МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА, ЭТИЛБЕНЗОЛА И КСИЛОЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Москва 1982

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

Главное санитарно-эпидемиологическое управление

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

Э.М.Саакьянц

"13" августа 1982 г.

№ 2613-82

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА, ЭТИЛБЕНЗОЛА И КСИЛОЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Москва 1982

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций, научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, контрольно-токсикологических лабораторий других министерств и ведомств, занимающихся анализом микроконцентраций ароматических углеводородов в воздухе.

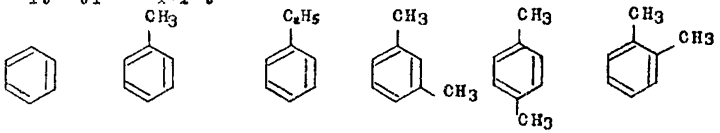
Методические указания подготовлены НИИ Химии Ленинградского государственного университета им. А.А.Жданова, г. Ленинград.

Авторы: А.Г.Витенберг, И.Л.Дибульская

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА, ЭТИЛБЕНЗОЛА И КСИЛОЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

Бензол, толуол, этилбензол и ксилолы относятся к простейшим ароматическим углеводородам и являются постоянными компонентами органических загрязнений атмосферы промышленных городов.

Структурные формулы:



бензол толуол этилбензол мета- пара- орто-ксилолы

Химически чистые препараты представляют собой прозрачные жидкости с сильным характерным запахом. Порог восприятия запаха для бензола – 0.005, толуола – 0,0018, этилбензола – 0.01 и ксилола – 0.0007 мг/л.

Название (формула)	М.масса	Температура кип., °С	Плотность г/см³	Давление пара, мм рт. ст.	Растворимость в воде, %
Бензол (C_6H_6)	78	80,1	0,879	74,8	0,18(25°)
Толуол (C_7H_8)	92	110,6	0,867	22,5	0,05(22°)
Этилбензол (C_8H_{10})	106	136,2	0,867	15,3	0,0175(25°)
М-Ксилол	106	139,7	0,8642	6,4	0,196(25°)
П-Ксилол	106	138,35	0,8611	16,35	0,198(25°)
О-Ксилол (C_8H_{10})	106	144,4	0,881	10,05	0,013(22°)

Пары ароматических углеводородов в высоких концентрациях обладают наркотическим действием. К работе с бензолом не допускаются беременные женщины и подростки до 18 лет.

I. Общая часть

1. Метод основан на равновесном концентрировании примесей воздуха в уксусной кислоте, нейтрализации концентрата щелочью в замкнутом объеме и газохроматографическом анализе равновесной паровой фазы над полученным водно-солевым раствором.
2. Предел обнаружения ароматических углеводородов в атмосферном воздухе 0,002-0,008 мг/м^3.
3. Диапазон измеряемых концентраций 0,005 - 15 мг/м^3.
4. Погрешность определения составляет 7-14 %.
5. Определению не мешают другие органические соединения, присутствующие в воздухе.
6. Время выполнения анализа 55 мин (отбор пробы - 20 мин, подготовка пробы-18 мин, газохроматографический анализ - 12 мин, расчет результатов - 5 мин).
7. Предельно допустимые концентрации в воздухе бензола - 1,5 мг/м^3, толуола - 0,6 мг/м^3, этилбензола - 0,02 мг/м^3, ксилолов -0,2мг/м^3

II. Реактивы и аппаратура

8. Применяемые реактивы и растворы

Уксусная кислота, ледяная, х.ч.,ГОСТ 61-75, дополнительно очищенная вымораживанием ; 80% и 65%-ные водные растворы (см.п.п. IУ.10 и IУ.11).

Кали едкое, х.ч., ГОСТ 4203-65, в гранулах и 40%-ный водный раствор.

Бензол, толуол и этилбензол для хроматографии,ТУ-6П-70-68.

Мета-, пара- и орто-ксилолы для хроматографии,ТУ-6-09-915-76.

Стандартные растворы ароматических углеводородов в 80% и 65%-ной уксусной кислоте (см. п. IУ.12).

