа переносят в колбочку с притертой пробкой и приливают 2 мл хлороформа. Смесь энергично встряхивают в течение 3 минут и оставляют для полного расслаивания. Хлороформенный слой отделяют количественно либо с помощью медицинского шприца с длинной иглой, либо с помощью делительной воронки. Экстракцию повторяют дважды по 2 мл хлороформа. Хлороформенные вытяжки объединяют и фильтруют через пористый фильтр с сернокислым безводным натрием в стаканчик. Хлороформ выпаривают при нагревании не свыше 50°С до объема 0-5-0,6 мл (не досуха !). К охлажденному остатку приливают 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь слегка перемешивают и оставляют в покое не более 2-х минут для образования полимерного соединения. Затем к раствору приливают 1,5 мл хлороформа и сразу же осторожно переливают реакционную смесь в делительную воронку. Нижний кислотный слой сливают в тот же стаканчик, а хлороформенный слой через верх воронки переносят в пробирку с притертой пробкой. К кислотному слою добавляют еще 2 мл хлороформа, смесь слегка перемешивают, кислотный слой сливают в стаканчик, а хлороформенный переносят в ту же пробирку. Операцию еще раз повторяют с 1 мл хлороформа. Хлороформенные вытяжки объединяют в одной пробирке и объем доводят до 5 мл хлороформом. Извлечение полимерного соединения прекращают, если последний хлороформенный экстракт не

флюоресцирует при облучении ультрафиолетом. При наличии флюоресценции извлечение повторяют. Общий объем хлороформенного экстракта учитывается при вычислении концентрации бензилового спирта в воздухе. Интенсивность флюоресценции измеряют на флюориметре в условиях анализа стандартов при построении калибровочного графика. Количество бензилового спирта определяют по калибровочному графику.

6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с таблицей. Стандартный раствор наливают в колбочки с притертой пробкой и доливают объем до 6 мл водой. Затем к смеси приливают по 2 мл хлороформа и стандарты обрабатывают аналогично пробам (п.5). Интенсивность флюоресценции замеряют на флюориметре с первичным светофильтром УФС-3 и вторичным ЗС-8 при установленной величине диафрагмы. В качестве контроля используют холостую пробу, приготовленную в условиях анализа проб. По полученным средним данным из 5-ти определений строят калибровочный график в координатах "концентрация - число делений миллиамперметра".

Таблица

Шкала стандартов для определения бензилового спирта

Растворы	№ стандарта						
	0	I	2	3	4	5	6
Рабочий стандартный раствор бензилового спирта, мл	0	0,I	0,2	0,4	0,6	0,8	I,0
Вода, мл	доливают в каждый стандарт до 6 мл						
Содержание бензилового спирта, мкг	0	5,0	I0,0	20,0	30,0	40,0	50,0

7. Расчет анализа

Концентрацию бензилового спирта (С мг/м^3) в атмосферном воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{а \quad в}{у} \text{ мг/м}^3,$$

где а - концентрация бензилового спирта, найденная по калибровочному графику, мкг/мл

в - объем анализируемой пробы, мл

у - объем анализируемого воздуха, л

П-ДИБРОМБЕНЗОЛ, О-БРОМАНИЗОЛ, О-БРОМФЕНОЛ, М-НИТРОБЕНЗОЛ**

Вещества	Формула	Мол. масса	Т пл., °С	Т кип., °С	$d\frac{20}{4}$
п-дибромбензол	$C_6H_4Br_2$	235,9	86,9	219,0	2,261
о-броманизол	$CH_3OC_6H_4Br$	187,0	- 12,0	220,0	1,514
о-бромфенол	C_6H_4BrOH	173,0	- 5,6	195,0	1,619
м-нитробром-бензол	$C_6H_4BrNO_2$	202,0	52,5	257,0	1,704

В воде анализируемые вещества не растворимы и хорошо растворяются в органических растворителях. Агрегатное состояние в воздухе - пары.

1. Принцип и характеристика метода

Метод основан на концентрировании веществ из воздуха с последующим газохроматографическим анализом при использовании пламенно-ионизационного детектора.

Минимально определяемая величина - 0,01 мкг/л

Диапазоны определяемых концентраций - 0,01-0,16 мг/м^3

Определению не мешают: 2,4,6-трибромфенол, изобутил бромистый, изопропил бромистый, изоаллил бромистый, бромэтилен, бромтолуолы, бромбензол, п-бромфенол.

2. Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 1 м и диаметром 4 мм.

Концентрационные У-образные трубки объемом 10 мл.

Сосуд Дьюара на 2 л.

Электрическая печь для нагревания концентрационных трубок.

Микрошприцы емкостью 1 и 10 мкл.

Медицинские шприцы на 1, 2, 5 и 10 мл с силиконовой прокладкой

Секундомер.

** В.Ф.Трушков, Пермский медицинский институт

Диффузионно-динамические дозаторы (см.раздел "Приготовление калибровочных смесей").

Набор сит "Физприбор".

Газовые пипетки объемом 0,5 - 1 л.

3. Реактивы, растворы и материалы

Инертный носитель для хроматографической колонки Rysorb (фракция 0,2 - 0,3 мм)

1,2,3-трис(бета-циан-этокси)пропан - неподвижная фаза для хроматографической колонки.

Ацетон, ГОСТ 2603-63

Диатомовый кирпич марки ИНЗ-600 (фракция 0,25 - 0,5 мм)- инертный носитель для концентрационных трубок.

Полифенилметилсилоксановая жидкость (ПФМС-4) - неподвижная фаза для концентрационных трубок.

Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265-52.

Соляная кислота, ГОСТ 3118-67.

Натр едкий, ГОСТ 4328-48.

Натрий хлористый, х.ч., насыщенный раствор.

Анализируемые соединения с чистотой от 97,0 до 99,95%.

Лед.

Сжатые газы высокой чистоты: гелий, водород, воздух.

4. Подготовка хроматографической и концентрационной колонок

а) подготовка хроматографической колонки: 1,2,3-трис(бета-циан-этокси) пропан в количестве 10% от веса инертного носителя растворяется в ацетоне и полученным раствором заливают носитель. После осторожного, но тщательного перемешивания ацетон полностью испаряют при температуре 80-100°С. Полученную насадку сушат в течение 2-х часов при температуре 120°С в сушильном шкафу.

