МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР
ГЛАВНОЕ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ

(приложение № 1 к списку ПДК № 3086-84
от 27 августа 1984 г.)

Москва, 1985

gost.e-ecolog.ru

" УТВЕРЖДАЮ "

ЗАМ. ГЛАВНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
САНИТАРНОГО ВРАЧА СССР

_____ В.Е.Ковшило

№ 3917-85

" 22 " июля 1985г.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ

(приложение №1 к списку ПДК № 3086-84
от 27 августа 1984 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.Гинигиной, к.м.н.Л.А.Тепикиной,

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Акрекс.....5

Бариевый феррит.....9

Бромистый водород.....I4

I,3-Ди(2,4-ксилимино(-2-метил-2-азопропан),(митак).....20

N,*N*-Диметил-*N*-(3-тетрафторэтоксифенил)мочевина, (томилон).....25

4,4-Дихлордифенилтрихлорметилкарбинол,(кельтан, акарин, катан, дикофол, хлорэтанол, ДТМС).....28

Марганец-цинковый феррит.....32

Метан, этан, пропан, этилен, пропилен, н-бутан, изобутан.....38

4-Метил-5,6-дигидро- α -пиран, (МДГП).....43

4-Метилентетрагидропиран, (МТГП).....5I

Монометиламин, (метиламин, аминометан).....57

Никель-цинковый феррит.....6I

Окись углерод.....67

Ртуть.....72

Свинец и его соединения.....77

Терефталевая кислота.....8I

Узген, (метил I-(бутил-карбомоил)-2-бензимидазолкарбамат).....86

Фенол.....9I

Формальдегид.....97

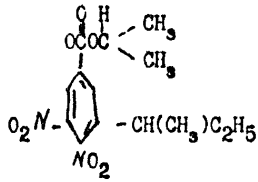
Хлоропрен.....I0I

Хлорциклогексилтиофталамид, (СЦ-ЦТФ).....I08

-Циклогексилтиофталамид, (ЦТФ).....II2

А К Р Е К С x)

(О-изопропил-(2,4-динитро-6-изобутилфенил)карбонат)



Мол.масса 326,31

Твердое кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 62°С. Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, плохо растворимо в воде.

В воздухе может находиться в виде паров и аэрозоля.

I.Принцип и характеристика метода

Определение акрекса основано на использовании газожидкостной хроматографии с применением детектора по захвату электронов. Отбор проб с концентрированием.

Нижний предел измерения акрекса 0,0005 мкг

Диапазон измеряемых концентраций в атмосферном воздухе от 0,004 до 8мг/м^3

Определению акрекса не мешают тиодан,которан,ДНОК,ДДТ,ГХЦГ

2.Аппаратура

Хроматограф с детектором по захвату электронов

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной Iм и внутренним диаметром 3,5мм

Аспирационное устройство

Патроны металлические для закрепления фильтров

---

x) Саидова Т.Х.,Убайдулаев Р.У.,Узбекский НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний,г.Ташкент

Трубки гофрированные стеклянные длиной 55мм

Микрошприцы МШ-10, емкостью 10мкл

Ротационный испаритель, ИР-1

Прибор для отгонки растворителей, МРТУ 25-11-67-77

Посуда лабораторная, ГОСТ 1770-74

Линейка и лупа измерительные

3.Реактивы и растворы

Акрекс, х.ч.

н-Гексан

Хроматон N-AW-HMД , зернением 0,16-0,2мм (твердый носитель)

Метилсилоксан SE-30 (неподвижная фаза)

Насадка для хроматографической колонки состоит из SE-30, нанесенной в количестве 5% (от веса твердого носителя) на хроматон.

Силикагель марки АСМ, КСМ, МСМ с величиной зерен 0,5-1,0 мм, обработанный минеральными кислотами (соляной и азотной, разбавленными (1:1), отмытый водой и проактивированный в течение 4-х часов при 400°С

Азот газообразный в баллоне с редуктором

Основной стандартный раствор с содержанием акрекса 100мкг/мл готовят перед употреблением растворением 0,0025г акрекса в гексане в мерной колбе емкостью 25мл

Рабочий стандартный раствор с содержанием акрекса 2мкг/мл готовят из основного стандартного раствора соответствующим разбавлением гексаном.

4.Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации акрекса воздух аспирируют через фильтр АФА-ВП-20 и последовательно соединенную гофрированную трубку, заполненную 3г силикагеля со скоростью 2л/мин в течение 30минут

5.Ход анализа

Фильтр с пробой дважды промывают(малыми порциями)по 10 мл гексана. К гофрированной трубке с пробой присоединяют стеклянную воронку и промывают адсорбированный акрекс 25-ю мл гексана (против потока поглощения).Экстракты объединяют, гексан отгоняют с помощью ротационного испарителя до 0,2-0-3мл и далее упаривают на воздухе досуха. Сухой остаток растворяют в 1мл гексана.

Прибор включают в соответствии с инструкцией и выводят на следующий режим:

температура термостата колонок	200°С
температура испарителя	250°С
температура термостата детектора	220°С
скорость потока газа-носителя (азота)	60 мл/мин
скорость диаграмной ленты	600 мм/час
объем вводимой пробы	2мкл
ток усилителя	$1x10^{-10}$А
время удерживания акрекса	6мин 45 сек

В испаритель через уплотнение вводят 2мкл пробы. На полученной хроматограмме определяют высоты пиков проб.Количественное определение акрекса проводят методом расчета соотношения высот пиков пробы и стандарта, введенных в прибор при анализе пробы. По полученным средним данным из 3-5 определений вычисляют количество акрекса.

6.Расчет анализа

Содержание акрекса (Смг/м³) в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot H_2 \cdot B_2}{H_I \cdot B_I \cdot У} \text{ мг/м}^3$$, где

А-количество акрекса в стандарте,мкг

H_1- высота пика стандарта, мм

H_2- высота пика пробы, мм

B_1- объем пробы,введенной в хроматограф, мл

B_2- общий объем пробы, мл

У- объем анализируемого воздуха , л

БАРИЕВЫЙ ФЕРРИТ [x]

$BaO \cdot 6Fe_2O_3$ Мол. масса 1111,56

Твердое кристаллическое вещество коричневого цвета, температура плавления $\geqslant$ 1500°С, температура кипения $\geqslant$ 2000°С, ферромагнитная точка Кюри на уровне 450°С. Не растворяется в воде, не летуч и не имеет запаха.

1. Принцип и характеристика метода

Метод основан на образовании двух окрашенных соединений при взаимодействии железа с О-фенантролином и бария при взаимодействии с сернокислым аммонием.

Нижний предел обнаружения железа - 2,0 мкг, бария - 2,0 мкг в анализируемом объеме .

Диапазон измеряемых концентраций для железа от 0,01 до 0,4 мг/м^3 для бария - от 0,0033 до 0,12 мг/м^3.

Суммарная погрешность результатов измерений составляет 18% для железа и 22% для бария при доверительной вероятности 0,95.

Определению бария не мешает титан, цирконий, железо. Определению железа не мешают барий, титан, алюминий, висмут. Определению железа мешают медь, осмий, рутений.

2. Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для измерения скорости и объема аспирируемого воздуха

Плексигласовый патрон для закрепления фильтров

Колбы мерные, ГОСТ 1770-64, емкостью 25, 50; 100 мл

Тигли фарфоровые емкостью 10-20 мл

Фотоэлектроколориметр с максимумом пропускания при длине волны 500 нм, кюветами длиной 50 и 10 мм и погрешностью определения ± 1,0%

Пипетки, ГОСТ 20292-74

Колбы мерные, ГОСТ 1770-64

---

x) Модификация Ройзенблат Е.Н., Ивановой К.П., Ермаченко Т.П. ВНИИреактивэлектрон, Донецкий гос. медицинтитут им. М. Горького

Печь муфельная

Фильтры АФА-ВП-10

3. Реактивы и растворы

Аммоний сернокислый, ГОСТ10873-73, хч, 20% раствор

Буферный раствор pH 5,5 готовят следующим образом: 150 г аммония уксуснокислого растворяют в воде, прибавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и доводят до 1 л водой

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Гидроксиламин солянокислый, ГОСТ 5456-65, чда, 10% раствор

Крахмал растворимый, 1%-ный раствор, свежеприготовленный

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, хч, разбавленная 1:1,0 и 0,01 н. растворы

Трилон Б, ГОСТ 10652-73, чда, 1%-ный раствор

О-фенантролин, индикатор, 2%-ный раствор в 0,1 н. соляной кислоте

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл бария, готовят растворением 0,1778 г соли $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в воде и доводят объем до 100 мл водой

Раствор, содержащий 10 мкг Ba в 1 мл, готовят соответствующим разбавлением водой стандартного раствора

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл железа, готовят растворением 0,1430 г оксида железа в 10 мл разбавленной 1:1 кислоты. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки

Раствор, содержащий 10 мкг железа в 1 мл, готовят разбавлением 0,01 н. солянокислой стандартного раствора

4. Калибровочный график определения железа и бария

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. Для этого чистые фильтры извлекают из пакета, обрезают края и помещают в фарфоровые чашки. Затем на фильтры наносят рабочий стандартный раствор в соответствии с таблицами 1 и 2 и обрабатывают аналогично пробам.

Таблица I

Стандартные растворы для определения железа

Растворы	№ стандартов							
	I	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный раствор с содержанием железа 0,0I мг/мл, мл	0	0,2	0,5	I,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Содержание железа, мкг	0	2,0	5,0	I0,0	20,0	40,0	60,0	80,0

Таблица 2

Стандартные растворы для определения бария

Растворы	№ стандартов								
	I	2	3	4	5	6	7	8	9
Рабочий стандартный раствор с содержанием бария 0,0I мг/мл, мл	0	0,2	I,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Содержание бария, мкг	0	2,0	I0,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0

По полученным средним данным из 6 проб строят калибровочный график в координатах "концентрация - оптическая плотность".

5. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации воздух аспирируют через фильтр со скоростью 40 л/мин в т е течение 25 минут. В зоне отбора пробы замеряют температуру и барометрическое давление.

6. Ход анализа

После отбора пробы фильтр вынимают из патрона, обрезают опресво-

данные края и помещают в фарфоровый тигель. Тигель ставят в холодную муфельную печь, постепенно поднимая температуру, озоляют и прокаливают пробу при температуре 600-700°С в течение 30 минут. Охлаждают тигель, прибавляют 2 мл конц. HCl и растворяют сухой остаток при нагревании до 80°С. Содержимое тигля переносят в колбу емкостью 25 мл, тигель ополаскивают водой, которую переносят в ту же колбу (раствор "А"). Аналогично и одновременно готовят контрольную пробу, используя для этой цели чистый фильтр.

6.I. Определение железа в пробе

В мерные колбы емкостью 25 мл помещают по 5 мл раствора А и контрольной пробы, прибавляют по 5 мл воды, по I мл I% раствора трилона Б, по I мл I0% раствора калий-натрия винокислого, по 2 мл I0% раствора гидроксиламина, по 2 мл 0,2% о-фенантролина и по 5 мл буферного раствора pH 5. Растворы доводят водой до метки и перемешивают. Через I0 мин замеряют оптическую плотность относительно контрольной пробы на фотоэлектроколориметре в кюветах с рабочей длиной I0 мм, при длине волны 500 нм.

6.2. Определение бария в пробе

В мерные колбы емкостью 25 мл помещают I5 мл раствора "А" и I5 мл контрольной пробы, прибавляют по I мл крахмала, I мл трилона Б, 5 мл буферного раствора и 3 мл аммония сернокислого. Растворы доводят до метки водой и перемешивают. Через 30 мин замеряют оптическую плотность относительно контрольной пробы на ФЭК в кюветах с толщиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны 500 нм.

Расчет результатов анализа

Содержание железа С и бария C_I вычисляют по формулам:

$$C = \frac{a \cdot 25}{V \cdot V_{20}}, \text{ мг/м}^3; \qquad C_I = \frac{a_I \cdot 25}{V \cdot V_{20}}, \text{ мг/м}^3$$

где a (a_I) - содержание железа (бария), найденное по калибровочному графику, мкг; V - объем раствора, взятый для анализа, мл; V_{20} -

объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

В бариевом феррите соотношение железа к барию должно быть близким к 4,3. Если найденное соотношение железа к барию ($\frac{C}{C_I}$) больше 4,3, то это свидетельствует о наличии в исследуемом воздухе наряду с ферритом других соединений железа. В этом случае содержание феррита в воздухе (X) в мг/м^3 определяют по найденному содержанию бария C_I по формуле:

$$X = C_I \cdot 7{,}14,$$

где 7,I4 - коэффициент пересчета бария на бариевый феррит. Если найденное соотношение железа к барию меньше 4,3, что возможно при загрязнении воздуха солями бария, расчет содержания феррита в воздухе (X) в мг/м^3 производят по найденному содержанию железа (C), используя формулу:

$$X = C \cdot I{,}67$$

где I,67 - коэффициент пересчета железа на бариевый феррит.

БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД x)

HBr

Мол.масса 80,9

Бесцветный газ с резким запахом, плотность 2,I6 (по воздуху) Хорошо растворим в воде.

I.Принцип и характеристика метода

Метод основан на полярографическом определении бромистого водорода путем перевеления его в бромид с последующим окислением гипохлоритом калия до бромата. Регистрируется полярографическая волна отвечающая переходу 6 электронов при восстановлении бромата при $E_{1/2}$=I,7в. Режим работы прибора переменный.Скорость развертки напряжения 5 в/с, период кипения ртути 2-3сек.Переключатель чувствительности I:I0.

Предел обнаружения бромистого водорода в воздухе 0,04 мг/м^3

Погрешность определения ± I5%

Диапазон измеряемых концентраций от 0,04 до 0,6 мг/м^3

Определению бромистого водорода не мешают бром, иод, хлориды, гипохлориды, хлораты, перхлораты, кислород. Определению мешают катионы, образующие с бромидами нерастворимые соединения.

2.Аппаратура

Полярограф ПП1

Аспирационное устройство

Поглотительные приборы с пористой пластинкой,ТУ 25-II1081-75

Колбы мерные, ГОСТ I770-74

Пипетки,ГОСТ 20292-74

Фарфоровые чашки емкостью 25мл

2.Реактивы и растворы

Калий гидроокись,чда.,ГОСТ 4203-65

---

x)Ухабов В.М. ,Пермский медицинский институт

Калий бромид,х.ч.,ГОСТ 4I60-74

Натрий сульфит,чда,ГОСТ 5644-75

Кислота уксусная,ледяная,х.ч.,ГОСТ 6I-275

Калий гипохлорит,кристал.,IM раствор. При отсутствии гипохлорита калия можно использовать раствор, полученный насыщением на холоду 2М раствора гидроокиси калия газообразным хлором.

Магния перхлорат,ч.,ТУ 6-09-386-7.

Калия иодид,х.ч.,ГОСТ 4232-74

Вода дистиллированная в стеклянной аппаратуре,ГОСТ 3I60-5I

Рабочий раствор гидроокиси калия, Iм. 56г гидроокиси калия растворяют в дистиллированной воде в колбе емкостью Iл

Рабочий раствор уксусной кислоты Iм. 67,6мл концентрированной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде в колбе емкостью Iл.

Насыщенный раствор сульфита натрия готовят растворением 30г сульфита натрия в дистиллированной воде в колбе емкостью I00мл при 20°С.

Основной стандартный раствор бромида калия с содержанием 0,Iмг брома в Iмл готовят растворением 0,0744г бромида калия в дистиллированной воде в колбе емкостью Iл.

Рабочий стандартный раствор бромида калия с содержанием 0,002мг/мл бром-иона готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора бромида калия водой.

4.Отбор проб

Воздух со скоростью Iл/мин аспирируют через два последовательно соединенных поглотительных прибора с пористой пластинкой, содержащих по 5мл IM раствора гидроокиси калия.Перед поглотительными приборами устанавливается стеклянная трубочка с ангидроном и стеклянная трубочка объемом 2см^{3}с иодидом калия, просушенным при I80-200°С.

Содержимое поглотительных приборов переносят в фарфоровую чашечку,

приборы ополаскивают водой, которую также переносят в чашечку. Щелочную реакцию пробы нейтрализуют добавлением I0мл IM раствора уксусной кислоты. Затем пробу выпаривают при I80°С и к остатку добавляют 2мл IM раствора гипохлорита калия для растворения сухого остатка и окисления бромидов до броматов. Пробу оставляют на 5минут. По истечении этого времени к раствору добавляют 6мл IM раствора едкого калия и 2мл свежего насыщенного раствора сульфита натрия и выдерживают в течение 5 минут. После этого пробу переносят в электролизер, продувают азотом в течение 5 минут и полярографируют. На полярограмме отмечают волну, соответствующую потенциалу восстановления броматов ($E_{I/2}$= -I,7в). Содержание бром-иона определяют по градуировочному графику.

5.Калибровочный график

Для приготовления смеси бромистого водорода с воздухом рекомендована установка, схема которой приведена на рисунке I. Устройство состоит из из емкости заданного объема, изготовленной из дюралюминия и снабженной образцовым манометром для точного измерения избыточного давления (3), вентилем тонкой регулировки(2) и устройством для ввода проб шприцем .В ёмкости посредством вакуумного насоса создается вакуум и вентилем (2) перекрывается выходное отверстие. Шприцем отбирают необходимое количество чистого бромистого водорода и вводят в вакуумированную ёмкость, в которой разбавляют бромистый водород азотом особой чистоты посредством подключения через редуктор баллона с азотом к вакуумированной ёмкости. Давление в ёмкости доводят до 2-3-х избыточных атмосфер.Контроль за давлением ведется по манометру (3). Через I0 минут полученная смесь может использоваться для следующего разбавления. Для этого вентилем тонкой регулировки создается необходимый расход смеси, который регулируется ленным расходомером (5). Разбавление смеси проводят очищенным возду-

хом.Перемешивание происходит в смесительной камере (7). Смеси применяют через 15–20 минут после установления заданного режима разбавления. В зависимости от необходимой концентрации бромистого водорода устанавливаются следующие расходы согласно таблице I.

Приготовление смеси бромистого водорода с воздухом путем разбавления исходной смеси

Таблица I

Концентрация HBr в исходной смеси, мг/л	Расход исходной смеси, мл/мин	Расход воздуха для разбавления, л/мин	Концентрация HBr в разбавленной смеси, мг/м³
0,475	2	20	0,047
(2мл HBr в ёмкости объемом 5л	4	20	0,095
и давлении 2атм)	8	20	0,190
	20	20	0,475
	40	20	0,93

Для построения калибровочного графика можно использовать стандартные растворы бромида калия в соответствии с таблицей 2.

Стандарты обрабатывают и анализируют в условиях анализа проб (п.4). Калибровочный график строят в координатах "высота полярографического пика ,мм - содержание бромистого водорода,мкг/мл анализируемого раствора".

6.Расчет анализа

Концентрацию бромистого водорода в атмосферном воздухе(C, мг/м³) вычисляют по формуле

$$C = \frac{1{,}01 \cdot C_0 \cdot V_р}{K \cdot V_{асп}} \text{ мг/м}^3 \text{ , где}$$

1,01 -коэффициент пересчета бром-иона в бромистый водород

C_0 -концентрация брома в растворе, мкг/мл

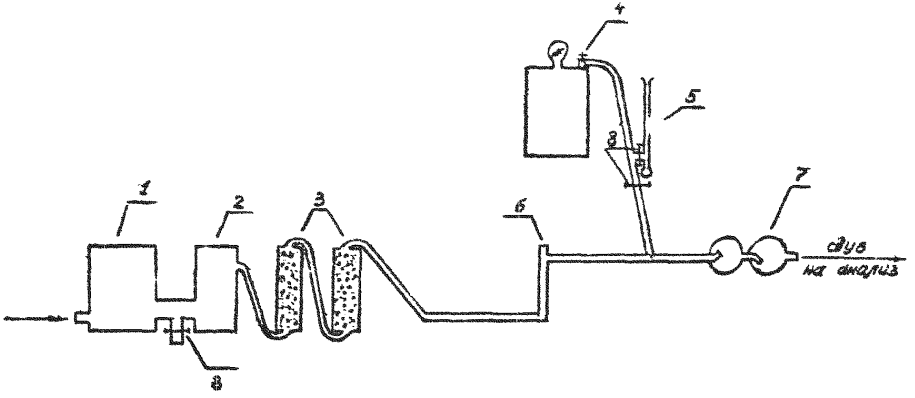


Рис.I Схема установки для приготовления стандартной смеси бромистого водорода с воздухом

I – Побудитель расхода воздуха

2 – Фильтр противогаза марки В (ТУ 6-I6-I976-75)

3 – Фильтр с силикагелем марки КСК (ГОСТ 3956-76)

4 – Дозирующее устройство с бромистым водородом

5 – Пенный расходомер

6 – Ротаметр

7– Смеситель

8 – Зажимы

$У_{р}$ - общий объем раствора анализируемой пробы, мл

Уасп.- объем аспирируемого воздуха на анализ, л

К-коэффициент для приведения анализируемого воздуха к нормальным условиям

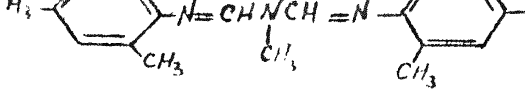
Шкала стандартов для построения калибровочного графика

Таблица 2

Растворы	Номера стандартов								
	I	2	3	4	5	6	7	8	9
Основной стандартный раствор бромида калия, мл	-	-	-	-	-	-	0,5	I,0	2,0
Рабочий стандартный раствор бромида калия, мл	-	0,5	I,0	2,5	5,0	I0,0	-	-	-
Калий гидроокись IM, мл	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Уксусная кислота IM, мл	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Калий гипохлорит IM, мл	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Калий гидроокись IM,	Во все стандарты по 6 мл								
Сульфит натрия, насыщенный раствор, мл	Во все стандарты по 2мл								
Содержание бром-иона, мкг/мл	0	0,I	0,2	0,5	I,0	2,0	5,0	I0,0	20,0

I,3-ДИ(2,4-КСИЛИМИНО(-2 МЕТИЛ-2-АЗОПРОПАН)

(МИТАК) *)



$C_{19}H_{23}N_3$

Мол.масса 298,4

Митак - белое кристаллическое вещество. Температура плавления 86-87°С. Растворимость в воде - I мг/л, в ацетоне и толуоле - 300 г/л. При взаимодействии с разбавленными кислотами образует соли. Сильные кислоты быстро разрушают митак. Выпускается в виде эмульсии, содержащей 200 г/л действующего вещества.

Применяется как акарицид против большинства видов растительных клещей.

Агрегатное состояние в воздухе - пары и аэрозоль.

I. Принцип и характеристика метода.

Определение основано на концентрировании паров и аэрозоля митака из воздуха путем его аспирации через фильтр и жидкую поглотительную среду, экстракции препарата из фильтра этанолом, упаривании растворителя и последующем хроматографическом анализе с использованием термоионного детектора.

Минимально определяемое количество в анализируемом объеме 0,002 мкг в мкл.

Диапазон измеряемых концентраций 0,008-0,I мг/м^3.

Определению не мешают: фозалон, рогор, антио, базудин.

2. Аппаратура.

Хроматограф с термоионным детектором

---

*) Ахунова Н.Ш., Агзамова А.М. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, г.Ташкент

Колонка хроматографическая стеклянная длиной I м и внутренним диаметром 3,0 мм.

Микрошприцы типа МШ-IO

Аспирационное устройство с расходомером

Фильтродержатель для фильтров, диаметром 70 мм

Поглотительные приборы с пористой пластинкой № I

Ротационный испаритель ИР-I

Посуда лабораторная, ГОСТ I770-74

3.Реактивы, растворы, материалы

Митак, х.ч.

Исходный стандартный раствор с содержанием I00 мкг/мл митака готовят растворением I0 мг митака в ацетоне в мерной колбе емкостью I00 мл. Рабочие стандартные растворы с содержанием 0,5-I-2-3-4-5-6 мкг/мл, готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора ацетоном в мерной посуде.

Ацетон, ч, д.а., ГОСТ 2603-79

Этанол, ч. ТУ I9-II-39-69

Хроматон N- AW, силанизированный НМДS, зернением 0,I6-0,2мм (твердый носитель)

SE-30 (жидкая фаза)

Насадка для заполнения хроматографической колонки -5% SE-30 на хроматоне N-AW-НМДS (может быть использована продажная)

Лед

Поваренная соль

Бумажные фильтры "синяя лента" размером 70мм ТУ 6-09-I678-77

Фильтры АФА-ВП-20

4.Отбор проб

Исследуемый воздух со скоростью I л/мин аспирируют в течение 30 минут через последовательно соединенные фильтродержатель с фильтром "синяя лента" (или АФА-ВП-20) и поглотительный прибор, заполненный I0 мл этанола, погруженного в смесь льда и поваренной соли(в соотношении 3:I).

После заполнения поглотительного прибора, отмечают уровень жидкости(ставят метку на приборе) и в процессе отбора пробы, по мере испарения жидкости, в поглотительный прибор добавляют спирт.