Наполнитель для хроматографической колонки - 20% апиезона L на хромосорбе W (60-80 меш) или сферохроме-1 (0,2-0,25 мм), ТУ 38-401242-78, или любой другой наполнитель, обеспечивающий разделение ароматических углеводородов C_6-C_8.

9. Применяемые приборы и посуда

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и колонкой длиной 1,5-2 м и диаметром 3 мм из нержавеющей стали или стекла.

Азот технический в баллонах с редуктором, ГОСТ 2993-59.

Водород технический в баллонах с редуктором, ГОСТ 3022-70.

Воздух в баллонах с редуктором
Аспирационное устройство, ТУ 64-I-862-74, модель 822.
Аналитические весы ВЛА-200г-М.
Стандартные пенициллиновые флаконы емкостью I6 мл с резиновыми пробками, прокладками из пленки полиэтиленовой, ГОСТ I0354-78, или фторопластовой, ГОСТ 24222-80, и алюминиевыми колпачками.
Приспособление для обжима колпачков на флаконах, ТУ 42-2-2442-73.
Стеклянные стаканчики или пробирки емкостью I,5-2 мл, внешним диаметром I0-I2 мм.
Стеклянные медицинские шприцы на I и 2 мл, ГОСТ I8137-77.
Поглотительный прибор со стеклянной пористой пластинкой.
Колбы мерные, емкостью I0 и I00 мл, ГОСТ I770-59.
Пипетки мерные на I и 2 мл, ГОСТ I770-74.
Трубка стеклянная 200 х 30 мм с оттянутыми концами диаметром I0мм
Воронки химические, ГОСТ 8613-75
Ампулы стеклянные емкостью 2,5 и I00 мл.
Лабораторная спиртовка.
Пинцет медицинский, ГОСТ 2I24I-77.
Груша резиновая.

Ш. Отбор пробы воздуха

С помощью аспиратора через поглотительный прибор с пористой пластинкой с 2 мл 80%-ной уксусной кислоты (при положительных температурах окружающего воздуха) или 65%-ной (при температуре от 0°С до -20°С) пропускают исследуемый воздух в течение 20 мин со скоростью 450±50 мл/мин. Точное измерение объема пропущенного воздуха не требуется. Рекомендуемые условия отбора пробы обеспечивают достижение равновесной концентрации ароматических углеводородов в уксусной кислоте при температуре воздуха от -20° до $+40^{o}$С.

Между аспиратором и поглотительным прибором помещают трубку 200х х30 мм с гранулированной щелочью для поглощения паров уксусной кислоты (во избежание порчи аспиратора).

После отбора пробы открытые концы поглотительного прибора закрывают заглушками и доставляют его в лабораторию. При необходимости длительного хранения отобранной пробы уксуснокислый концентрат переносят в стеклянную ампулу на 2 мл и запаивают на спиртовке.

IУ. Подготовка к измерению

IO. Очистка уксусной кислоты производится медленным вытаиванием при I8-20°С замороженной ледяной уксусной кислоты (IO л) с частым сливанием порций (I50-200 мл) оттаявшей жидкости. Последние I,5-2 л кислоты, оставшейся в бутыли, пригодны для приготовления стандартных растворов. Хранят ее в ампулах на IOOмл.

II. Для приготовления 80% и 65%-ных растворов уксусной кислоты используют очищенную кислоту и свежеперегнанную дистиллированную воду.

I2. Приготовление градуировочных растворов ароматических углеводородов в 80% (или 65%)-ной уксусной кислоте.

Раствор № I. В мерную колбу емкостью IO мл вносят 5 мл 80%-ной уксусной кислоты, взвешивают, прибавляют 2-3 капли бензола, взвешивают, прибавляют 3-4 капли толуола, взвешивают, добавляют 4-5 капель этилбензола, взвешивают, добавляют 4-5 капель мета- (или пара-)ксилола, взвешивают, добавляют 5-6 капель орто-ксилола, взвешивают. Содержимое колбы доводят до метки 80%-ной уксусной кислотой. По разности I и 2, 2 и 3, 3 и 4, 4 и 5, 5 и 6 взвешиваний определяют навески каждого углеводорода и рассчитывают его концентрацию в растворе (мг/л).