Хроматографическую колонку моют хромовой смесью, водой, спиртом, бензолом, сушат и продувают сухим воздухом. Затем через воронку колонку заполняют готовой насадкой при легком постукивании. Закрывают колонку с обеих сторон стекловатой и стабилизируют (не присоединяя к детектору) в термостате при температуре 200°С в течение 18 часов в токе газа-носителя. Затем колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме.

б) подготовка концентрационных колонок: диатомовый кирпич просеивают и отбирают для работы фракции 0,25 - 0,50 мм, отмывают от пыли дистиллированной водой, затем обрабатывают раствором соляной кислоты (I:I) до исчезновения ее окрашивания, кислоту нейтрализуют, снова промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора, сушат в сушильном шкафу при I20°С, прокаливают в муфельной печи при 900°С в течение 3-х часов.

В перегнанном и обезвоженном диэтиловом эфире растворяют полифенилметилсилоксановую жидкость, взятую в количестве 25% от веса носителя. Раствором заливают носитель и осторожно перемешивают до полного испарения эфира при комнатной температуре. Насадку подсушивают на песчаной бане при температуре 80-I00°С и заполняют ею концентрационные трубки. Заполненные трубки кондиционируют при 200°С в течение 2-х часов в потоке гелия и закрывают заглушками.

5. Отбор проб воздуха

Исследуемый воздух протягивают через газовые пипетки объемом 0,5 - I,0 л со скоростью 0,5 л/мин в течение I0-20 мин.,т.е. I0-кратный объем (5 - I0 л).

6. Ход анализа

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией, приложенной к прибору и выводят на следующий режим:

Температура термостата колонки - I80°С
Температура испарителя - 205°С
Расход газа-носителя (гелия) - 5,6 л/час
Расход водорода - 6,4 л/час
Расход воздуха -22,5 л/час
Скорость движения диаграммной ленты - 600 мм/час

В указанном режиме работы прибора время удерживания для изучаемых веществ составляет:

п-дибромбензол - I мин 09 сек
о-броманизол - I мин 57 сек
о-бромфенол - 2 мин 49 сек
м-нитробромбензол - 4 мин 3I сек

Из газовой пипетки исследуемый воздух вытесняют насыщенным раствором поваренной соли в концентрационную трубку, присоединенную к дозирующему устройству хроматографа, и помещенную в сосуд

Дьюара с охлажденной смесью (поваренная соль - лед, температура -I;-5°С). Скорость вытеснения воздуха раствором - 50 мл/мин. В хроматограф проба из концентрационной трубки вводится лишь после ее нагревания при температуре I80°С в течение 3-х минут. Продолжительность анализа - 6 минут.

Перед каждым использованием концентрационной колонки делают "холостой" опыт и записывают нулевую линию, данные которой, если нужно, учитывают при расчете анализа.

Содержание вещества в пробе определяют по калибровочному графику.

7. Построение калибровочного графика

а) для построения калибровочного графика с целью определения о-бромфенола и о-броманизола готовят с помощью дозатора паро-газовые смеси, как описано в разделе "Приготовление калибровочных смесей", для каждого из исследуемых соединений с концентрацией на выходе из дозатора от 0,0I до 0,5 мг/м^3. Пробы воздуха на выходе из дозатора отбирают в газовые пипетки. Концентрирование изучаемых веществ из газовых пипеток в концентрационные трубки производят таким же образом, как при анализе проб. Сконцентрированные образцы анализируют и рассчитывают площади пиков, полученных на хроматограммах. По полученным средним данным строят график зависимости площади пика от количества вещества, для каждого из исследуемых соединений отдельно.

б) для построения калибровочного графика с целью определения п-дибромбензола, м-нитробензола готовят газо-воздушные смеси с помощью динамического диффузионного дозатора, представляющего собой ампулу с оттянутым капилляром. Расчет концентрации для каждого вещества проводят как описано в разделе "Приготовление калибровочных смесей" (ампульный дозатор).

8. Расчет анализа

Концентрации бромароматических соединений в мг/м^3 рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{V},$$

где a - количество вещества в пробе, мкг

V - объем пробы, взятой для анализа, л

ГЕКСЕН-I, ГЕПТЕН-I **

Вещество	Формула	Мол. масса	Т кип., °С	Уд.вес, г/см³	Растворимость в воде	Растворимость в р-лях	Прочие свойства
Гексен-I	$CH_2=CH(CH_2)_3CH_3$	86,16	63,4	0,67	нет	да	бесцветная жидкость с резким неприятным запахом
Гептен-I	$CH_2=CH(CH_2)_4CH_3$	98,19	94,0	0,70	нет	да	—"—

I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на концентрировании гексена-I и гептена-I из воздуха в 30% раствор серной кислоты, последующей ее нейтрализации и анализе равновесной паро-газовой фазы над исследуемым раствором, помещенным в замкнутую емкость при 80°

Минимально определяемое количество вещества при показаниях электрометра 2×10^{-10} А - 5 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций составляет 0,17 - 3,33 мг/м³

Метод избирателен в присутствии парафиновых углеводородов $C_I - C_{IO}$ и их изомеров, олефиновых углеводородов $C_I - C_{IO}$ и их изомеров, кетонов, эфиров, ароматических соединений, дихлорэтана, хлороформа, бензотрифторида, бензотрихлорида, трихлорбензола.

2. Аппаратура и посуда

Газовый хроматограф с детектором ионизации в пламени.
Стеклянная колонка длиной 100 см и диаметром 3 мм
Пенный расходомер
Ультратермостат, УТ-15
Секундомер
Поглотительные приборы с пористой пластинкой
Шприц медицинский с силиконовой прокладкой
Шприц медицинский со стеклянным поршнем емкостью 2,0 см³

** В.И.Ляшенко, Киевский НИИОКГ им.А.Н.Марзеева

Колбы мерные емкостью 100 и 1000 мл, ГОСТ 1770-74

Пипетки измерительные с ценой деления 0,1 мл, емкостью 10 мл, ГОСТ 1770-74

Пипетки измерительные с ценой деления 0,05 мл, емкостью 2,0 мл, ГОСТ 20292-742

Флаконы объемом 15 мл с навинчивающимися пластмассовыми крышками с отверстиями диаметром 2 мм.

Прокладки для пенициллиновых флаконов.

3. Реактивы и растворы

Гексен-1, ТУ 6-09-3812-74

Гептен-1, ТУ 6-09-3837-74

Серная кислота, х.ч., ГОСТ 4204-66, 30% раствор

Едкий натр, х.ч., ГОСТ 4328-66

Полиэтиленгликольадипинат

Силикон эластомер, SE-30

Хроматон N-AW-HMDS , зернением 0,2 – 0,25 мм

Поглотительный раствор, 30% водный раствор серной кислоты готовят объемным методом. Натр едкий, 45% раствор.