5.Условия и режим работы хроматографа

Хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, затем тщательно отмывают сначала холодной водопроводной водой, затем дистиллированной, ополаскивают ацетоном, сушат, продувают азотом. Подготовленную колонку заполняют насадкой (хроматон N -AW, силанизированный HMDS с 5% SE-30) и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре 240°С в течение 20-24 часов(термостата прибора, предварительно"заглушив"детектор) до получения стабильной нулевой линии. Подготовленную колонку подсоединяют к детектору. Включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на следующий режим:

температура колонки	- 230°С
температура испарителя	- 270°С
расход азота	- 40 мл/мин
расход водорода	- I5 мл/мин
расход воздуха	- 300мл/мин
скорость диаграмной ленты	- 240 мм/час
рабочая шкала электрометра	- $5xI0^{-II}$а

Объем вводимой пробы - 4 мкл. При указанном режиме время удерживания митака -7 мин 30 сек, растворителя (ацетона) -10 сек.

6. Ход анализа

Фильтр, содержащий пробу, вынимают из пакета, обрезают опрессованные края и помещают в химический стакан. Заливают фильтр 10 мл этанола и экстрагируют препарат в течение 15 минут. Раствор количественно переносят в колбу ротационного испарителя. Фильтр тщательно отжимают стеклянной палочкой и повторяют операцию еще раз. Объединяют экстракты с содержимым поглотительного прибора и отгоняют растворитель на ротационном испарителе до объема, примерно, 0,3-0,5мл, а затем, подсушивают остаток досуха на воздухе. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона и 4 мкл вводят в испаритель хроматографа.

На полученной хроматограмме измеряют площадь пика анализируемого вещества. Количество вещества в пробе определяют по калибровочному графику.

7. Калибровочный график[x]

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. С этой целью в испаритель хроматографа вводят при рабочем режиме по 4 мкл стандартных растворов, содержащих 0,5-1,0-2,0-4,0-5,0-6,0 мкг/мл, что соответствует 0,002-0,004-0,008-0,016-0,02-0,024 мкг митака. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков стандартных растворов и по средним данным из 5-ти определений строят калибровочный график зависимости площади пика от количества вещества

---

[x] Экспериментально установлено, что митак извлекается из фильтров полностью.

8. Расчёт анализа

Концентрация митака в воздухе определяется по формуле:

$$C = \frac{A \times Б}{В \times У_{20}}$$, где:

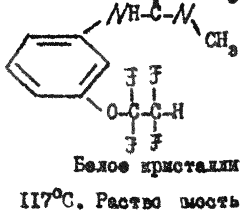
В-количество раствора, взятого для анализа, мл

Б-объём всей пробы, мл

А-количество митака, найданно' в анализируемом объёме пробы по калибровочному графику, мкг

$У_{20}$ объем воздуха, взятый для анализа и приведённый к нормальным условиям, л.

N,*N*-ДИМЕТИЛ-*N* - (3-ТЕТРАФТОРЭТОКСИФЕНИЛ) МОЧЕВИНА[x] (ТОМИЛОН)



Мол. масса
280,0

Белое кристаллическое вещество с температурой плавления 115-117°С. Растворимость в воде-225 мг/л при 25°С. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Выпускается в виде 65% смачивающегося порошка. Применяется как гербицид для обработки хлопчатника. Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на концентрировании томилона из воздуха на бумажный фильтр, последующей экстракции этилацетатом, упаривании последнего и ГЖХ разделении с применением детектора электронного захвата.

Нижний предел обнаружения - 0,004 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций 0,005-0,5 мг/м^3.

Определению не мешают: изомеры ГХЦГ, антио, полиум, болстар.

2. Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб

Хроматограф с детектором по захвату электронов и разделительной стеклянной колонкой длиной 1 м и внутренним диаметром 3,5 мм

Микрошприцы МШ-10

Ротационный испаритель ИР-1

Секундомер

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб

---

[x] Чупкунов А.Б., Шарипов И.М. - Узбекский НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний МЗ Уз ССР

Посуда лабораторная, ГОСТ 1770-74, 20292-74

Патрон плексигласовый для закрепления фильтра, диаметром 7,0см

3. Реактивы, растворы, материалы

Томилон, х.ч.

Стандартные растворы томилона в этилацетате, содержащие 100,10,0 и 1,0 мкг/мл

Хроматон N-AW-ДМСS размером 0,16-0,2 мм (носитель для неподвижной фазы)

Силикон эластомер -SE-30 (неподвижная фаза)

Азот особой чистоты в баллонах с редукторами

Этилацетат, х.ч., ГОСТ 22300-76

Фильтры бумажные "синяя лента" диаметром 7,0 мм, ТУ 6-09-1678-77

4. Отбор проб

Для определения разовой концентрации исследуемый воздух аспирируют со скоростью 5 л/мин через бумажный фильтр, укреплённый в фильтродержателе. Продолжительность отбора проб 20 минут.

После отбора пробы фильтр вынимают из патрона, складывают запылённой стороной внутрь и помещают в бумажный пакет, доставляют в лабораторию.

5. Ход анализа

Промытую хроматографическую колонку заполняют готовой насадкой (N-AW-ДМСSс 3% SE-30). Колонку кондиционируют при температуре 160°С в течение 10 часов в токе азота со скоростью 1 л/час при отсоединённом детекторе.

Включают хроматограф согласно инструкции и выводят на рабочий режим: температура термостата колонок 130°С

температура испарителя 150°С

температура детектора 230°С

Скорость газа-носителя	3 л/час
Показатель электрометра усилителя	$1{,}0\times10^{-10}$ А
Объём вводимой пробы	4 мкл
Время удерживания томилона	3 мин 03 сек

Фильтр вынимают из пакета, обрезают опрессованные края, помещают в химический стакан ёмкостью 100 мл, обрабатывают 10 мл этилацетата, помешивая стеклянной палочкой. Обработку повторяют трижды. Экстракты объединяют и упаривают с использованием ротационного испарителя до объёма , примерно 0,2 мл. Далее пробу испаряют досуха, к сухому остатку добавляют 0,5 мл этилацетата. 4 мкл раствора вводят в испаритель хроматографа.

6. Калибровочный график[x]

Для построения калибровочного графика в испаритель хроматографа вводят по 4 мкл стандартного раствора с содержанием томилона 100, 10 и 1 мкг/мл, что соответствует 0,4-0,04-0,004 мкг томилона в анализируемом объёме пробы раствора. Анализ проводят 3-5 раз в режиме, рекомендованном для анализа прб. Вычисляют среднее значение площадей пиков и строят калибровочный график в координатах "площадь пика-количество томилина".

7. Расчёт анализа

Концентацию томилона (мг/м^3) в атмосферном воздухе вычисляют по формуле:

$$C_{мг/м^3} = \frac{A \cdot B \cdot 10^{-3}}{У \cdot a} \text{ мг/м}^3\text{, где:}$$

а-анализируемый объём пробы, мкл

А-количество томилона в анализируемом объёме пробы ,мкг

В- объём всей пробы, мл

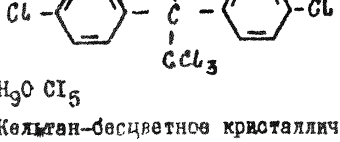
У-количество анализируемого воздуха, л

---

x Экспериментально доказано отсутствие потерь и хорошая воспроизводимость результатов при обработке стандартных растворов аналогично обработке проб.

4,4-ДИХЛОРДИФЕНИЛТРИХЛОРМЕТИЛКАРБИНОЛ[x]

(Кельтан, акарин, катан, дикофол, хлорэтанол, ДТМС)



$C_{14}H_9OCl_5$ Мол.масса 370,49

Кельтан–бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 104–105°С. В воде практически не растворим. Растворяется в бензоле, этаноле и гексане. В присутствии щелочей постепенно разрушается. Выпускается в форме 20% эмульсии и 18,5% смачивающегося порошка. Агрегатное состояние в воздухе –пары, аэрозоль.

Кельтан относится к средне–токсичным веществам, обладает выраженными кумулятивными свойствами.

I. Принцип и характеристика метода

Определение кельтана основано на его концентрировании из воздуха путем аспирации последнего через слой силикагеля, десорбции препарата бензолом, упаривании последнего, и хроматографическом анализе раствора препарата в гексане с использованием детектора по захвату электронов.

Минимально определяемое количество –0,001 мкг в 2 мкл хроматографируемого объема.

Диапазон измеряемых концентраций при отборе 30 л воздуха составляет 0,013 –0,2мг/м^3.

2. Аппаратура и посуда

Хроматограф с детектором по захвату электронов и со стеклянной колонкой длиной 150см и внутренним диаметром 3,5 мм

---

[x] Убадуллаев Р.У., Саидова Т.Х. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, г.Ташкент

Аспирационное устройство с расходомером

Трубки стеклянные гофрированные, длиной 55мм, заполненный 1,8-2,0 граммами силикагеля.

Микрошприцы МШ-10 (емкостью 10 мкл)

Вакуумный ротационный испаритель

Лупа и линейка измерительные

Баня водяная

Набор лабораторных сит "Физприбор" или аналогичного типа

Посуда лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770-74 и 20292-74

3. Реактивы, растворы, материалы

Кельтан, х.ч.

Н-гексан, ТУ 6-09-3379-78

Ацетон, ГОСТ 2603-71

Бензол, х.ч., ГОСТ 5955-75

Азотная кислота, конц., ГОСТ 701-78

Хроматон N - SUPER, зернением 0,16-0,20 мм (носитель неподвижной фазы)

Полиметилфенилсилоксановая жидкость ОВ-17 (неподвижная фаза)

Насадка для хроматографической колонки (5% ОВ-17 на хроматоне N - SUPER). Готовят следующим образом: В выпарительной чашке взвешивают 30 г носителя, добавляют 1,5 г ОВ-17, растворенной в ацетоне (объем достаточный для того, чтобы покрыть весь сорбент), аккуратно помешивая, испаряют ацетон на водяной бане. Чашку с насадкой помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры 110-120°С и выдерживают примерно 30 минут, до полного исчезновения запаха ацетона.

Силикагель марки КСМ, измельченный, просеянный через сита размером 1,0-1,5мм, промытый разбавленной азотной кислотой (1:1),

затем водой до нейтральной реакции, высушенный и проактивированный при температуре 250°С в течение 3-х часов. Хранят в посуде с крышкой.

Газообразный азот, ГОСТ 9293-74, в баллонах с редуктором.

Исходный стандартный раствор кельтана с содержанием 100мкг/мл готовят растворением 10 мг кельтана в мерной колбе емкостью 100мл.

Рабочие стандартные растворы с содержанием кельтана 0,5-2,0-4,0-7,5мкг/мл. Готовят в мерной посуде соответствующим разбавлением исходного раствора гексаном.

4. Отбор проб

Воздух со скоростью 1 л/мин аспирируют через трубку гофрированную, заполненную 2,0-1,8г промытого и высушенного силикагеля. Продолжительность отбора пробы -30 минут.

5. Условия и режим работы хроматографа

Хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, тщательно отмывают водопроводной, затем дистиллированной водой, ополаскивают гексаном, сушат, продувают азотом. Подготовленную колонку заполняют насадкой и кондиционируют в токе азота при температуре 230°С в течение 8-10 часов.

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура колонки -	220°С
температура детектора -	230°С
температура испарителя -	250°С
скорость потока газа-носителя -	40 мл/мин
скорость продувочного газа -	120 мл/мин
скорость диаграмной ленты -	600 мм/час
шкала усилителя -	2.10^{-10}а

При указанном режиме работы хроматографа время удерживания кельтана -2 мин 36 сек,растворителя - 5 секунд.

6.Ход анализа

Трубку с отобранной пробой доставляют в лабораторию и извлекают кельтан,пропуская через неё 10-15мл бензола,вводя его пипеткой против потока воздуха(при отборе пробы).Раствор собирают в чашку выпарительную и испаряют бензол на водяной бане досуха. К сухому остатку приливают 0,8 мл гекса и 2 мкл раствора вводят в испаритель хроматографа.

Количественное определение проводят путем сравнения площадей пиков стандартных растворов и проб , и их концентраций. Для этой цели до и после анализа проб в испаритель хроматографа вводят по 2 мкл стандартных растворов кельтана,содержащих 0,5-2,0-4,0-7,5 мкг/мл,что соответствует 0,001-0,004-0,008-0,015 мкг[x]. Вычисляют среднее из 5 определений.

7.Расчет анализа

Содержание кельтана в воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot S_2 \cdot V_2}{S_1 \cdot V_1 \cdot V_{20}}$$, где:

А-количество кельтана в стандартном растворе,введенном в хроматограф,мкг.

S_1-площадь пика стандартного раствора,введенного в хроматограф мм^2.

