УТВЕРЖДАЮ

Главный Государственный
санитарный врач Республики
Беларусь

В.П.Филонов

"24" сентября 1992 г.

№ 268

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА И НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОЗДУХЕ

HCN М.м. 27,03

Цианистый водород(синильная кислота) - бесцветная жидкость, с запахом горького миндаля. Т кип. 25,7 °С, Т пл. - 13,3 °С. Хорошо растворим в воде, этаноле, эфире.

В воздухе находится в виде паров.

Цианистый водород относится к сильно действующим ядовитым веществам. Вызывает нарушение тканевого дыхания, а при остром отравлении - паралич сердца и смерть. Оказывает раздражающее действие на кожу и глаза. При хроническом действии приводит к нарушению основного и водного обмена, поражению центральной нервной системы.

ПДК цианистого водорода в воздухе 0,3 мг/м^3(р.з.), 0,01 мг/м^3 (атм.).

$CH_2=CHCN$ М.м. 53,06

Нитрил акриловой кислоты (НАК) - бесцветная жидкость со специфическим запахом, напоминающим пиридин. Т кип. 77,3 °С, Т пл. - 84,5 °С. Растворим в воде (7,3%), эфире, этаноле.

В воздухе находится в виде паров.

gost.e-ecolog.ru

НАК относится к сильно действующим ядовитым веществам. Воздействие на живой организм сходно с действием синильной кислоты. Вызывает расстройство деятельности желудочно-кишечного и дыхательного трактов, центральной нервной системы. При попадании на кожу вызывает раздражение с возможным развитием токсического и аллергического дерматита.

ПДК нитрила акриловой кислоты в воздухе 0,5 мг/м^3(р.з.), 0,02 мг/м^3(атм.).

Характеристика метода

Метод основан на превращении HCN и НАК (после его окисления до цианида) в бромциан ($BrCN$) с дальнейшим измерением последнего газохроматографически на приборе с детектором по электронному захвату.

Для измерения HCN в отсутствии НАК для концентрирования воздушной пробы используют водный раствор гидроокиси натрия.

Для измерения НАК в отсутствии HCN для концентрирования воздушной пробы используют щелочной раствор перманганата калия.

Раздельное измерение HCN и НАК при их совместном присутствии в воздухе осуществляется за счет того, что отбор проб проводится с концентрированием последовательно на раствор углекислого калия и щелочной раствор перманганата калия. При отборе проб воздуха цианистый водород поглощается раствором углекислого калия, а НАК "проскакивает" этот раствор и поглощается щелочным раствором перманганата калия, окисляясь до нелетучего цианида.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме для HCN - 0,0015 нг, НАК - 0,003 нг.

Нижний предел измерения в воздухе для HCN - 0,00025 мг/м^3, НАК - 0,0005 мг/м^3 (при отборе 10 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций HCN в воздухе от 0,00025 до 2,5 мг/м^3, НАК - от 0,0005 до 5 мг/м^3.

Измерению не мешают ацетонитрил, аммиак, предельные и непредельные углеводороды, ароматические углеводороды (бензол, толуол. ксилолы), фенол, окислы азота и серы.

Суммарная погрешность измерения для HCN и НАК не превышает $\pm$ 15%.

Время выполнения измерения, включая отбор проб, около 20 минут

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с детектором по электронному захвату
Колонка стеклянная длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм
Аспирационное устройство
Поглотительные приборы Рыхтера
Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-75, вместимостью 10 мкл
Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50 и 100 мл
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1-10 мл
Пробирки вместимостью 5 и 10 мл с полиэтиленовыми пробками
Трубки соединительные силиконовые для переливания крови диаметром 5-6 мм