Исходный стандартный раствор гексана-1 и гептена-1 в поглотительном растворе с содержанием 50 мкг/мл готовят по общепринятой методике весовым методом.

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из смешанной неподвижной фазы (20 вес.% полиэтиленгликольадипината и 5 вес.% SE-30), нанесенной на твердый носитель – хроматон N-AW – HMDS . Для приготовления насадки 3,5 г. хроматона N-AW-HMDS обрабатывают 40 мл хлороформенного раствора, содержащего 0,7 г полиэтиленгликольадипината и 0,17 г E-30. Раствор упаривают в роторном испарителе при температуре кипящей водяной бани.

Хроматографическую колонку перед заполнением предварительно промывают хромовой смесью, водой и спиртом, продувают азотом, высушивают при температуре 130°С, охлаждают, а затем заполняют приготовленной насадкой с помощью вакуума.

Заполненную колонку тренируют в течение 24 часов при температуре 130°С в токе азота, подключают к детектору и записывают "нулевую" линию в рабочем режиме.

4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации гексена-I и гептена-I исследуемый воздух аспирируют со скоростью I,0 л/мин в течение 30 минут через поглотительный прибор, заполненный 2,0 мл поглотительного раствора.

Для определения среднесуточной концентрации пробы воздуха отбирают в течение 24 часов в шесть разных поглотительных приборов через равные промежутки времени.

5. Ход анализа

Газовый хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

Температура термостата колонок	50°С
Температура испарителя	I00°С
Скорость газа-носителя (азот)	30 мл/мин
Скорость воздуха	250 мл/мин
Скорость водорода	30 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	200 мм/час
Время удерживания гексена-I	45 сек
Время удерживания гептена-I	I мин.40 сек

Поглотительные растворы переносят в предварительно проградуированные стеклянные флаконы, которые закрывают пенициллиновыми пробками и завинчивают пластмассовыми крышками.

Флаконы с отобранными пробами можно хранить в течение 3-х дней в прохладном месте.

Перед проведением анализа в каждый флакон с пробой вводят медицинским шприцом со стеклянным поршнем по 2 мл 45% раствора едкого натра. Флаконы помещают в ультра-термостат и термостатируют при 80°С в течение 30 минут.

Для анализа отбирают нагретым медицинским шприцом с тефлоновой прокладкой (шприц постоянно держат на крышке термостата хроматографа) один $см^3$ паро-газовой смеси из термостатируемых флаконов и подают через испаритель на колонку хроматографа.

6. Калибровочный график

Калибровку прибора проводят по данным анализа равновесной паро-газовой фазы, отобранной над растворами при температуре 80°С, приготовленными в соответствии с таблицей. Указанные в

таблице растворы готовят в предварительно проградуированных флаконах.

Таблица

Шкала стандартов для определения гексена-I и гептена-I в атмосферном воздухе

Растворы	№ стандартов							
	0	I	2	3	4	5	6	7
Стандартный раствор гексена-I и гептена-I с содержанием 50 мкг/мл., мл	0,0	0,I	0,2	0,6	I,0	I,4	I,6	2,0
Поглотительный раствор, мл	2,0	I,9	I,8	I,4	I,0	0,6	0,4	0,0
45% раствор едкого натра, мл	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Содержание в пробе, мкг	0,0	5	I0	30	50	70	80	I00

На полученных хроматограммах измеряют высоту пиков и строят калибровочный график в системе координат "количество исследуемого вещества - высота пика".

7. Расчет анализа

Концентрацию (С мг/м^3) гексена-I и гептена-I рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{y},$$

где а - количество гексена-I (гептена-I), найденное по калибровочному графику, мкг

у - объем отобранной пробы воздуха, л.

ОКТАФТОРТОЛУОЛ, ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛ, МОНОХЛОРПЕНТАФТОРБЕНЗОЛ, ТЕТРАФТОРЭТИЛЕН xx)

Вещества	Формула	Мол. масса	T_{o} кип. C	Растворимость	
				в воде	органич. раств.
Октафтортолуол	$C_6F_5CF_3$	236,0	104	н/р	неограниченно
Гексафторбензол	C_6F_6	186,0	80,2	н/р	легко раств.
Монохлорпентафторбензол	C_6ClF_5	202,5	117,0	н/р	легко раств.
Тетрафторэтилен	$CF_2=CF_2$	100,02	-76,3	неогр.	неограниченно

В воздухе вещества находятся в виде паров

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на концентрировании веществ из воздуха с последующим газохроматографическим определением на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Минимально определяемое количество октафтортолуола 0,005мкг, гексафторбензола - 0,003 мкг, монохлорпентафторбензола - 0,007 мкг, тетрафторэтилена - 0,0008 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций для октафтортолуола 0,05-2,0 мг/м^3; гексафторбензола 0,03 - 2,0 мг/м^3, монохлорпентафторбензола 0,07 - 2,0 мг/м^3, тетрафторэтилена 0,16 - 4,2 мг/м^3 при анализе 100 мл воздуха для первых трех веществ и 5л - для тетрафторэтилена.

2. Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм

Концентрирующие колонки из молибденового стекла, объемом рабочей части 5 см^3

Шприцы медицинские емкостью 1-2-5 мл, МРТУ 64-528-67

Микрошприцы МШ-10, МШ-1

Шприцы стеклянные емкостью 100-200 мл, ТУ 64-2-55-70

** В.А.Демаков, Пермский медицинский институт
А.А. Балинская.

Электрическая печь трубчатая для обогрева концентрирующих колонок

Сосуд Дьюара емкостью I-2 л

Дозирующее устройство динамического типа (см.раздел "Приготовление калибровочных смесей"

3. Реактивы и растворы

Октафтортолуол, х.ч.

Гексафторбензол, х.ч.

Монохлорпентафторбензол, х.ч.

Тетрафторэтилен, х.ч.

Полифенилметилсилоксановая жидкость (ПФМС-4) - жидкая фаза

Диатомовый кирпич (ИНЗ-600), фракция 0,25 - 0,5 мм - твердая фаза. Диатомовый кирпич фракцией 0,25 - 0,5 мм отмывают раствором соляной кислоты (I : I) при температуре 60 - 70°С. Затем промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора, высушивают при I20°С и прокаливают в муфельной печи при температуре II00°С в течение 3-х часов.