S_2-площадь пика полученного при анализе пробы кельтана,мм^2

V_1-объем пробы,вводимой в хроматограф,мл

V_2-общий объем пробы,мл

V_{20}-объем воздуха,отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям,л.

---

[x] Экспериментально установлено,что кельтан десорбируется полностью в условиях,предложенных в инструкции

МАРГАНЕЦ - ЦИНКОВЫЙ ФЕРРИТ[x)]

$m\,Fe_2O_3 \cdot n\,MnO \cdot q\,ZnO \cdot p\,H_2O$ Мол. масса 235÷240

где m = 64 моль% p = I,5

n = 33

q = II,5

Кристаллическое вещество, темно-коричневого цвета, температура кипения I600°С, не растворяется в воде, не имеет запаха, не летуч.

I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на образовании двух окрашенных комплексных соединений при взаимодействии железа с О-фенатролином и марганца с реагентом I-(2-пиридилазо)-нафтолом (ПАН) /I/.

Нижний предел обнаружения железа и марганца - I,0 мкг в анализируемом объеме.

Диапазон измеряемых концентраций для железа - 0,0I-0,4 мг/м^3, для марганца - 0,00I6-0,02 мг/м^3.

Суммарная погрешность результатов измерений составляет 20% при доверительной вероятности 0,95.

Определению железа в присутствии трилона Б не мешают барий, титан, алюминий, висмут, цинк, никель, марганец, кадмий.

Определению марганца в присутствии тартрата и роданида калия не мешает железо, никель, алюминий, хром, индий, висмут, цинк.

2. Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для измерения скорости и объема аспирируемого воздуха.

Плексигласовый патрон для закрепления фильтра.

Фильтры АФА-ВП-I0

Секундомер, ГОСТ 5072-79

Барометр, ГОСТ 23696-79

---

x) Модификация Розенблат Е.Н., Ивановой К.П., Ермаченко Т.П. ВНИИреактивэлектрон, Донецкий гос.мединститут им.М.Горького

Фотоэлектроколориметр, с погрешностью измерения ± I,0%, со светофильтром с максимумом пропускания 500 и 564 нм и кюветами длиной I0мм.

Колбы мерные, ГОСТ I770-74, (I00 и 25 мл)

Пипетки, ГОСТ 20292-74

Цилиндр, ГОСТ I770-74, на I0,0 и 50 мл с ценой деления 0,I мл

Цилиндр, ГОСТ I770-74, на I000 мл

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ I949-74

Тигли фарфоровые

Печь муфельная

Делительная воронка, емкостью 50 мл.

3. Реактивы и растворы

Калий-натрий винокислый, ГОСТ 5845-70, хч, I0% раствор

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, хч

Гидроксиламин солянокислый, ГОСТ 5456-65, чда, I0% раствор

Кислота соляная, ГОСТ 3II8-77, хч, конц. и 0,I н. раствор

I-(2-пиридилазо)-нафтол, индикатор; 0,2% раствор (спиртовой)

Хлороформ, ГОСТ 20015-74

Марганец сернокислый безводный, ГОСТ 435-4I, хч

Трилон Б, ГОСТ I06[illegible]-73, чда; I% раствор

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773-72, хч

Аммоний уксуснокислый, ГОСТ 3II7-68, хч

Аммиак водный, ГОСТ 3760-64, хч

Уксусная кислота, ГОСТ С I-75, хч

О-фенантролин - индикатор, 0,2% раствор в 0,I н. соляной кислоте

Квасцы железоаммонийные, ГОСТ 4206-48, хч

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Исходный стандартный раствор Mn^{+2} с содержанием 0,I мг/мл готовят растворением 0,0275 г соли $MnSO_4$ в воде в мерной колбе емкостью I00 мл содержащей 0,I мл конц. серной кислоты.

Рабочий стандартный раствор с содержанием I0 мкг/мл Mn^{+2} готовят разбавлением исходного раствора водой в I0 раз. Готовят перед

использованием.

Исходный стандартный раствор Fe^{+3} с содержанием 0,1 мг/мл готовят растворением в мерной колбе емкостью 100 мл 0,0864 г соли железоаммонийных квасцов $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в воде, содержащей 1 мл конц. серной кислоты

Рабочий стандартный раствор железа с содержанием 10 мкг Fe^{+3}/мл готовят разведением в 10 раз исходного раствора 0,01 н. раствором H_2SO_4. Готовят перед использованием

Буферный раствор с pH 5. Готовят растворением в воде 150 г уксуснокислого аммония. К раствору прибавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и объем доводят до 1000 мл водой.

Буферный раствор с pH 10. Готовят растворением в воде 54 г хлористого аммония. К раствору прибавляют 350 мл аммиака и объем доводят до 1000 мл водой.

4. Калибровочные графики для определения железа и марганца

Для построения калибровочных графиков готовят соответствующие шкалы стандартов. Для этого чистые фильтры извлекают из пакетов, обрезают опрессованные края и помещают в фарфоровые чашки. Затем на фильтры наносят стандартные растворы в соответствии с таблицами 1 2 и обрабатывают аналогично пробам (п.6.9).

Таблица 1

Стандартные растворы для определения железа

Растворы	№ стандартов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный раствор с содержанием железа 0,01мг/мл, мл	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Содержание железа, мкг	0	2,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0

Таблица 2

Стандартные растворы для определения марганца

Растворы	№ стандартов							
	I	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный раствор с содержанием марганца 0,0I мг/мл, мл	0	0,I	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	I,2
Содержание марганца, мкг	0	I,0	2,0	3,0	5,0	7,0	9,0	I2,0

По полученным средним данным из 6 проб строят калибровочные графики в координатах "концентрация - оптическая плотность".

5. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации исследуемый воздух аспирируют через фильтр со скоростью 40 л/мин в течение 25 минут. В зоне отбора пробы замеряют температуру и барометрическое давление.

6. Ход анализа

После отбора пробы фильтр вынимают из патрона, обрезают опрессованные края и помещают в фарфоровый тигель. Тигель ставят в холодную муфельную печь, постепенно поднимая температуру, озоляют и прокаливают пробу при температуре 600-700°С в течение 30 минут. Тигель охлаждают, прибавляют 2 - 3 мл конц. соляной кислоты и растворяют сухой остаток при нагревании до 80°С. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл. Тигель ополаскивают водой, которую переносят в ту же колбу (раствор А).

Аналогично, и одновременно готовят контрольную пробу, используя для этой цели чистый фильтр.

6.I. Определение железа в пробе

В мерные колбы емкостью 25 мл помещают по 5 мл раствора А и кон-

трольной пробы, прибавляют по 5 мл воды, по I мл I% раствора трилона Б, по I мл I0% раствора калий-натрий винокислого, по 2 мл I0% раствора гидроксиламина, по 2 мл 0,2% О-фенантролина и по 5 мл буферного раствора с pH5. Растворы доводят водой до метки и перемешивают. Через I0 минут замеряют оптическую плотность пробы на ФЭК в кюветах с рабочей длиной I0 мм при длине волны 500 нм.

6.2. Определение марганца в пробе

В одну делительную воронку емкостью 50 мл помещают I5 мл раствора А, в другую - I5 мл контрольного раствора, прибавляют по I мл I0% раствора калий-натрий винокислого, по 2 мл 5% раствора роданида калия, по 3 мл I0% раствора гидроксиламина, по 5 мл буферного раствора с pH I0 и по 2 мл 0,I% раствора реагента ПАН. Растворы в делительных воронках перемешивают, прибавляют по I0 мл хлороформа и проводят экстракцию. После разделения фаз органический слой собирают в сухую мерную колбу емкостью 25 мл. Экстракцию хлороформом повторяют еще 2 раза порциями по 5 мл хлороформа. Органические экстракты объединяют и объем их доводят в мерной колбе до метки хлороформом. Замеряют оптическую плотность полученного раствора на ФЭК при длине волны 564 нм относительно контрольной пробы в кюветах с рабочей длиной I0 мм.

Расчет результатов анализа

Содержание железа С (или марганца C_I) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{25 \cdot a}{V \cdot V_{20}}$$

где а - содержание железа (марганца), найденное по калибровочному графику, мкг; V - объем раствора, взятый для анализа, мл; V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

Содержание марганец-цинкового феррита в воздухе (Х) в мг/м³ вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot 2; \quad X_I = C_I \cdot 6,7$$

где C – содержание железа (мг/м^3), а C_I – содержание марганца (мг/м^3) в пробе; 2 и 6,7 – соответственно коэффициенты пересчета железа и марганца на феррит. Если содержание феррита, найденное по двум формулам, отличается незначительно, то это служит свидетельством, что в воздухе находится порошок марганец-цинкового феррита.

МЕТАН, ЭТАН, ПРОПАН, ЭТИЛЕН, ПРОПИЛЕН, н-БУТАН, ИЗОБУТАН x)

Вещество	Формула	Мол.масса	Темп.кип., °С	Растворимость
Метан	CH_4	I6,04	-I6I,5	хорошо-в этиловом эфире, в воде почти нерастворим
Этан	C_2H_6	30,07	-88,6	хорошо растворим в спирте
Этилен	$CH_2{=}CH_2$	28,05	-I03,9	хорошо растворим в спирте, эфире
Пропан	C_3H_8	44,09	- 42,2	растворим в эфире
Пропилен	$CH_3CH{=}CH_2$	42,08	- 47,8	растворим в спирте, уксусной кислоте
Изобутан	$(CH_3)_2CHCH_3$	58,I2	- II,7	в эфире, хлороформе, спирте растворим
н-Бутан	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	58,I2	- 0,5	растворим в спирте, эфире;

В воздухе вещества могут находиться в газообразном состоянии.

I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на использовании газоадсорбционной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры.

Погрешность определения ±I0%

Предел обнаружения при работе на шкале измерителя малых токов $I0 \times I0^{-I2}$ А и диапазон измеряемых концентраций:

---

x) Н.И.Казнина, Н.Б.Зябкина, Н.П.Зиновьева, НИИ общей и коммунальной гигиены им.А.Н.Сысина АМН СССР

Вещества	Предел обнаружения, мкг	Диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3
Метан	0,001	0,2 - 2000
Этан	0,0025	0,5 - 200,0
Этилен	0,0025	0 5 - 200,0
Пропан	0,004	0,8 - 180,0
Пропилен	0,004	0,8- 180,0
н-Бутан	0,0025	0,5 - 200,0
изо-Бутан	0,003	0,6 - 190,0

Не мешают определению сернистый газ, оксид и диоксид углерода, оксиды азота.

2.Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали длиной 2м и внутренним диаметром 3мм

Пипетки газовые стеклянные емкостью 0,5-1л,ГОСТ 18954-73

Шприцы медицинские емкостью 100-150мл,ТУ 64-1-295-72

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

Секундомер, ГОСТ 5073-72

3.Реактивы и растворы

Порапак Q (насадка для хроматоррафической колонки) 50-80 меш

Метан ,ТУ 609

Этилен,СТП 3817452-78

Этан, ТУ 38 101491-74

Пропилен, ТУ 38 101491-74

Пропан, ТУ 38 101490-74

изо-Бутан, ТУ 38 101492-74

н-Бутан, ТУ 38 101497-74

Азот,воздух,водород газообразные в баллонах с редукторами

Перед заполнением хроматографической колонки насадкой её промывают СМС, водой, спиртом, бензолом, четыреххлористым углеродом и высушивают в токе сухого воздуха или азота. Колонки заполняют, используя вакуумный насос (водоструйный). Затем колонку помещают в термостат прибора, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют при температуре 190-200°С в течение 24 часов с одновременной продувкой газом-носителем. По истечении этого времени колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме прибора.

4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации воздух отбирают в газовые пипетки или шприцы емкостью 100-150мл путем десятикратного воздухообмена в течение 10 минут. Время хранения пробы не более 1 суток

5. Ход анализа

Хроматограф включают в в соответствии с инструкцией и устанавливают следующий режим:

температура термостата колонок	25°С
скорость программирования температур	11°С/мин
температурный интервал	25-150°С
скорость подачи газа-носителя (азота)	40мл/мин
скорость подачи водорода	28 мл/мин
скорость подачи воздуха	280 мл/мин
скорость диаграмной ленты	600 мм/час
времена удерживания:	
метана	1 минута
этилен	3 мин 15 сек
этан	4 мин 5 сек
пропилен	8 мин 55 сек
пропан	9 мин 30 сек
изо-бутан	3 мин 20 сек
н-бутан	4мин 15 сек

Перед анализом отобранные пробы воздуха в пипетках или шприцах термостатируют при 25°С в течение 5 минут. Затем отбирают 5мл пробы и вводят в хроматографическую колонку через испаритель при температуре термостата колонок равной 25°С. и после выхода метана (через Iмин 30сек включают программу температур. На полученной хроматограмме вычисляют площади пиков исследуемых веществ путем умножения высоты пика на ширину, измеренную на середине высоты. Количественную оценку проводят с использованием калибровочного графика.