Реактивы, растворы и материалы

Аммоний роданистый, СТ СЭВ 222-75, хч
Нитрил акриловой кислоты , ч, МРТУ 6-09-2487-65
Калий углекислый, хч, ГОСТ 4221-76, 40%-ный раствор
Натрия гидроокись, чда, ГОСТ 4328-77, 0,05 н раствор
Бромистоводородная кислота, ч, ГОСТ 2062-77, 40%-ный раствор
Калий марганцевокислый, ГОСТ 20490-75, хч, 0,1 н раствор
Раствор $KMnO_4$ щелочной (1,75 мл 0,1 н $KMnO_4$ доводят до 100 мл 0,05 н NaOH)
Калий бромистый, хч, ГОСТ 4260-74
Калий бромноватокислый, хч, ГОСТ 4457-74
Раствор бромид-бромата 0,1 н (2,78 г $KBrO_3$, 15 г KBr в 1 л дистиллированной воды)
Кислота серная, ГОСТ 4204-77, хч, разбавленная 1:1
Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265-52, медицинский для наркоза
Толуол, чда, ГОСТ 5789-78
Натрий салициловокислый, ГОСТ 17627-72, 3%-ный раствор
Гидразин-сульфат, чда, ГОСТ 5841-74, 2%-ный раствор
Стандартный раствор НАК № 1. Во взвешенную мерную колбу вместимостью 25 мл, содержащую 10 мл дистиллированной воды, вносят 1-2 капли НАК. Колбу повторно взвешивают, доводят объем до метки водой и рассчитывают содержание НАК в 1 мл полученного раствора. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 2 недель.

Стандартный раствор № 2 с содержанием НАК 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № I дистиллированной водой. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение недели.

Стандартный раствор № 3 с содержанием НАК 2 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 дистиллированной водой. Стандартный раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение 3 дней.

Стандартный раствор № I роданистого аммония (для измерения цианистого водорода) готовят растворением 0,I н фиксанала роданистого аммония в 40%-ном растворе углекислого калия или 0,I н растворе гидроокиси натрия. I мл 0,I н раствора роданистого аммония соответствует 5,8I мг роданид-ионов или 2,7 мг цианистого водорода. Стандартный раствор устойчив в течение месяца.

Стандартный раствор роданистого аммония № 2 с концентрацией соответствующей концентрации цианистого водорода I00 мкг/мл готовят разбавлением 3,7 мл стандартного раствора № I до I00 мл 40%ным раствором углекислого калия или соответственно 0,I н раствором гидроокиси натрия.

Стандартный раствор роданистого аммония № 3 с концентрацией соответствующей концентрации цианистого водорода I мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 40%-ным раствором углекислого калия или соответственно 0,I н раствором гидроокиси натрия. Стандартный раствор устойчив в течение недели.

Хроматон *N*-*AW* (фракция 0,I6-0,20 мм) с I5% полиэтиленгликоля I500 (ЧССР)

Полисорб-I (фракция 0,3-0,5 мм)

Азот газообразный, осч, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором

Отбор проб воздуха

Для измерения в воздухе концентраций HC*N* в отсутствии НАК или в случае, если нет необходимости в измерении НАК, воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют через поглотительный сосуд Рыхтера, содержащий 5 мл 0,I н раствора *N*aOH.

Для измерения в воздухе HC*N* и НАК при совместном присутствии воздух с таким же расходом аспирируют через два последовательно соединенных с помощью силиконовой трубки поглотительных сосуда Рыхтера, содержащих соответственно по 5 мл 40%-ного раствора

KO*H*

K_2CO_3 (в первом поглотителе) и щелочного раствора $KMnO_4$ (во втором поглотителе). Поглотительный сосуд со щелочным раствором $KMnO_4$ охлаждают (вода со льдом). Для измерения в воздухе концентраций НАК в отсутствии HCN воздух с таким же расходом аспирируют через поглотительный сосуд Рыхтера, содержащий 5 мл щелочного раствора $KMnO_4$ при охлаждении (вода со льдом).

Подготовка к измерению

Хроматографическую колонку с помощью вакуума заполняют готовой насадкой хроматон N- AW с 15% ПЭГ 1500 и кондиционируют при 100 °С в течение 12 часов в токе газа-носителя или полисорбом-1 и кондиционируют при 180 °С в течение 12 часов.