Окись алюминия, фракция 0,25 - 0,5 мм - твердая фаза. Окись алюминия просеивают и выделяют фракцию 0,25 - 0,5 мм, отмывают от пыли водой, высушивают при II0°С и прокаливают в муфельной печи при температуре 400°С в течение 3-х часов.

Окись алюминия, фракция 0,25 - 0,5 мм - твердая фаза. Окись алюминия просеивают и выделяют фракцию 0,25 - 0,5 мм, отмывают от пыли водой, высушивают при II0°С и прокаливают в муфельной печи при температуре 400°С в течение 3-х часов.

Эфир серный, ГОСТ 6265-52

Гелий (или азот), воздух, водород газообразные в баллонах с редукторами

Насадка для заполнения хроматографической колонки. Окись алюминия заливают раствором полифенилметилсилоксановой жидкости в серном эфире. Количество полифенилсилоксановой жидкости в растворе должно быть равно I0% от веса окиси алюминия. Смесь осторожно перемешивают и оставляют при комнатной температуре для удаления основного количества эфира, а затем нагревают на песчаной бане при 80-I00°С до полного удаления растворителя. Готовую насадку засыпают в колонку, которую перед набивкой тщательно промывают водой, бензолом, СМС, высушивают и продувают сухим воздухом или азотом. Колонку набивают насадкой под вакуумом, подсое-

динив один конец к водоструйному насосу. Заполненную колонку помещают в термостат прибора, не подсоединяя к детектору и кондиционируют при температуре 160-170°С в течение 24 часов с одновременной продувкой газом-носителем (гелием или азотом). По истечении этого времени колонку присоединяют к детектору и записывают нулевую линию при рабочем режиме прибора.

Насадка для заполнения концентрирующих трубок. Полифенилметилсилоксановую жидкость в количестве 25% от веса твердой фазы растворяют в серном эфире и заливают полученным раствором диатомовый кирпич. Основные количества растворителя удаляют при комнатной температуре, а затем - на песчаной бане при 80-100°С. Готовую насадку засыпают в концентрирующие колонки, которые помещают в электропечь и кондиционируют при 200°С в токе газа-носителя в течение 2-х часов.

Кислота соляная, ГОСТ 3118-57, разбавленная 1 : 1

4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации анализируемый воздух в количестве 100-200 мл отбирают в шприцы, предварительно промыв их пятикратно исследуемым воздухом, в течение 10 минут.

При определении среднесуточной концентрации пробу воздуха отбирают 6 раз в сутки через равные промежутки времени в условиях отбора проб при анализе максимальной разовой концентрации.

5. Ход анализа

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией, приложенной к прибору и выводят на следующий режим:

температура термостата колонок	150°С
температура испарителя	160°С
скорость потока газа-носителя (гелия)	-3,5 л/час
скорость потока воздуха	-24 л/час
скорость потока водорода	- 3 л/час
скорость диаграммной ленты	- 600 мм/час

время удерживания тетрафторэтилена - 19 сек, гексафторбензола - 1 мин 50 сек, октафтортолуола - 3 мин 28 сек, монохлорпентафторбензола - 3 мин 10 сек

Концентрирующую колонку, заполненную насадкой, подключают к прибору через кран-дозатор и устанавливают переключатель в положение "отбор проб". Колонку охлаждают в сосуде Дьюара, запол-

ненном смесью льда с поваренной солью в течение 5 минут и вводят из шприца пробу воздуха в колонку со скоростью 100 мл/мин. Затем колонку, не отсоединяя от прибора, помещают в электропечь нагретую до 175°С и выдерживают при этой температуре в течение 5 минут. По истечении этого времени переключатель крана-дозатора устанавливают в положение "анализ" и исследуемые вещества газом-носителем переносятся в хроматографическую колонку.
При наличии в воздухе тетрафторэтилена пробу в количестве 5 мл можно вводить непосредственно в хроматографическую колонку через испаритель.

На полученной хроматограмме определяют площади пиков исследуемых веществ путем умножения высоты пика на ширину, измеренную на середине высоты и по калибровочным графикам определяют количества веществ в пробе.

6. Калибровочный график

Калибровку детектора осуществляют методом абсолютной калибровки с использованием калибровочных смесей анализируемых веществ. Смеси готовят диффузионно-динамическим способом. Схема установки и условия приготовления паровоздушных смесей описаны в разделе "Приготовление калибровочных смесей". Создавая концентрации веществ от 0,03 до 0,16 мг/м^3 калибровочные смеси с содержанием 0,02 - 0,08 - 0,24 - 0,42 в 100 мл для каждого вещества вводят через концентрирующую колонку в хроматографическую колонку и анализируют аналогично пробам (абз.6).

На полученной хроматограмме измеряют площади пиков и по полученным средним данным из 5 определений строят калибровочный график в координатах " количество, мкг - площадь пика, мм^2".

7. Расчет анализа

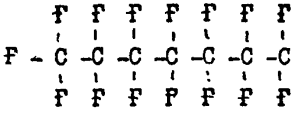
Концентрации анализируемых веществ в воздухе (С мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a}{y} \quad мг/м^3,$$

где а - количество вещества, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг

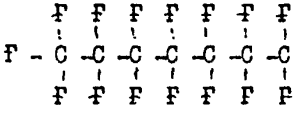
у - анализируемый объем воздуха, л

ПЕРФТОРГЕПТАН И ПЕРФТОРОКТАН x)



перфторгептан

Мол.масса 388



перфтороктан

Мол.масса 438

Перфторгептан - жидкость, которая хорошо растворяется в воде и не растворяется в органических растворителях. Температура кипения 82,4°С. Перфтороктан - жидкость, которая хорошо растворяется в органических растворителях и трудно растворима в воде. Температура кипения 104°С. В воздухе оба вещества находятся в виде паров.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на использовании газожидкостной хроматографии с применением пламенноионизационного детектора.

Минимально определяемые количества перфторгептана - 3,5 мг/м^3, перфтороктана - 5,5 мг/м^3.

Диапазон измеряемых концентраций для перфторгептана от 3,5 до 300 мг/м^3, перфтороктана от 5,4 до 500 мг/м^3.

Определению не мешают окись углерода, окислы азота, сернистый газ.

2. Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и диаметром 4 мм

Пипетки газовые, ГОСТ 18954-73, емкостью 250-500 мл

---

x) Пермский медицинский институт

Шприцы медицинские, ИРТУ 64-I-528-67, емкостью I-5-I0-20 мл

Секундомер

Лупа измерительная

Бутыли стеклянные емкостью от I до I0 л

3. Реактивы и растворы

Перфторгептан, чистый для хроматографии

Перфтороктан, чистый для хроматографии

Эфир петролейный, ч., обезвоженный и отогнанный

Окись алюминия, фракция 0,25-0,5 мм. Окись алюминия отмывают от пыли дистиллированной водой, прокаливают в муфеле при температуре 400°С в течение 3-х часов (твердый носитель).

Вазелиновое масло (жидкая фаза)

Насадка для заполнения разделительной колонки состоит из I0% вазелинового масла от веса твердого носителя, нанесенного на окись алюминия. Для приготовления насадки вазелиновое масло растворяют в петролейном эфире и полученным раствором заливают окись алюминия. Осторожно смесь перемешивают и оставляют под тягой при комнатной температуре до удаления основного количества растворителя. Затем смесь высушивают на песчаной бане при температуре 60-80° С. Перед заполнением хроматографическую колонку тщательно промывают и продувают сухим воздухом. Заполнение колонки насадкой проводится через вороночку при легком постукивании или под вакуумом с помощью водоструйного насоса. Затем колонку помещают в термостат прибора, подключают и кондиционируют при температуре I20°С в течение 20-24 часов при постоянной продувке газом-носителем.

Гелий, особой чистоты, водород, воздух газообразные в баллонах с редукторами

4. Отбор проб

При определении максимальной разовой концентрации воздух

со скоростью 0,5 л/мин аспирируют в течение 10 минут через газовую пипетку. По окончании отбора пробы пипетку с обоих концов закрывают заглушками. Пробы могут сохраняться в течение 20 часов при 20°С .

5. Ход анализа

Хроматограф включают в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией и выводят на следующий режим:

температура термостата колонок	110°С
температура испарителя	120°С
расход газа-носителя (гелия)	7,5 л/час
расход воздуха	13 л/час
расход водорода	2,35 л/час
скорость движения диаграммой ленты	500 мм/час
шкала потенциометра	2 мв
входное сопротивление	10^9 ом (пределы измерения по току $0,1 \times 10^{-10}$ А)

время выхода перфторгептана 2 мин 12 сек, перфтороктана – 3 мин 8 сек.

Пробу в количестве 10 мл отбирают шприцем из пипетки и вводят через испаритель в хроматографическую колонку. На полученной хроматограмме определяют площади пиков искомых веществ путем умножения высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты.

Количественную оценку содержания веществ проводят с использованием калибровочного графика.

6. Калибровочный график

Для калибровки детектора готовят калибровочные смеси веществ. Для чего запаянные ампулы с перфторгептаном и перфтороктаном вносят в калиброванные стеклянные емкости и разбивают их. По истечении 4-5 часов после испарения веществ смесь тщательно переме-

шивают с помощью фторпластового диска, внесенного в емкость.

Калибровочные смеси веществ можно получить также путем последовательного разбавления смеси в вакуумированных пипстках с учетом кратности разбавления. Калибровочные смеси с содержанием 0,13-0,26-0,39 0,52-0,65-0,78-0,91-1,04 мкг в 10 мл вводят через испаритель и хроматографируют в условиях анализа пробы. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков стандартов и по средним данным из 5 определений строят калибровочный график в координатах "площадь пика, $мм^2$ - количество вещества, мкг".

7. Расчет анализа

Концентрацию (С $мг/м^3$) перфторгептана и перфтороктана вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a}{y} \quad мг/м^3, \text{ где}$$

а - количество вещества, найденное в анализируемом объеме пробы, м

у - объем пробы, использованный для анализа, л

ПРОПИЛЕН x)

$CH_3 - CH = CH_2$ пропилен Мол.масса 42,08

Пропилен - газ с температурой кипения - 47°С хорошо растворяется в органических растворителях, хуже в воде.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на использовании газо-адсорбционной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором.

Чувствительность определения - 0,0003 мкг при чувствительности прибора 20×10^{-12}А.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,06 мг/м^3 до 200 мг/м^3.

Определению не мешают сернистый газ, окислы азота, стирола, акрилонитрил, хлоропрен.

2. Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 2м и внутренним диаметром 3 мм.

Шприцы медицинские емкостью 10, 5, 2 мл МРТУ 64-I-528-67

Шприцы ветеренарные емкостью 100, 150 мл

Пипетки стеклянные емкостью 0,5 л

Секундомер

Лупа измерительная

---

x) Н.П.Зиновьева, НИИ общей и коммунальной гигиены им. А.Н.Сысина АМН СССР, Москва

3. Реактивы и растворы

Пропилен, ТУ 38 101491-74

Азот, воздух, водород газообразные в баллонах с редукторами

Порапак Q , зернением 50-80 меш (для разделительной колонки насадка)

Перед наполнением насадкой разделительную колонку промывают СМС, водой, спиртом, эфиром и продувают в токе азота.

Колонку заполняют используя вакуумный насос (водоструйный) или через воронку малыми порциями при легком постукивании. С обоих концов заполненную колонку закрывают стеклянной ватой слоем 1 см. Затем ее помещают в термостат прибора, не присоединяя к детектору, и кондиционируют при температуре 220°С в течение 16-18 часов с одновременной продувкой газом-носителем со скоростью 41 мл/мин. По истечение этого времени колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию при рабочем режиме.

4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации воздух для анализа отбирают в шприцы емкостью 100-150 мл, предварительно промытые десятикратно исследуемым воздухом, в течение 10 минут. Пробы анализируют в день отбора.

5. Ход анализа

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и устанавливают следующий режим:

температура термостата колонок	30°С
температура испарителя	30°С
расход газа-носителя (азота)	41 мл/мин
расход водорода	30 мл/мин
расход воздуха	300 мл/мин
скорость диаграммной ленты	600 мм/час

время удерживания пропилена 3 мин 28 сек

Пробу воздуха из шприца в количестве 5 мл вводят в разделительную колонку через испаритель.

На полученной хроматограмме рассчитывают площади пиков пропилена путем умножения высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты.

Количественную оценку проводят по калибровочному графику.

6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят стандартные газо-воздушные смеси.

В вакуумированную газовую пипетку емкостью 0,5 л вводят 2 мл пропилена, отобраного из баллона в медицинский шприц, предварительно промытый десятикратно исследуемым воздухом. Затем смесь разбавляют воздухом. Весовое содержание пропилена составляет 0,0074 мг/мл. 10 мл полученной смеси разбавляют в газовой пипетке емкостью 0,5 л , промытой газо-воздушной смесью с содержанием пропилена 0,0074 мг/мл. Весовое содержание пропилена составляет 0,00014 мг/мл.