6.Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят стандартные газовоздушные смеси. Для чего в вакуумированные газовые пипетки емкостью 0,5л вводят по Iмл исследуемых веществ (метана, этана, бутана, пропана, этилена, пропилена, изо-бутана), отобранных из баллонов в шприцы (баллоны должны быть снабжены редукторами). Затем смесь разбавляют чистым воздухом или азотом. Концентрация каждого вещества в смеси составит: для метана-0,00143 мг/мл, этилена-0,0025 мг/мл, этана-0,00268мг/мл, пропилена-0,00375мг/мл, пропана-0,00381мг/мл, изо-бутана-0,00519мг/мл, Бутана-0,00519мг/мл.

Iмл смеси вводят в вакуумированную газовую пипетку емкостью Iл и разбавляют чистым воздухом или азотом. Стандартные газовоздушные смеси с содержанием 0,00143 мкг/мл метана, 0,0025мкг/мл этилена, 0,00268мкг/мл этана, 0,00375 мкг/мл пропилена, 0,00381мкг/мл пропана, 0,00519 изо-бутана, 0,00519мкг/мл н-бутана используют для калибровки детектора и построения калибровочного графика. Стандартные смеси термостатируют при 25°С. В хроматографическую колонку через испаритель вводят от I до 5 мл смеси и на полученной хроматограмме измеряют площади пиков. По полученным средним данным из 3-5-ти определений строят калибровочный график зависимости площади пика от количества вещества.

Пример расчета содержания вещества в стандартной смеси (метан)

Iграммолекула метана составляет I6,4г и занимает объем 22,4л

Iмл метана весит 0,7I6 мг. При введении Iмг метана в газовую пипетку емкостью 0,5л концентрация метана составит:

0,7I6 - 500мл

X - Iмл

$$X = \frac{0,7I6}{500} = 0,00I43мг$$

Iмл смеси вводят в вакуумированную пипетку емкостью Iл и разбавляют воздухом. Полученная газовоздушная смесь содержит 0,00I43мкг/мл метана .

7.Расчет анализа

Концентрацию каждого из анализируемых веществ вычисляют по формуле:

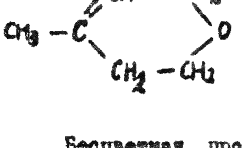
$$C = \frac{A}{У} \text{ мг/м}^3 \text{ , где}$$

С-концентрация вещества в атмосферном воздухе, мг/м^3

А- количество исследуемого вещества,найденное в пробе воздуха,мкг

У - объем анализируемого воздуха, л

4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАН (МДГП)[x]



$C_6H_{10}O$

Мол. масса 98,14

Бесцветная, прозрачная жидкость с температурой кипения 108,8°С. Растворимость в спирте, эфире, хлороформе, ацетоне, диметилформамиде неограниченная. В воде при 20°С растворяется 2,2 г в 100 г раствора. Плотность при 20°С - 0,916 г/см^3. Давление насыщенных паров при 20°С - 12 мм рт. ст.

I. Принцип и характеристика метода.

Метод основан на отборе проб в заполненную силикагелем концентрирующую трубку или газовую пипетку, последующей десорбции диметилформамидом и газохроматографическом анализе на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Минимально определяемая величина МДГП - 0,0025 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций 0,05-0,7 мг/м^3 при условии предварительного концентрирования (на 60 л воздуха) и 0,5 - 5,8 мг/м^3 без концентрирования.

Мешающее влияние. Метод избирателен в присутствии постоянно содержащихся в воздухе веществ (воды, сернистого газа, аммиака, сероводорода, окислов углерода, озона), а также в присутствии сопутствующих веществ при производстве изопрена при их концентрациях, не превышающих 20 мг/м^3: изопрена, метанола, 2-метил-2-пропанола, 3-метил-1-бутен-3-ола, 4-метилентетрагидропирана, 3-метил-3-бутен-1-ола, 4,4-диметил-1,3-диоксана.

---

[x] В.Е.Шефтер, В.А.Ушакова, М.М.Петрунин, Е.И.Корось, Л.К.Ватлина, ВНИИНЕФТЕХИМ, Л., 1983

Погрешность определения метода 18% (с доверительной вероятностью 0,95).

Продолжительность одного измерения - 15 минут.

2. Аппаратура и посуда.

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, с разделительной колонкой из нержавеющей стали длиной 3м, внутренним диаметром 3 мм.

Электроаспиратор с расходомером (поверенный по газовым часам или пенному расходомеру).

Шприцы медицинские со стеклянными поршнями емкостью 100 мл, ТУ 6421-1279-75; и емкостью 5 мл, ТУ 64-1-378-73.

Пипетки газовые, ГОСТ 18954-73.

Микрошприц МШ-10.

Секундомер.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Насос водоструйный.

Баня водяная.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74

Пипетки, ГОСТ 20292-74.

Чашка фарфоровая.

Пробирки градуированные на 5 мл, ГОСТ 10515-75.

Концентрирующие трубки стеклянные длиной 120 мм и внутренним диаметром 7-8 мм (рис. 2).

3. Реактивы, растворы, материалы.

4-Метил-5,6-дигидро-2*H*-пиран, свежеперегнанный с содержанием основного вещества не менее 99,5%.

Исходный стандартный раствор МДГП с концентрацией 600мкг/мл готовят растворением 0,03 г реактива в диметилформамиде в мерной колбе емкостью 50,0 мл. Раствор устойчив в течение 30 дней.

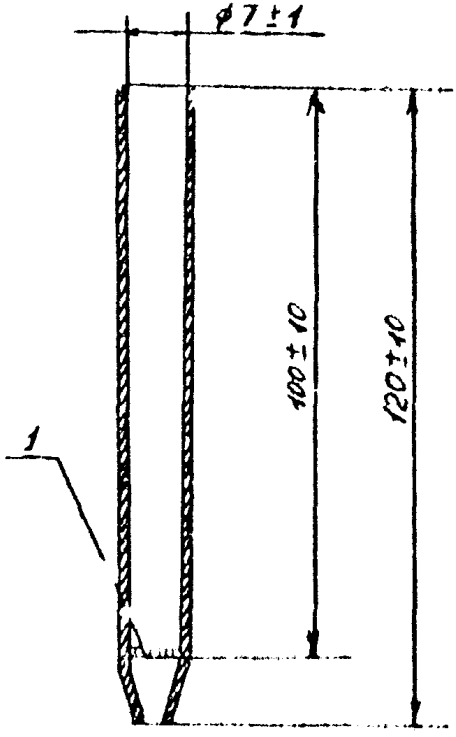


Рис. 2 Концентрационная трубка
1 – впаянная стеклянная пластинка с отверстиями диаметром 1,0 – 1,5 мм

Рабочие стандартные растворы готовят в мерных колбах емкостью 50 мл разведением диметилформамидом 0,1-0,2-0,5-0,6-0,75-1,2 мл исходного раствора общепринятым способом. Полученные растворы содержат 1,2-2,4-6,0-7,2-9,0-14,4 мкг/мл МДП соответственно.

Растворы устойчивы в течение 10 дней.

Диметилформамид, ГОСТ 20289-74.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Хлороформ фармакопейный.

Полифениловый эфир ЭЗ 4Э для хроматографии, ТУ6-09-419-70.

Хроматон-N фирмы "Хаслека"(или его отечественный аналог).

Насадка для хроматографической колонки. Готовят нанесением 10% полифенилового эфира ЭЗ 4Э на хроматон-N от веса последнего. Для этого навеску ЭЗ 4Э растворяют в хлороформе. Хроматон помещают в фарфоровую чашку и заливают подготовленным раствором, чтобы последний полностью его покрыл. Далее растворитель выпаривают сначала при комнатной температуре, затем - на водяной бане при постоянном осторожном помешивании стеклянной палочкой до исчезновения запаха.

Все операции проводятся в вытяжном шкафу.

Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118-77, концентрированная и 10%-ный раствор.

Силикагель АСК, фракции 0,5-0,25 мм, ГОСТ 3956-76.

Силикагель обрабатывают концентрированной соляной кислотой, нагретой до 50-60°С, и далее 10%-ным раствором соляной кислоты до получения бесцветного раствора. Затем силикагель тщательно промывают водой до удаления хлорид-иона, (ГОСТ 10671.7-78), подсушивают до воздушно-сухого состояния и прокаливают в муфеле при 500°С в течение 3-4 часов. Хранят

силикагель в банке с притертой пробкой.

Азот, ГОСТ 9293-74

Воздух, ГОСТ 11882-73

Водород технический, ГОСТ 3022-70.

4. Приготовление хроматографической колонки.

Вымытую и высушенную колонку заполняют подготовленной насадкой и помещают в термостат хроматографа, не присоединяя к детектору. Тренеруют колонку в потоке газа-носителя (азота) при скорости 40-60 мл/мин сначала по 2 часа при температурах 60-90-120-150-200°С и 6 часов при 250°С. Общая продолжительность тренировки составляет 16 часов. Подготовленную колонку подсоединяют к детектору.

5. Режим работы хроматографа

Температура термостата колонки	-80°С
Температура испарителя	- 200°С
Скорость газа-носителя (азота)	- 30 мл/мин
Скорость воздуха	- 300 мл/мин
Скорость водорода	- 30 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	- 240 мм/час
Предел измерения усилителя ИМТ-0,5мА	- $5 \cdot 10^{-12}$

При указанном режиме достигается четкое разделение компонентов, сопутствующих МДГП (см. табл.)

Время удерживания МДГП и сопутствующих веществ

Вещество	Время удерживания	
	абсолютное, мин.	относит.
I	2	3
Формальдегид	0,8	0,09
Изопрен	0,8	0,09

I	2	3
Вода	I,5	0,I6
Метанол	2,0	0,22
2-метил-2-пропанол	2,6	0,28
3-метил-I-бутен-3-ол	2,9	0,32
4-метилентетрагидропиран	6,7	0,73
4-метил-5,6-дигидро-2-пиран	9,2	I,00
3-метил-3-бутен-I-ол	I3,4	I,46
4,4-диметил-I,3-диоксан	I4,I	I,53
Диметилформамид	I6,0	I,74

6. Определение и расчет градуировочной характеристики.

Включают хроматограф согласно инструкции и выводят на рабочий ре. им (п.5). Затем анализируют рабочие стандартные растворы. Для этого в испаритель вводят последовательно по 2 мкл каждого стандартного раствора, что соответствует содержанию МДГП – 0,0024-0,0048-0,0I2-0,0I44-0,0I8-0,0288 мкг. Каждый раствор анализируют не менее 3х раз. Измеряют высоты пиков на хроматограмме.

Градуировочную характеристику "в" вычисляют по формуле:

$$в = \frac{\sum x_i / y_i}{n} \text{ мкг/мм, где:}$$

x_i – содержание МДГП в анализируемом объеме раствора, мкг.

y_i – высота пика МДГП на хроматограмме, мм

n – число определений.

Проверка градуировочной характеристики проводится при изменении условий анализа, но не реже одного раза в квартал.

7. Отбор проб.

Для определения разовой концентрации воздух аспирируют со скоростью 3 л/мин через концентрирующую трубку, заполненную 2 мл силикагеля, в течение 20-30 мин.

При содержании МДГП в воздухе более 0,5 мг/м^3 пробы можно отбирать в газовые пипетки или шприцы, предварительно "промытые"

исследуемым воздухом не менее 6–10 раз.

После отбора пробы концы концентрирующей трубки и газовой пипетки (шприца) закрывают заглушками.

Срок хранения отобранных проб в концентрирующих трубках не более 3х суток, в шприцах (газовых пипетках) – не более 3х часов.

8. Ход анализа.

Включают хроматограф согласно инструкции и выводят его на режим (п.5).

8.1. В концентрирующую трубку с отобранной пробой вводят 5 мл диметилформамида порциями по 0,2–0,3 мл (через отверстие, на которого выходил воздух в процессе аспирации) и собирают первые 3 мл элюата в пробирку с притертой пробкой.[x] Срок хранения элюата не более одного дня.

2 мкл элюата вводят в испаритель хроматографа. С момента начала регистрации на хроматограмме пика ДМФА, температуру термостата колонки повышают до 170°С и при достижении ее поддерживают на этом уровне не менее 20 минут. Затем термостат охлаждают и устанавливают рабочую температуру.

8.2. При отборе пробы в газовую пипетку или шприц отбирают 5 мл исследуемого воздуха предварительно "промытым" или медицинским шприцем и вводят в испаритель хроматографа.