Растворы № 2, № 3, № 4 и № 5, содержащие по IOO, IO, I и 0,I мг/л каждого углеводорода готовят в мерных колбах на IOO мл последовательным разбавлением 80%-ной кислотой предыдущих растворов.

У. Описание определения

I мл уксуснокислого концентрата из поглотительного прибора переносят в стаканчик, емкостью I,5-2 мл (внешним диаметром IO-I2 мм). В пенициллиновый флакон пипеткой вводят 2 мл 40%-ного раствора едкого кали. Затем пинцетом опускают стаканчик во флакон таким образом, чтобы их содержимое не соприкасалось. Флакон закрывают резиновой пробкой и герметизируют его с помощью алюминиевого колпачка и приспособления для обжима колпачков. Между фланцами флакона и резиновой пробкой прокладывают кружок диаметром 20 мм из полиэтиленовой или фторопластовой пленки для устранения сорбции углеводородов резиновой пробкой. После этого флакон переворачивают, чтобы кислота и щелочь полностью смешались и оставляют на I5 мин для установления постоянной (комнатной) температуры.

Газовую фазу из флакона отбирают медицинским шприцем на 2 мл и вводят в испаритель хроматографа. Отбор следует производить многократной прокачкой шприца (5-7 раз) для устранения сорбции паров анализируемых веществ стенками шприца.

Аналогичным образом анализируют нейтрализованные в замкнутых флаконах стандартные растворы ароматических углеводородов в уксусной кислоте, а также проверяют чистоту исходной уксусной кислоты.

Условия газохроматографического анализа: Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Колонка стальная или стеклянная 2 м х 3 мм с 20% апиезона L на хромосорбе W или сферохроме-I. Температура колонки 90°С, испарителя 180°С. Расход газа-носителя (азота) 20 мл/мин, водорода 30 мл/мин, воздуха 300 мл/мин. Доза 2 мл. При анализе образцов атмосферного воздуха с содержанием ароматических углеводородов на уровне 0,1 - 1 ПДК рабочая шкала электрометра хроматографа I-5 х 10^{-11}А, самописца 10 мв.

УI. Обработка результатов

Количественный анализ проводят по методу абсолютной калибровки. Градуировочный график строят в координатах: высота пика на хроматограмме паровой фазы над нейтрализованным уксуснокислым раствором (мм) - концентрация ароматического углеводорода в уксуснокислом растворе (мг/л).

Концентрацию ароматического углеводорода в исследуемом воздухе $C_г$ (мг/м^3) рассчитывают по формуле

$$C_г = 10^3 \cdot C_ж / K \quad ,$$

где $C_ж$ - концентрация ароматического углеводорода в уксуснокислом концентрате, определяемая по градуировочному графику, мг/л; К - коэффициент распределения ароматического углеводорода между уксусной кислотой и воздухом при температуре отбора пробы (Значения К приведены в таблице); 10^3 - коэффициент пересчета.

Погрешность определения ароматических углеводородов в воздухе (включая погрешности приготовления стандартных растворов, построения градуировочного графика и воспроизводимость дозирования газовых проб в хроматограф с помощью шприца типа "Рекорд") составляет 7-14%. При проверке методики на модельных паро-газовых смесях расхождение между введенными и найденными концентрациями углеводородов составило в среднем 3-6% и не превышало 13% в диапазоне определяемых содержаний 4,50-0,02 мг/м^3.