10 мл полученной смеси еще раз разбавляют в газовой пипетке емкостью 0,5 (пипетку промывают газо-воздушной смесью, содержащей 0,00014 мг/мл пропилена) и получают содержание пропилена 0,0000028 мг/мл.

Рабочую смесь с содержанием 0,0028 мкг/мл используют для калибровки прибора, вводя в хроматографическую колонку через испаритель в количестве от 0,5 до 5 мл. Все стандартные газо-воздушные смеси готовят при комнатной температуре (20-25^{0}С).

Пример расчета концентрации пропилена в стандартной газо-воздушной смеси: 1 грамм-колекула пропилена составляет 42,08 г и занимает объем 22,4 л. 2 мл газообразного пропилена, которая

вводят в вакуумированную пипетку емкостью 0,5 л, весят X мг

42,08 г - 22,4 л

X г - 2 мл

$$X = \frac{4208 \times 2}{2240} = 3,7 \text{ мг}$$

I мл смеси содержит пропилен

3,7 мг - 500 мл

X мг - I мл

$$X = \frac{3,7 \times I}{500} = 0,0074 \text{ мг или } 7,4 \text{ мкг}$$

I0 мл смеси с содержанием 74 мкг пропилена вводят в пипетку емкостью 0,5 л и разбавляют воздухом, получая смесь с содержанием 0,I4 мкг/мл пропилена. Последующее разбавление I0 мл смеси с содержанием I4 мкг пропилена в пипетке емкостью 0,5 л воздухом дает стандартную смесь с содержанием 0,0028 мкг/мл пропилена которая является рабочей стандартной смесью и используется для калибровки прибора.

На полученной хроматограмме определяют площади пиков пропилена как указано в п. 5. По полученным данным строят калибровочный график в координатах "концентрация-площадь пика".

7. Расчет анализа

Концентрацию пропилена рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{y} \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

a - количество вещества в пробе, найденное по калибровочному графику, мкг

y - объем пробы воздуха, взятый для анализа, л.

ХЛОРИСТЫЙ ЭТИЛ, ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР **

Вещество	Формула	Мол. масса	Уд.вес, г/см³	Т кип., °С	Растворимость в 100г: воды	орг. р-лях	Прочие свойства
Диэтиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	74,12	0,714	35,6	7,5	сп., хл., бз.	Прозрачная жидкость с резким запахом
Хлористый этил	CH_3CH_2Cl	64,52	0,88	12,27	0,575	бп., эф., и др.	Горючий газ со сладковатым запахом

I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на концентрировании хлористого этила и диэтилового эфира на насадку, охлажденную до -78°С, и последующим газохроматографическим анализе.

Минимально определяемое количество хлористого этила - 0,01 мкг, диэтилового эфира - 0,05 мкг в анализируемом объеме воздуха.

Диапазон измеряемых концентраций хлористого этила - 0,02 - 2,0 мг/м³, диэтилового эфира - 0,1 - 5,0 мг/м³.

2. Аппаратура и посуда

Хроматограф ЛХМ-8Д, модель 5 или другой с пламенно-ионизационным детектором, работающий по дифференциальной схеме с двумя хроматографическими колонками из нержавеющей стали длиной по 3 м и внутренним диаметром 3 мм.

Газовый баллон емкостью 5 л, с хромированной внутренней поверхностью, оборудованный редуктором с игольчатым вентилем, образцовым манометром на 4-5 атм и резиновой уплотняющей прокладкой для введения жидких и газообразных веществ.

Пипетки газовые, ГОСТ 18954-73, емкостью 500 мл

Вакуумный насос

Аспирационное устройство с ротаметром

Концентрационные трубки, объемом 3 - 5 мл, из стекла или нержавеющей стали для отбора проб воздуха. Трубки заполняются той же насадкой, что и хроматографические колонки

Сосуд Дьюара, емкостью I - 2 л

Электрическая печь для термической десорбции проб.

Медицинские шприцы на I - I0 мл с силиконовой прокладкой

Лупа измерительная

Секундомер

3. Реактивы и растворы

Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265252

Хлористый этил, ГОСТ 2769269 (марка А)

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 215-74

Сферохром-I (ТНДТС-М), фракция 0,315-0,5 мм, инертный носитель

Трикрезилфосфат, технич., ГОСТ 5728-5I, неподвижная фаза

Гелий, водород, воздух газообразные в баллонах с редукторами

Двуокись углерода, газообразная в баллоне с редуктором или "сухой лед"

Ацетон, ГОСТ 2603-7I

4. Отбор проб воздуха

Отбор проб воздуха проводится в вакуумированные пипетки емкостью 500 мл или путем I0-ти кратного воздухообмена в течение I0 минут. Срок хранения отобранных проб при комнатной температуре 6 - 8 часов.

5. Приготовление насадки для хроматографической колонки и концентрационных трубок

Твердый носитель - сферохром-I (ТНДТС-М), фракции 0,3I5 - 0,5 мм обрабатывают соляной кислотой разбавленной (I:I) при кипячении, отмывают от кислоты дистиллированной водой, высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре II0°С и прокаливают 3 часа в муфельной печи при температуре I000° .

Трикрезилфосфат в количестве I0% от веса твердого носителя растворяют в хлороформе и заливают раствором сорбент. Объем хло-

роформа выбирают таким образом, чтобы весь твердый носитель был покрыт раствором жидкой фазы. Осторожно перемешивая, при комнатной температуре испаряют основное количество хлороформа, а затем на песчаной бане при 80 - 100°С. Окончательное высушивание насадки проводят в сушильном шкафу при 100°С в течение 2-х часов.

Перед заполнением хроматографическую и концентрационные колонки промывают водой, спиртом, ацетоном, бензолом, высушивают или продувают сухим воздухом или азотом.

Через воронку при механическом встряхивании и легком постукивании колонки равномерно заполняют насадкой. Заполненные и закрытые с обеих сторон стеклянной ватой разделительные колонки (слоем в 1 см), тренируют в термостате, не подсоединяя к детектору, при температуре 100°С в течение 2 - 3 часов в токе газа-носителя (гелия), после чего колонку присоединяют к детектору и устанавливают прибор на рабочий режим.

Заполненные концентрационные колонки кондиционируют при температуре 125 - 130 °С в течение 2 - 3 часов в токе газа-носителя, охлаждают и концы закрывают заглушками.