В обоих случаях подсчитывают высоту пика на хроматограмме.

9. Расчет анализа.

9.1. Концентрацию МДГП в газовой пробе "С" расчитывают по формуле: $C = \frac{B \cdot V \cdot 10^3}{V}$ мг/м^3, где:

---

[x] Экспериментально установлено, что 3 мл ДМФА полностью элюируют МДГП из концентрирующей трубки, при концентрациях в пределах 10 ПДК.

У - высота пика МДГП на хроматограмме, мм

В - градуировочная характеристика, выражающая количество МДГП, соответствующую 1 мм, мкг/мм

V - объем пробы воздуха, вводимой в хроматограф, мл.

9.2 Концентрацию МДГП в элюате расчитывают по формуле:

$$C = \frac{10^3 \cdot B \cdot y \cdot V_2}{V_1 \cdot V_3} \quad мг/м^3, \text{ где:}$$

У - высота пика МДГП на хроматограмме, мм

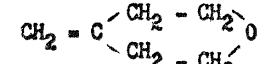
В - градуировочная характеристика, мкг/мм

V_2 - общий объем элюата, мл

V_1 - объем анализируемой пробы, мкл

V_3 - объем воздуха, взятого для анализа, л.

4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАН[X] (4-МТГП)



$C_6H_{10}O$
Мол. масса - 98,14

Бесцветная прозрачная жидкость; плотность при 20°С - 0,901г/см³ $T_{кип}$ - 108,8°С; давление насыщенных паров при 20°С - 31,5 мм рт.ст, растворимость в 100 мл воды при 20°С - 2,2 г; в спирте, эфире, хлороформе, ацетоне растворяется неограниченно.

1. Принцип и характеристика метода

Метод основан на отборе проб в заполненную силикагелем концентрирующую трубку или газовую пипетку, последующей десорбции диметилформамидом и газохроматографическом анализе на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Минимально определяемая величина - 0,003 мкг в анализируемом объеме пробы (2 мкл).

Диапазон измеряемых концентраций 0,075-0,9 мг/м³ при условии концентрирования и 0,6-36 мг/м³ без концентрирования.

Мешающие влияния. Вещества, содержащиеся в воздухе производств изопрена (формальдегид, изопрен, метанол, 2-метил-2-пропанол, 3-метил-1-бутен-3-ол, 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран, 3-метил-3-бутен-1-ол, 4,4-диметил-1,3-диоксан) в количествах, не превышающих 20 мг/м³ определению не мешают.

Погрешность определения не превышает 14% относит. в диапазоне измеряемых концентраций (с доверительной вероятностью 0,95)

Продолжительность одного анализа - 20 мин.

2. Аппаратура и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, хроматографическая колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диа-

---

[X] Шефтер В.Е., Ушакова В.А., Вагина Л.К., Петрунин М.М. ВНИИНЕФТЕХИМ, Л., 1983

метром 3,0 мм

Электроаспиратор с расходомером (поверенный по газовым часам или пенному расходомеру)

Шприцы медицинские со стеклянными поршнями емкостью 1 и 5 мл ТУ 64-1-378-73

Микрошприцы МШ-10

Шприцы со стеклянными поршнями емкостью 100 мл, ТУ 6421-1279--75

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75

Секундомер

Водоструйный насос

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74

Пробирки градуированные, емкостью 5 мл, ГОСТ 10515-75

Пипетки, ГОСТ 20292-74

Концентрирующие трубки (рис. 2, стр. 45)

Чашки фарфоровые

Водяная баня

3. Реактивы и растворы

4-метилентетрагидропиран (МТГП) свежеперегнанный, с содержанием основного вещества не менее 99,5%

Исходный раствор МТГП с содержанием 1,2 мг/мл. Готовят растворением 0,12 г реагента диметилформамидом в мерной колбе емкостью 100 мл.

Стандартный раствор с содержанием МТГП 150 мкг/мл готовят разбавлением исходного раствора диметилформамидом в 8 раз.

Рабочие стандартные растворы МТГП в диметилформамиде с содержанием 1,5-3,0-6,0-12-18 мкг/мл готовят в мерных колбах емкостью 50 мл разведением 0,5-1-2-4-6мл стандартного раствора общепринятым методом, что соответствует 3-6-12-24-36 нг в 2 мкл.

Насадку для хроматографической колонки готовят нанесением ПФЭ

на Хроматоне -N в количестве 10% от веса последнего. Навеску полифенилового эфира растворяют в хлороформе и заливают этим раствором навеску носителя, помещенного в фарфоровую чашку. Растворитель испаряют при комнатной температуре, а затем - на кипящей водяной бане при осторожном помешивании стеклянной палочкой. Все операции проводятся в вытяжном шкафу.

Кислота серная, х.ч., ГОСТ 4204-77 и 50% раствор

Силикагель марки АСК, фракции 0,5-0,25, ГОСТ 3956-76, предварительно обработанный. Для этого силикагель кипятят в смеси растворов перекиси водорода и серной кислоты (1:5) по объему. Обработку проводят несколько раз до получения бесцветного раствора. Затем силикагель тщательно промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы (ГОСТ 10671-5-78), подсушивают до воздушносухого состояния и прокаливают в муфеле при 500°С в течение 3-4 часов. Хранят силикагель в банке с притертой крышкой в эксикаторе.

Азот, ГОСТ 9293-74

Воздух, ГОСТ 11882-73

Водород, ГОСТ 3022-70

Водорода перекись, ч.д.а., ГОСТ 10929-76 и 10-15% раствор.

4. Приготовление хроматографической колонки

Промытую и высушенную колонку заполняют насадкой и тренируют в токе газа-носителя (при скорости 40-60 мл/мин) сначала по 2 часа при температурах 60-90-120-150-200°С) и 5 часов-при температуре 250°С. Общая продолжительность тренировки - 15 часов, после чего колонку подсоединяют к детектору.

5. Режим работы хроматографа

Температура термостата колонки	- 80°С
Температура испарителя	- 200°С
Скорость газа-носителя (азота)	- 30 мл/мин

Скорость воздуха - 300 мл/мин

Скорость водорода - 30 мл/мин

Скорость движения диаграммной ленты - 240 мм/час

Предел измерения усилителя ИМТ-0,5, ма - $5 \cdot 10^{-12}$

При указанных условиях достигается четкое разделение компонентов, сопутствующих МТГП. Времена их удерживания приведены в таблице.

Таблица

Вещество	Время удерживания	
	абсолютное, мин	относительное
Формальдегид	0,8	0,10
Изопрен	0,8	0,10
Вода	1,5	0,20
Метанол	2,0	0,30
2-метил-2-пропанол	2,5	0,40
2-метил-1-бутен-3-ол	2,9	0,40
4-метилентетрагидропиран	6,7	1,00
4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран	9,2	1,40
3-метил-3-бутен-1-ол	13,4	2,00
4,4-диметил-1,3-диоксан	14,1	2,1
Диметилформамид	16,0	2,4

6. Определение и расчет градуировочной характеристики

Включают хроматограф согласно инструкции и выводят на рабочий режим (п.5). В испаритель вводят последовательно по 2 мкл рабочих растворов, что соответствует содержанию 0,003-0,006-0,012-0,024-0,036 [illegible] мкг. Каждый раствор анализируют не менее 3-х раз. Измеряют высоты пиков на хроматограмме. Градуировочную характеристику

"в" вычисляют по формуле:

$$в = \frac{\sum x_i/y_i}{n} \text{ мкг/мл , где}$$

x_i - содержание МТГП в анализируемом объеме раствора, мкг

y_i - высота пика МТГП на хроматограмме, мм

n - число определений

Проверка градуировочной характеристики проводится при изменении условий анализа, но не реже одного раза в месяц.

7. Отбор проб

Для определения разовой концентрации воздух аспирируют со скоростью 3 л/мин через концентрирующую трубку, заполненную 2 мл силикагеля, в течение 20-30 минут.

При содержании в воздухе более 0,5 мг/м^3 пробы можно отбирать в газовые пипетки или шприцы емкостью 100 мл, предварительно "промытые" исследуемым воздухом не менее 10 раз.

После отбора пробы концы концентрирующей трубки и газовой пипетки (шприца) закрывают заглушками.

Срок хранения отобранных проб в концентрирующей трубки не более 3-х суток, в шприцах (газовых пипетках) - не более 3-х часов.

8. Ход анализа

8.1. В концентрирующую трубку с отобранной пробой вводят диметилформамид порциями по 0,2-0,3 мл (через отверстие, из которого выходил воздух в процессе аспирации) и собирают в пробирку с пробкой 3 мл элюата. Срок хранения элюата не более одного дня.

2 мкл элюата вводят в испаритель хроматографа, с момента начала регистрации на хроматограмме пика ДМФА температуру термостата колонки повышают до 170°С и по достижении ее поддерживают на этом уровне не менее 20 мин. Затем термостат охлаждают и устанавливают рабочую температуру.

8.2. При отборе пробы в газовую пипетку или в шприц отбирают 5 мл исследуемого воздуха предварительно "промытым" им медицинским шприцом и вводят в испаритель хроматографа 1-5 мл в зависимости от концентрации МТГП.

9. Расчет анализа

Концентрацию МТГП в газовой пробе "С" вычисляют по формуле:

$$C = \frac{в \cdot у \cdot 10^3}{V} \text{ мг/м}^3, \text{ где:}$$

V - объем пробы воздуха, вводимой в хроматограф, мл

$у$ - высота пика МТГП на хроматограмме, мм

$в$ - градуировочная характеристика, выражающая количество МТГП, соответствующее 1 мм, мкг/мм

Концентрацию МТГП в элюате "C_1" рассчитывают по формуле:

$$C_1 = \frac{10^3 \cdot в \cdot у \cdot V_2}{V_1 \cdot V_3}, \text{ где}$$

$у$ - высота пика МТГП на хроматограмме, мм

$в$ - градуировочная характеристика, мкг/мм

V_2 - общий объем элюата, мл

V_1 - объем анализируемой пробы, мкл

V_3 - объем воздуха, взятого для анализа, л

МОНОМЕТИЛАМИН x)
(метиламин, аминометан)

CH_3NH_2 Мол.масса 31,06

Бесцветный газ. Температура плавления -92,5°С, температура кипения -7,5°С. Хорошо растворим в воде, спиртах, эфире.

Политропный яд, поражающий центральную нервную систему.

I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на конденсации амина с п-нитрофенилдиазонием и фотометрическом определении продукта реакции в щелочной среде.

Предел обнаружения 0,1 мкг монометиламина в анализируемом объеме раствора.

Вторичные и третичные алкиламины не мешают определению. Аммиак мешает определению в количестве выше 50 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций составляет от 0,004 до 0,08 мг/л

2. Аппаратура

Поглотительные приборы с пористой пластинкой, ТУ 25-11106I-75

Фотоэлектроколориметр со светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 520 нм

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74

Пипетки, ГОСТ 2022-74

Фарфоровые чашки емкостью 25мл

Аспирирующее устройство

3. Реактивы и растворы

Монометиламин, 20-30%-й раствор

Основной стандартный раствор монометиламина. Концентрацию амина устанавливают титриметрически. Из исходного монометиламина готовят

x) В.А.Виноградова, Е.Н.Ломазова, Новосибирский НИИ гигиены МЗ РСФСР

0,3-0,4% водный раствор. Для чего в коническую колбу емкостью 00 мл вносят 10-15 мл воды и точно 10 мл 20-30% раствора монометиламина, добавляют 2 капли 0,1% раствора метилового красного и титруют из бюретки 0,1н раствором серной кислоты до появления розового окрашивания. 1мл 0,1н раствора серной кислоты соответствует 3,1мг монометиламина в мл стандартного раствора

Рабочий стандартный раствор монометиламина с содержанием 1мкг/мл готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора 0,01н раствором соляной кислоты

Кислота соляная, ГОСТ 3118-67, 1 н, 0,01 н растворы

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, 0,1 н раствор

Метиловый красный, 0,1% раствор

Натр едкий, ГОСТ 4203-66, 20% раствор

Калия фосфат однозамещенн.., ГОСТ 4198-48

Натрий тетраборнокислый ($Na_2B_4O_7.10H_2O$ -бура)

Буферный раствор. 4,08 г фосфата калия и 1,6 г буры растворяют в 80 мл воды, добавляют 6,35 мл 20% раствора едкого натра и доводят объем до 100 мл водой

Натрия нитрит, 1% раствор

п-Нитроанилин, ТУ 6-09-258-70

п-Нитрофенилдиазоний, (готовят перед употреблением)

10 мл 0,1% раство.. п-нитроанилина в пробирке с притертой пробкой охлаждают льдом в течение 20 минут. Так же охлаждают небольшое количество (3-4мл) 1% раствора нитрита натрия. После охлаждения к 10 мл п-нитроанилина приливаю 1 мл нитрита натрия.