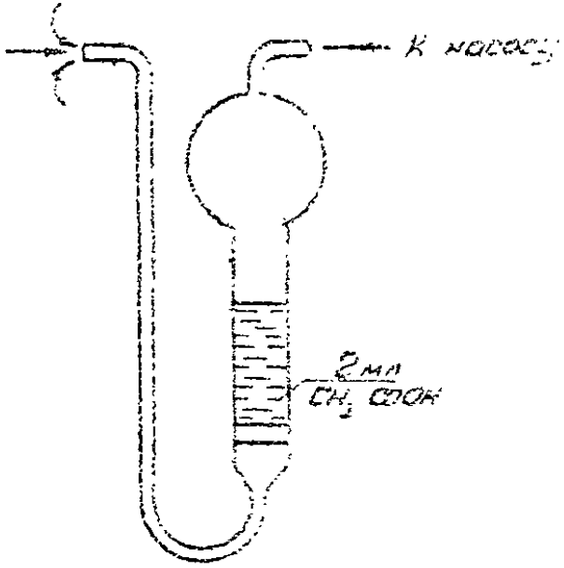
Таблица

Температура, °С	Коэффициенты распределения ароматических углеводородов в системе "уксусная кислота - воздух"				
	бензол	толуол	этилбензол	м-ксилол	о-ксилол
	80%-ная уксусная кислота				
0	680	1720	2280	3680	3970
15	390	850	1280	1880	2220
20	310	670	1130	1580	1890
25	270	520	980	1300	1560
30	220	420	780	1110	1300
35	190	350	580	880	1040
	65%-ная уксусная кислота				
-20	790	1810	2440	3060	4150
-15	615	1420	1910	2390	3270
-10	440	1020	1370	1720	2380
- 5	360	810	1110	1370	1900
0	280	600	850	1010	1410

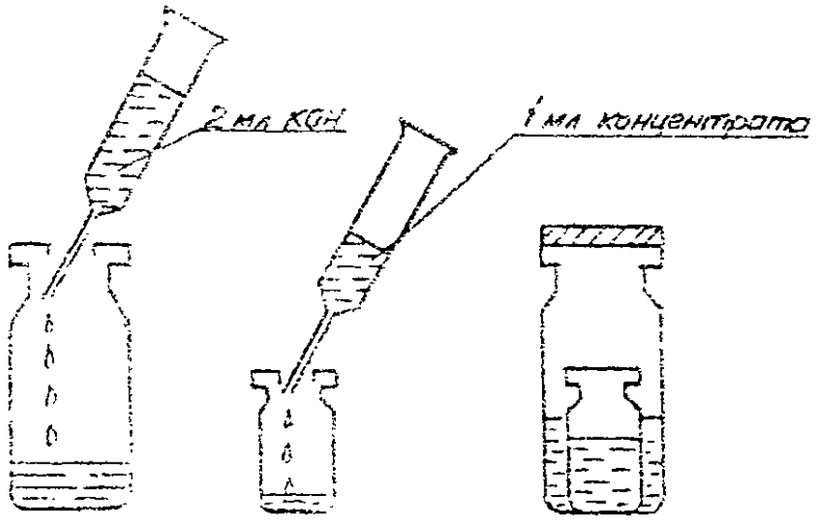
Примечание. В указанных условиях анализа пики м- и п-ксилолов на хроматограмме не разделяются. Их содержание рассчитывается суммарно, в формуле используются значения К для м-ксилола.

УП. Техника безопасности

Все работы с реактивами (уксусной кислотой и ароматическими углеводородами) необходимо проводить в вытяжном шкафу.
При работе на газовом хроматографе необходимо выполнять обычные требования, рекомендуемые при эксплуатации этих приборов.

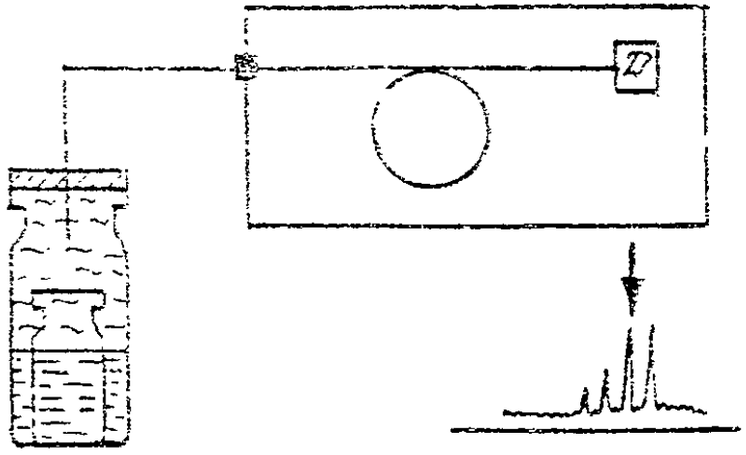


Отбор пробы



Подготовка пробы





Газохроматографический анализ

gost.e-ecolog.ru