6. Ход анализа

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией, приложенной к прибору и выводят на следующий режим:

Температура термостата колонки	35°С
Температура испарителя	50°С
Скорость газа-носителя	45 мл/мин
Скорость водорода	45 мл/мин
Скорость воздуха	400 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	600 мм/час
Время удерживания хлористого этила	3 мин 30 сек
Время удерживания диэтилового эфира	5 мин 15 сек

Для проведения анализа проба воздуха из газовой пипетки вытесняется насыщенным раствором поваренной соли со скоростью 0,1 л/мин в охлажденную до -78°С (твердой углекислотой в ацетоне) концентрационную трубку, присоединенную к крану-дозатору.

Пробу вводят в хроматографическую колонку с помощью крана-дозатора после нагревания концентрационной трубки при температуре 50°С в течение 3-х минут с помощью электрической печи (для

ускоренной десорбции изучаемых веществ). Скорость ввода пробы всегда должна быть постоянной. На полученной хроматограмме определяют площади пиков анализируемых веществ путем умножения высоты пика на ширину, измеренную на середине высоты. Количественную оценку содержания веществ в пробе проводят по калибровочному графику.

7. Калибровочный график *

Калибровочную газо-воздушную смесь хлористого этила и диэтилового эфира готовят в дозаторе статического типа. В предварительно вакуумированную емкость через уплотнительную прокладку вводят точный объем хлористого этила и диэтилового эфира медицинским шприцом с уплотняющей силиконовой прокладкой. Затем давление в емкости доводят до 3-х атм чистым воздухом или инертным газом. Рассчитывают концентрацию веществ в дозаторе с учетом избыточного давления в мг/м^3. При калибровке хроматографа пользуются краном-дозатором, продувая сменные калибровочные "петли" калибровочной смесью через игольчатый вентиль. Проводят не менее 5-ти определений для каждой калибровочной дозы, содержащих 0,025 - 0,05 - 0,075 - 0,1 - 0,15 - 0,2 мкг исследуемых веществ. По полученным данным строят калибровочный график в координатах "площадь пика, мм^2 - количество вещества, мкг".

8. Расчет анализа

Расчет концентрации вещества в пробе (С мг/м^3) проводят по формуле:

$$C = \frac{A}{V} \quad \text{мг/м}^3,$$

где A - количество вещества, найденное по калибровочному графику, мкг

V - объем воздуха, взятый для анализа, приведенный к нормальным условиям, л.

---

* Калибровку детектора проводят с использованием калибровочных парогазовых смесей

МЕТИОНИН **

(γ - метилтио-п-масляная кислота)

$C_5H_{11}O_2NS$ Мол. масса 149,21

Белый кристаллический порошок, температура плавления 271-275°С, в 100 мл воды растворяется 5 г метионина.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на образовании окрашенного продукта при взаимодействии метионина с нитропруссидом натрия.

Минимально определяемое количество метионина 25 мкг в 3 мл раствора.

Определению метионина не мешают сернистый газ, окись углерода, окислы азота.

Диапазон измеряемых концентраций 0,08 - 2,7 мг/м^3.

2. Аппаратура

Аспирационное устройство

Патроны металлические или из плексигласа для закрепления фильтров

Фильтры АФА-В-10

Фотоколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 495 нм и кюветой с толщиной слоя 10 мм

Фарфоровые чашки

3. Реактивы и растворы

Метионин (γ -метилтио-п-масляная кислота), х.ч.

Основной стандартный раствор с содержанием 5 мг/мл метионина готовят растворением 125 мг метионина в воде в мерной колбе емкостью 25 мл.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 500 мкг/мл метионина готовят соответствующим разведением основного стандартного раствора водой. Раствор пригоден к употреблению в течение месяца.

Натр едкий, ГОСТ 4328-66, 40% раствор

Нитропруссид натрия, ГОСТ 2747-67, 10% раствор свежеприготовленный

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, разбавленная 1 : 3

** В.П.Воронов, О.В.Дмитриева, В.В.Веденькин, Рязанский медицинский институт

4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации воздух со скоростью 15 л/мин аспирируют через фильтр АФА-В-10 в течение 10 минут.

5. Ход анализа

Фильтр с пробой помещают в фарфоровую чашку и растворяют метионин последовательно небольшими порциями воды общим объемом 10 мл. Затем 3 мл раствора помещают в колориметрическую пробирку, добавляют 0,1 мл 40% раствора едкого натра, смесь встряхивают, затем приливают 0,1 мл 10% нитропруссида натрия и 1 мл разбавленной серной кислоты, вновь встряхивают и доводят объем до 8 мл водой. Интенсивность окраски растворов измеряют на фотоколориметре при длине волны 496 нм в кювете с толщиной слоя 10мм.

Количественное определения содержания метионина в пробе проводят по калибровочному графику.

6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с таблицей. Стандартные растворы наносят на чистые фильтры АФА-В-10 и обрабатывают аналогично пробам (п.5).

Таблица

Шкала стандартов для определения метионина

Растворы	№ стандартов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Стандартный раствор с содержанием 500 мкг/мл метионина, мл	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6
Содержание метионина, мкг	0	25	50	100	200	400	600	800

Измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов на фотоколориметре при длине волны 496 нм и по полученным средним данным из пяти определений строят калибровочный график в координатах "количество, мкг - оптическая плотность".

7. Расчет анализа

Концентрацию метионина (С мг/м^3) в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot в}{в_I \cdot у} \text{ мг/м}^3,$$

где a - количество метионина, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг

$в$ - общий объем пробы, мл

$в_1$ - объем пробы, взятый для анализа, мл

$у$ - анализируемый объем воздуха, приведенный к нормальным условиям, л

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ СМЕСЕЙ

Калибровку детектора газовых хроматографов, а также проверку эффективности концентрирования микропримесей из воздуха в большинстве случаев осуществляют с использованием парогазовых смесей с известной концентрацией исследуемых веществ.

Для приготовления парогазовых смесей с содержанием веществ на уровне ПДК для атмосферного воздуха в большинстве случаев используют диффузионнодинамический способ. В качестве источников диффузионного потока применяют диффузионные ячейки разной конструкции. Действие их основано на диффузии газов или паров жидкости через капилляр или проницаемую мембрану в поток газа-разбавителя. В этих случаях наблюдается равновесие между газовой фазой и адсорбирующими поверхностями аппаратуры, что обеспечивает стабильность микропотока.