4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации монометиламина воздух со скоростью 2 л/мин аспирируют через поглотительный прибор, заполненный 5-6 мл 0,01 н раствора соляной кислоты.

Для определения среднесуточной концентрации монометиламина отбирают пробу воздуха в течение суток через I2 интервалов, равномерно распределенные в течение суток, в условиях отбора проб при определении максимальной разовой концентрации.

5.Ход анализа

2 мл пробы помещают в колориметрическую пробирку, вносят 4 мл буферной смеси, перемешивают и охлаждают в воде со льдом в течение 5 минут. Затем вносят 0,5 мл п-нитрофенилдиазония, перемешивают и оставляют на I5 минут. По истечении этого времени приливают I мл раствора едкого натра. Через I5 минут измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов при длине волны 5I0 нм в кювете с толщиной рабочего слоя I см по отношению к контрольной пробе. Количественную оценку проводят с использованием калибровочного графика.

6.Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов (таблица I). Каждый стандарт обрабатывают в условиях анализа пробы (п.5).

Таблица I

Шкала стандартов для определения монометиламина

Растворы	Номера стандартов							
	0	I	2	3	4	5	6	7
Стандартный раствор с содержанием Iмкг/мл монометиламина,мл	0	0,I	0,2	0,4	0,6	0,8	I,0	I,5
Раствор соляной кислоты,0,0I н, мл	2	I,9	I,8	I,6	I,4	I,2	I,0	0,5
Буферная смесь,мл	во все стандарты по 4 мл							
п-Нитрофенилдиазоний	во все стандарты по 0,5 мл							
Раствор едкого натра	во все стандарты по I мл							
Содержание монометиламина, мкг	0	0,I	0,2	0,4	0,6	0,8	I,0	I,5

Измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов при длине волны 510 нм и по полученным средним данным из 3-5 определений строят калибровочный график зависимости оптической плотности от количества монометиламина в пробе.

7.Расчет анализа

Концентрацию монометиламина в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot в}{У \cdot в_I} \quad мг/м^3 \quad , где$$

С - концентрация монометиламина в воздухе, $мг/м^3$

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

в - общий объем раствора пробы, мл

$в_I$ - объем раствора пробы, взятый для анализа, мл

У - объем исследуемого воздуха , л

НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫЙ ФЕРРИТ [x]

$Ni_x Zn_{(1-x)} Fe_2 O_4$ Мол.масса 238.4 + 239.1

где "x" принимает значения от 0,3 до 0,4 для разных марок феррита

Кристаллическое вещество, температура кипения 1500°С. Не растворяется в воде, не имеет запаха, не летуч.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на образовании двух окрашенных комплексных соединений при взаимодействии железа с О-фенантролином и никеля - с диметилглиоксимом.

Нижний предел обнаружения железа - 2,0 мкг, никеля - 0,5 мкг в анализируемом объеме.

Диапазон измеряемых концентраций для железа от 0,01 до 0,6 мг/м^3, для никеля от 0,001 до 0,01 мг/м^3. [x) x)]

Определению железа в присутствии трилона Б не мешают барий, титан, алюминий, висмут, никель, марганец, кадмий. Определению никеля в присутствии калий-натрий винокислого не мешают железо, цинк.

Погрешность определения ± 20% при доверительной вероятности 0,95.

2. Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для измерения скорости и объема аспирируемого воздуха.

---

x) Модификация Розенблат Е.Н., Ивановой К.П., Ермаченко Т.П. ВНИИРеактивэлектрон, Донецкий государственный медицинский институт им. М.Горького

x) x) При анализе IO ПДК и выше следует использовать меньший объем пробы.

Патрон для закрепления фильтров

Фильтры АФА-ВП-10

Фотоэлектроколориметр с максимумом пропускания при длине волны 500 нм, кюветами длиной 10 и 30 мм и с погрешностью измерения ± 1,0%.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74 емкостью 100 и 25 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74 на 4-2-1 с ценой деления 0,01 мл

Цилиндр емкостью 50 мл, ГОСТ 1770-74 с ценой деления 0,5 мл

Печь муфельная

Тигли фарфоровые

Барометр, ГОСТ 23696-79

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 1949-74

3. Реактивы и растворы

Калий-натрий виннокислый, ГОСТ 5845-70, 10% раствор

Кислота азотная, ГОСТ 701-74 х.ч., разбавленная 3:2

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, х.ч.

Кислота уксусная, ГОСТ 61-75, ледяная

Гидроксиламин солянокислый, ГОСТ 5456-65, 10% раствор

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, х.ч., концентрированная и 0,1 н раствор

Трилон Б, ГОСТ 10652-73, ч.д.а. 1% раствор

Аммоний уксуснокислый, ГОСТ 3117-68, х.ч.

Аммиак водный, ГОСТ 3760-64, ч.д.а.

О-фенантролин, индикатор, 0,2% раствор в 0,1 н растворе соляной кислоты.

Квасцы железоаммонийные, ГОСТ 4206-48, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Никель металлический, ГОСТ 848-56, о.с.ч.

Диметилглиоксим 1% раствор в 5% растворе едкого натра.

Натр едкий, ГОСТ 4328-66, х.ч. 5% раствор

Персульфат калия, ГОСТ 4146-65, ч.д.а., 4% свежеприготов-

ленный раствор.

Исходный стандартный раствор железа с содержанием 0,1 мг/мл готовят растворением в мерной колбе вместимостью 100 мл 0,0864 г соли железоаммонийных квасцов $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в 80 мл воды с добавлением 1 мл концентрированной серной кислоты и до метки доводят водой.

Рабочий стандартный раствор железа с содержанием 10 мкг Fe^{3+}/мл готовят разведением исходного раствора в 10 раз 0,01 н раствором серной кислоты. Готовят перед использованием.

Исходный стандартный раствор никеля с содержанием 0,1 мг/мл готовят следующим образом: 0,100 г никеля металлического помещают в фарфоровую чашку и растворяют в 30 мл разбавленной (3:2) азотной кислоты при нагревании до 80°С на водяной бане, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и до метки доводят водой. Рабочий стандартный раствор с содержанием никеля 10 мкг/мл готовят разбавлением исходного раствора водой в 10 раз. Готовят перед использованием.

Буферный раствор с pH 5 готовят растворением в воде 150 г уксуснокислого аммония. К раствору добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 100 мл водой.

4. Калибровочные графики для определения железа и никеля

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. Для этого чистые фильтры извлекают из пакета, обрезают края и помещают в фарфоровые чашки. Затем на фильтры наносят рабочий стандартный раствор в соответствии с таблицами 1 и 2 и обрабатывают аналогично пробам (п. 6).

Таблица 1

Стандартные растворы для определения железа

Растворы	№ стандартов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный раствор с содержанием железа 0,01 мг/мл, мл	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Содержание железа, мкг	0	2,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0

Таблица 2

Стандартные растворы для определения никеля

Растворы	№ стандартов						
	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий стандартный раствор с содержанием никеля 0,01 мг/мл, мл	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6
Содержание никеля, мкг	0	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0

По полученным средним данным на 6 проб строят калибровочные графики в координатах "концентрация – оптическая плотность".

5. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации воздух аспирируют через фильтр со скоростью 25 л/мин в течение 25 минут. В зоне отбора пробы замеряют температуру и барометрическое давление.

6. Ход анализа

После отбора пробы фильтр вынимают из патрона, обрезают спрессованные края и помещают в фарфоровый тигель. Тигель ставят в холодную муфельную печь, постепенно поднимают температуру, озоляют и прокаливают пробу при температуре 600-700° в течение 30 мин. Охлаждают тигель, прибавляют 2-3 мл концентрированной соляной кислоты и растворяют сухой остаток при нагревании до 80°С. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл. Тигель ополаскивают водой, которую переносят в ту же колбу (раствор А). Объем доводят до метки водой. Аналогично и одновременно готовят контрольную пробу, используя для этой цели чистый фильтр.

6. I. Определение железа в пробе

В мерные колбы вместимостью 25 мл помещают по 5 мл раствора "А" и контрольной пробы, прибавляют по 5 мл воды, по I мл I% раствора трилона Б, по 2 мл I% раствора калий-натрий винокислого, по 2 мл I0% раствора гидроксиламина, по 2 мл 0,2% о-фенантролина и по 5 мл буферного раствора pH 5. До метки растворы доводят водой и перемешивают. Через I0 минут замеряют оптическую плотность относительно контрольной пробы на фотоколориметре в кюветах с рабочей длиной I0 мм, при длине волны 500 нм.

6.2. Определение никеля в пробе

В мерные колбы вместимостью 25 мл помещают по I5 мл раствора "А" и контрольной пробы, прибавляют по 2 мл I0% раствора калий-натрий винокислого, по 2 мл I% раствора диметилглиоксима, по 2 мл 4% раствора персульфата калия, по 4 мл концентрированного аммиака и до метки доводят водой. Замеряют оптическую плотность полученных растворов на фотоэлектроколориметре при длине

волны 445 нм относительно контрольной пробы в кюветах с рабочей длиной 30 мм.

Расчет результатов анализа

Содержание железа С (или никеля C_I) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 25}{V \cdot V_{20}}$$

где а - содержание железа (никеля), найденное по калибровочному графику, мкг; V - объем раствора, взятый для анализа, мл; V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям.

Содержание никель-цинкового феррита в воздухе (X, мг/м^3) вычисляют по формулам:

$$X = C \cdot 2{,}2$$

$$X = C_I \cdot 10{,}5$$

где С - содержание железа в мг/м^3, а C_I - никеля в мг/м^3, найденного в пробе; 2,2 и 10,5 - коэффициенты пересчета железа и никеля на феррит.

Если содержание феррита, найденное по двум формулам, близки, то это служит свидетельством, что в воздухе находится пересек никель-цинкового феррита.

ОКИСЬ УГЛЕРОДА [x]

Агрегатное состояние - бесцветный газ без запаха. Окись углерода, связывая гемоглобин крови, нарушает функцию дыхания, затрудняет доставку кислорода к органам и тканям.

Название вещества	Эмпирическая формула	Мол. масса	Т-ра кип., °С	Плотность по возд.	Растворимость
Окись углерода	CO	28,01	-191,5	0,967	растворима в этаноле, бензоле

1. Принцип и характеристика метода.

Определение окиси углерода основано на применении метода реакционной газовой хроматографии, включающего разделение окиси углерода и сопутствующих компонентов на колонке с молекулярными ситами, конверсию окиси углерода в метан в присутствии никромового катализатора и водорода и детектирование метана пламенно-ионизационным детектором (ПИД), без предварительного концентрирования.

Нижний предел обнаружения - 0,0004 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций в воздухе от 0,2 до 30,0 мг/м^3. Метод избирателен.

Погрешность определения ± 5 %.

2. Аппаратура.

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Колонка из стали внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м

Метанатор - трубка из нержавеющей стали внутренним диаметром 3 мм и длиной 25 см, изогнутая в виде U-образной петли

Аспирационное устройство

---

x) И. С. Новикова, Л. М. Кедик, ВНИИ железнодорожной гигиены ГВСУ МПС СССР

Пипетки газовые вместимостью 0,1 - 0,5 л или резиновые футбольные камеры.

Шприцы цельностеклянные емкостью 100 мл, ТУ 64-1-1279-75

Муфель электрический, ТУ 16-931-098-67

Набор сит "Физприбор"

Система газоснабжения СГС-2, ТУ 6-09-1.550.044-72

Микрокомпрессор ВК-1, ТУ 25-06.926-77

Линейка

Секундомер, ГОСТ 5073-72

3. Реактивы и материалы

Гелий или азот особой чистоты

Водород газообразный технический, ГОСТ 3022-70 или от системы газоснабжения.

Воздух газообразный, ГОСТ 17433-72 или от микрокомпрессора

Молекулярные сита СаА, ТУ 3840I-213-78 - наполнитель колонки

Нихромовая проволока марки Х20Н80, ГОСТ 12766-67

Стандартная аттестованная смесь окиси углерода с воздухом или азотом с концентрациями 1,0 - 20,0 мг/м^3.