Градуировочные растворы НАК от 0,001 до 0,02 мкг/мл и роданистого аммония (в пересчете на HCN от 0,0005 до 0,05 мкг/мл) готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора НАК № 3 дистиллированной водой и стандартного раствора роданистого аммония № 3 40%-ным водным раствором углекислого калия, или соответственно 0,1 н раствором гидроокиси натрия. Растворы готовят в день анализа.

В 1 мл каждого градуировочного раствора для измерения HCN в пробирке на 5 мл с полиэтиленовой пробкой добавляют по каплям 0,5 мл H_2SO_4 (1:1)(в случае 40%-ного раствора K_2CO_3 добавление кислоты проводят осторожно из-за вспенивания), затем 0,1 мл бромид-броматной смеси. Пробирку встряхивают до равномерного окрашивания в желтый цвет и добавляют 0,1 мл 2%-ного раствора гидразинсульфата или 0,1 мл 3%-ного раствора салицилсвокислого натрия до обесцвечивания жидкости. К раствору добавляют 1 мл смеси эфир-толуол (4:1) или чистого толуола, пробирку герметично закрывают полиэтиленовой пробкой и энергично встряхивают в течение 3 минут. Вводят 3 мкл каждого эфир-толуольного или толуольного экстракта в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану. Строят градуировочный график, выражающий зависимость высоты (мм) пика от концентрации компонента (мкг/мл). Построение градуировочного графика необходимо проводить не менее чем по 6 точкам, проводя 5 параллельных измерений для каждой концентрации.

В 1 мл каждого градуировочного раствора для измерения НАК в пробирке на 5 мл с полиэтиленовой пробкой добавляют 2 мл щелочного раствора $KMnO_4$, 2-3 капли концентрированной бромистоводородной кислоты. Раствор встряхивают до равномерного окрашивания

в желтоватый цвет. Затем добавляют 0,1 мл 2%-ного раствора гидразин-сульфата или 0,1 мл 3%-ного раствора салициловокислого натрия до обесцвечивания жидкости. К раствору добавляют 1 мл смеси эфир-толуол (4:1) или толуола, пробирку герметично закрывают полиэтиленовой пробкой и энергично встряхивают в течение 3 минут. Вводят 3 мкл каждого экстракта в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану и строят градуировочный график как в предыдущем случае.

После проведения экстракции пробы могут храниться в герметично закрытых пробирках в течение недели.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб на колонке с ПЭГ-1500

Температура термостата колонки	60 °С
Температура испарителя	150 °С
Температура детектора	100 °С
Скорость потока газа-носителя	160 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	600 мм/час
Время удерживания BrCN	3 мин 25 с

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб на колонке с полисорбом-1

Температура термостата колонки	120 °С
Температура испарителя	150 °С
Температура детектора	150 °С
Скорость потока газа-носителя	240 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	600 мм/час
Время удерживания BrCN	40 с

Проведение измерения

Для измерения HCN 1 мл поглотительного раствора (0,1н NaOH или 40%-ного K_2CO_3) сливают из поглотителя в пробирку на 5 мл с полиэтиленовой пробкой и далее ведут обработку пробы как и в случае приготовления градуировочных растворов для измерения HCN. 3 мкл эфир-толуольного или толуольного слоя вводят с помощью микрошприца в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Записывают хроматограмму и вычисляют высоту пика. По градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента.

Для измерения НАК I мл поглотительного раствора (щелочной раствор $KMnO_4$) сливают в пробирку на 5 мл с полиэтиленовой пробкой, добавляют I мл дистиллированной воды и далее ведут обработку пробы, как и в случае приготовления градуировочных растворов для измерения НАК. 3 мкл эфир-толуольного или толуольного слоя вводят с помощью микрошприца в испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану. Записывают хроматограмму и вычисляют высоту пика. По градуировочному графику находят концентрацию определяемого компонента.

Расчет концентрации

Концентрацию НСМ и НАК в воздухе в мг/м^3 (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot в}{V}$$, где

а - концентрация компонента, найденная по градуировочному графику, мкг/мл;

в - общий объем поглотительного раствора, мл;

V - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л.

Разработчики: ст.н.сотр. Перцовский А.Л.,
мл.н.сотр. Немыцкий А.С.

gost.e-ecolog.ru