Авторы методик в качестве источников микропотока рекомендуют дозирующие устройства, представляющие собой капилляр, в который жидкость подается с помощью поршня (рис.I) или ампулу из стекла с оттянутым капилляром (рис.2)*. Дозирующее устройство с поршнем подлежит градуировке путем установления количественной зависимости коэффициента массопередачи от уровня жидкости в капилляре. Устанавливая изменение уровня жидкости в капилляре от времени, получают исходные данные, позволяющие вычислить константу капилляра (A $\frac{г \cdot см}{сек}$) по формуле:

$$A = \frac{S \cdot \rho (l^2 - l_0^2)}{2 t} ,$$

где S - сечение капилляра, $см^2$

ρ - плотность жидкости, $г/см^3$

l_0 - расстояние от конца капилляра до мениска жидкости в начале отсчета, см

l - расстояние от конца капилляра до мениска в момент отсчета (через определенный промежуток времени), см

t - время, за которое мениск в капилляре опускается от l_0 до l , сек

---

*) Экштат Б.Я., Степаненко В.Е., Помазова Е.Н. "Диффузионный метод получения малых концентраций летучих веществ в гигиенических исследованиях", Гиг.и сан., 1976, №9, с.59-63

Перед заполнением капилляра жидкостью измеряют площадь его сечения. Для чего капилляр заполняют ртутью, измеряют столбик ртути, потом ее взвешивают и вычисляют площадь сечения капилляра по формуле:

$$S = \frac{Q}{\rho \ell} \quad см^2,$$

где Q - вес ртути, г
ρ - плотность ртути, г/см^3
ℓ - длина столбика ртути, см

Расчет концентрации (C мг/м^3) паро-газовой смеси проводят по формуле:

$$= \frac{10^9 \cdot A}{\ell \cdot v} \quad мг/м^3,$$

где A - константа капилляра, $\frac{г \cdot см}{сек}$
ℓ - расстояние от верхнего конца капилляра до мениска жидкости, см
V - скорость подачи газа-разбавителя (воздуха), мл/сек

После заполнения капилляра жидкостью до нужной высоты его помещают в стеклянный кожух, соединенный со стеклянным смесителем. Через нижний конец кожуха подается газ-разбавитель или очищенный воздух. Для очистки воздуха используется очистительная система, состоящая из стеклянных трубок, заполненных силикагелем, активированным углем и молекулярными ситами. Расход газа-разбавителя или воздуха может быть измерен пенным расходомером или газовыми часами. Изменение расхода газа-разбавителя создает дополнительные возможности по изменению концентрации смеси (рис.3).

Для создания парогазовых смесей используют также дозирующее устройство в виде ампулы с оттянутым капилляром. Калибровку дозатора проводят весовым способом. Учитывая изменение веса жидкости в ампуле во времени, можно вычислить диффузионный поток (J мг/мин) по формуле:

$$J = \frac{\Delta Q}{t} \quad мг/мин,$$

где ΔQ - изменение веса вещества, мг
t - время, в течение которого изменился вес исследуемого вещества (ΔQ), мин

Дозирующая установка состоит из ампульного дозатора, капилляр которого введен в отверстие стеклянной трубки. Один конец трубки соединен со смесителем, через второй конец подается газ-разбавитель. Концентрацию вещества в потоке вычисляют по формуле:

$$C = \frac{10^3 \cdot \mathcal{J}}{y} \text{ мг/м}^3,$$

где $\mathcal{J}$ - диффузионный поток исследуемого вещества, мг/мин

y - скорость подачи газа-разбавителя (воздуха), л/мин

В условиях постоянства температурного режима величина диффузионного потока остается постоянной. В связи с этим при создании паро-газовых смесей диффузионное устройство необходимо термостатировать.

В случае отсутствия условий термостатирования устанавливают константу капилляра ($A = \frac{\text{г см}}{\text{сек}}$) или величину диффузионного потока ($\mathcal{J}$ мг/мин) при разных температурах с интервалом 0,5 °С и строят градуировочный график в координатах "константа (А) - температура" или "диффузионный поток ($\mathcal{J}$) - температура". Полученными графиками можно пользоваться при расчете концентрации вещества (С мг/м^3) в потоке газа-разбавителя в интервале температур, указанных в графике.

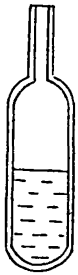


Рис. 2. Ампульный дозатор

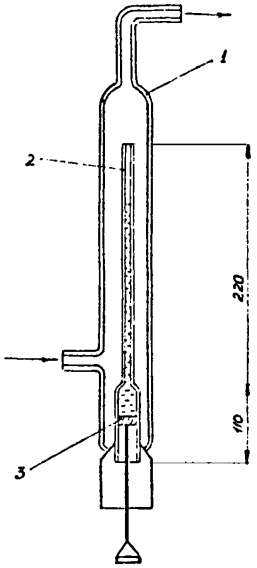


Рис. I. Дозирующее устройство

I - стеклянный кожух
2 - калиброванный капилляр
3 - фторпластовый поршень

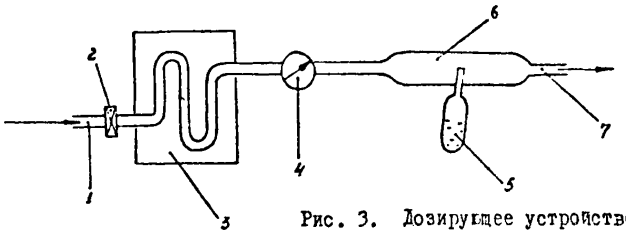


Рис. 3. Дозирующее устройство

I - ввод воздуха или инертного газа
2 - регулятор скорости подачи воздуха
3 - очистительная система
4 - манометр
5 - дозирующее устройство
6 - смесительная камера
7 - вывод газовой смеси

Содержание

Акрилонитрил . . . . . 4 - 7
Бром, йод . . . . . 8 - II
Бензиловый спирт I2- I4
м-Дибромбензол, о-броманизол, о-бромфенол, м-нитробром-
бензол I5- I8
Гексен-I, гептен-I I9- 22
Октафтортолуол, гексафторбензол, монохлорпентафторбен-
зол, тетрафторэтилен 23- 26
Перфторгептан, перфтороктан 27- 30
Пропилен 3I- 34
Хлористый этил, диэтиловый эфир 35- 38
Метионин 39- 4I
Приготовление калибровочных смесей 42- 45

Л.-78038 от 11.05.83 г. 3 п. л. Зак. №887 Тир 1000
ография Министерства здравоохранения СССР
gost.e-ecolog.ru