Приготовление колонки и метанатора

Стальную колонку перед заполнением промывают несколько раз водой, бензолом, гексаном, ацетоном, после чего окончательно высушивают колонку гелием или азотом для удаления из нее паров. Молекулярные сита СаА измельчают, отсеивают фракцию 0,25-0,5 мм и прокаливают в течение 4-х часов при температуре 350^{0}С. Охлажденным в эксикаторе адсорбентом механически заполняют колонку. Нихромовую проволоку диаметром 0,15-0,25 мм нарезают кусочками длиной до 3-х мм, прокаливают в муфельной печи при температуре 1000^{0}С в течение 2-х часов. Охлажденным в эксикаторе катализатором заполняют метанатор, концы которого закрывают пробками

из стекловаты. Концы метанатора, согнутого в виде U-образной петли, помещают в полые трубки испарителя. Верхнюю часть метанатора изолируют стекловатой и закрывают металлическим колпачком. Собирают газовую схему согласно рис. 3, для чего к выходу колонки подсоединяют тройник из нержавеющей стали (для подвода водорода), который соединяют с одним из концов метанатор . Второй конец метанатора соединяют с детектором. Перед началом работы адсорбент активируют пропусканием через колонку газа-носителя при температуре 250°С, а катализатор активируют в токе водорода при температуре 325°С в течение 6 часов (нагрев метанатора обеспечивается термостатом испарителя).

4. Отбор проб.

Пробы воздуха отбирают в газовые пипетки, через которые прокачивают десятикратный объем анализируемого воздуха, или в резиновые футбольные камеры с помощью резиновой груши или насоса. Пробы с концентрациями окиси углерода до 5,0 мг/м^3 можно хранить в течение 15 суток.

5. Ход анализа.

Перед анализом включают хроматограф в соответствии с прилагаемыми инструкциями и выводят на следующий режим:

температура термостата колонки	80°С
Температура термостата испарителя (метанатора)	235°С
скорость подачи газа-носителя (гелия или азота)	35 мл/мин
скорость подачи водорода	35 мл/мин
скорость подачи воздуха	270 мл/мин
время удерживания окиси углерода	I мин 40 сек

Ввод пробы в хроматограф осуществляют краном-дозатором через дозирующую петлю. Для этого отбирают около 20 мл воздуха шприцем из резиновой камеры и продувают им дозирующую петлю. Из газовых пипеток пробу воздуха вытесняют в дозирующую петлю насыщенным раствором хлористого натрия.

6. Количественное определение.

Для количественного определения окиси углерода используют метод параллельного сравнения параметров рассчитываемого пика с параметрами пика, полученного в результате введения известного количества окиси углерода (сравнение со стандартом). Для этого перед анализом и после анализа проб вводят в хроматограф стандартную аттестованную смесь окиси углерода аналогично пробам. Концентрация окиси углерода в стандартной смеси должна быть близка по величине к анализируемой. Количественную оценку пиков проводят по их высотам.

7. Расчет анализа.

Концентрацию окиси углерода (мг/м^3), присутствующей в анализируемом воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_{ст.} \times H_2}{H_1} \quad мг/м^3, \text{ где}$$

$C_{ст.}$ - концентрация окиси углерода в стандартной аттестованной смеси, введенной в хроматограф, мг/м^3; H_1 - высота пика окиси углерода стандартной смеси, мм; H_2 - высота пика окиси углерода в пробе.

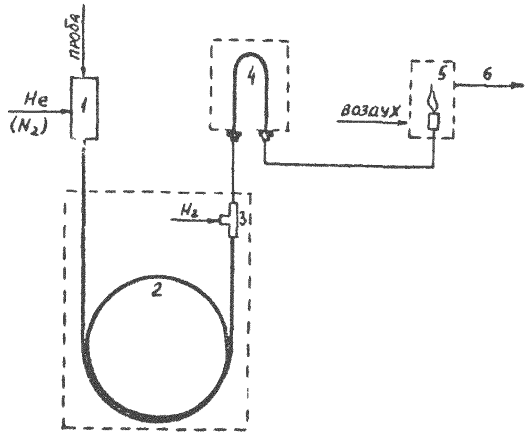


Рис. 3 Схема газовых линий газохроматографической системы:

1 – кран-дозатор;
2 – хроматографическая колонка;
3 – тройник;
4 – метанатор;
5 – детектор;
6 – выход детектора.

РТУТЬ [x]
(АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД)

Метод основан на окислении паров ртути смесью серной кислоты и марганцевокислого калия до Hg^{2+} в процессе поглощения из воздуха, восстановлении двухлористым оловом и переведении восстановленных паров ртути в газовую фазу с последующим измерением концентрации по поглощению в газовой кювете светового излучения с длиной волны 253,7 нм парами ртути, находящимися в атомарном состоянии.

Минимально определяемое количество ртути - 0,0001 мкг/мл.

Диапазон измеряемых концентраций - 0,0003-0,001 мг/м^3.

Методика избирательна в присутствии органических веществ, влияние которых устраняется добавлением к пробе раствора перманганата калия в кислоте.

Предельно допустимая концентрация ртути в воздухе - среднесуточная - 0,0003 мг/м^3.

1. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации через 2 последовательно соединенных поглотительных прибора Рихтера, заполненных 10 мл поглотительного раствора, аспирируют исследуемый воздух со скоростью 2 л/мин в течение 30 минут.

Для определения среднесуточной концентрации пробы отбирают через один поглотительный прибор, заполненный 10 мл поглотительного раствора 6 раз в сутки через равные промежутки времени

---

[x] Фрегер С.В. Киевский научно-исследовательский филиал ГОСНИИХЛОРПРОЕКТА

в течение 15 мин со скоростью 2 л/мин. При наполнении прибора отмечают уровень жидкости, который периодически доводят до первоначального.

2. Аппаратура, материалы и реактивы

Для проведения определения применяют следующие аппаратуру и реактивы:

электроаспиратор с расходомером;

атомно-абсорбционный спектрофотометр фирмы Бекман модель 1236 или марки "Сатурн-1";

лампа с полым катодом для определения ртути;

воздушный компрессор (или сжатый воздух, азот в баллонах), ТУ 26-04-526-75;

реометр капиллярный с диапазоном измеряемых скоростей 0,3-0,9 л/мин;

пробирки со шлифами № 14, емкостью 15 мл;

кювета стеклянная цилиндрическая диаметром 10 мм с кварцевыми окошками, снабженная отростками для ввода и вывода воздуха;

барботер;

кислота серная, ГОСТ 4204-66, 10% раствор;

кислота азотная, ГОСТ 701-78;

калий марганцевокислый, ГОСТ 4527-65, 4% раствор готовят перед употреблением;

олово двухлористое, ГОСТ 4780-79;

окись ртути (желтая), ГОСТ 5230-50;

кальций хлористый, ГОСТ 4460-66 (плавленный);

олово металлическое.

3. Подготовка к анализу

Приготовление поглотительного раствора

Готовят 3% раствор марганцевокислого калия. Перед употреблением в поглотительный прибор заливают отдельно 5 мл раствора перманганата калия и 5 мл 10%-ного раствора серной кислоты.

Приготовление раствора олова двухлористого

Готовят 20% раствор; для этого растворяют 20 г соли в 20-30 мл соляной кислоты при нагревании до полного растворения. Охлажденный раствор доводят до 100 мл водой и добавляют 2 гранулы металлического олова. Раствор продувают воздухом для освобождения его от возможных следов ртути.

Приготовление исходного стандартного раствора ртути с содержанием 1 мг/мл.

Готовят растворением 0,1079 г окиси ртути в 3-5 мл азотной кислоты при слабом нагревании. Охлажденный раствор доводят до 100 мл водой.

Приготовление стандартного раствора ртути с содержанием 10 мкг/мл.

Готовят разбавлением исходного раствора в мерной колбе на 100 мл, содержащей 5 мл азотной кислоты. Раствор устойчив в течение 5 дней.

Приготовление рабочего стандартного раствора ртути с содержанием 0,01 мкг/мл.

Готовят разбавлением стандартного раствора в мерной колбе на 100 мл, содержащей 5 мл азотной кислоты.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов в мерных колбах емкостью 100 мл согласно таблице

Таблица

Растворы для приготовления шкалы стандартов при определении ртути

Раствор	Номер стандартного раствора				
	1	2	3	4	5
Рабочий стандартный раствор (0,01 мкг/мл)	0	5,0	10,0	20,0	40,0
Азотная кислота, мл	5	5	5	5	5
Дистиллированная вода, мл	до 100 мл в каждую колбу				
Концентрация Hg^{2+}, мкг/мл	0	0,0005	0,01	0,02	0,04

При построении калибровочного графика условия анализа должны быть идентичными условиям анализа рабочих проб.

Построение калибровочного графика необходимо проводить не менее, чем по 5 параллельным измерениям для каждой концентрации ртути. На основании полученных данных строят графическую зависимость средних значений оптических плотностей от концентрации ртути.

4.Проведение анализа

В атомно-абсорбционном спектрофотометре газовую горелку заменяют газовой кюветой. Включают прибор согласно прилагаемой к нему инструкции. Через кювету пропускают воздух (азот) и устанавливают нулевое показание оптической плотности. Для анализа 1мл пробы переводят в пробирку, доводят объем раствора дистиллированной водой до 3мл, вводят туда же 0,2 мл раствора двухлористого олова, присоединяют пробирку к шлифу и продувают азотом с той же скоростью. Отмечают показания оптической плотности.

5. Обработка результатов

Концентрацию ртути (Смг/м^3) в исследуемом воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot y}{y_a \cdot y_o} \text{ мг/м}^3$$

где a - количество ртути в исследуемом растворе по калибровочному графику,мкг

y - общий объем исследуемого раствора,мл

y_a - объем исследуемого раствора,взятого для анализа,мл

y_o - объем исследуемого воздуха,приведенный к нормальным условиям, л

СВИНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ [x]

(фотометрический метод с сульфарсазеном)

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на взаимодействии неорганических соединений свинца с сульфарсазеном с образованием вещества, окрашенным в красный цвет, с последующим фотометрированием растворов при длине волны 540 нм.

Определению не мешают цинк, медь.

Предел обнаружения I икг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,00024 до 0,0024 мг/м^3 при отборе пробы воздуха 5,0 м^3.

2. Аппаратура

Аспирационное устройство

Патроны металлические или из плексигласа для крепления фильтров

ФЭК со светофильтром с максимумом светопоглощения при длине волны 540 нм и кюветой толщиной слоя I0 мм

Фильтры АФА-ХА-20, площадью 40 см^2

3. Реактивы и растворы

Свинец азотнокислый, х.ч., ГОСТ 4236-67

Исходный стандартный раствор с содержанием I мг/мл свинца готовят растворением I,5984 г азотнокислого свинца в мерной колбе емкостью I л в дистиллированной воде

Рабочие стандартные растворы с содержанием свинца I00 мкг/мл, I0 мкг/мл и I мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора 3% раствором уксуснокислого аммония. Растворы готовят перед использованием.

---

x) Методические указания, в.I5.С.I08. Метод разработан сотрудниками Республиканской СЭС Минздрава РСФСР, Московской ГорСЭС и НИИ гигиены детей и подростков АМН СССР

Аммоний уксуснокислый, х.ч. ГОСТ 3117-68, 3% раствор.

Натрий сернокислый, х.ч. ГОСТ 4199-66, 0,05 М раствор готовят растворением 9,51 г натрия сернокислого в 500 мл воды.

Тиомочевина х.ч. ГОСТ 6344-52, 10% раствор.

Сульфарсазен, МРТУ 6-09-2827-66, ч.д.а. 0,025% в 0,05 М растворе натрия сернокислого. Раствор устойчив 2 недели.

Калий железистосинеродистый, х.ч., ГОСТ 4207-65, 1% раствор свежеприготовленный.

Серная кислота, х.ч. ГОСТ 4204-66, раствор 1:2

Азотная кислота, х.ч. ГОСТ 701-78, раствор 1:2

Смесь серной и азотной кислот 5:1 (разбавленных растворов 1:2)

Перекись водорода, 30% раствор.

4. Отбор проб

Для определения разовой концентрации соединений свинца исследуемый воздух протягивают через фильтр АФА-ХА-20 со скоростью 130 л/мин в течение 40 минут или через фильтр площадью 40 $см^2$ со скоростью 200-250 л/мин в течение 25-20 минут.

Для определения среднесуточных концентраций исследуемый воздух протягивают через один и тот же фильтр 4 раза с перерывами 6 часов, с той же скоростью что и при отборе разовых проб в течение 20-30 минут.

Срок хранения отобранных проб в герметичной упаковке неограничен.

5. Ход анализа

Фильтр с пробой после обрезания опрессованного края помещают в фарфоровый тигель, прибавляют 2 мл смеси кислот и 0,25 мл 30% перекиси водорода, дают постоять до полного смачивания фильтра и нагревают на песчаной бане до образования твердого остатка. Затем тигли с пробами помещают в муфельную печь, постепенно поднимают

температуру до 450–500°С и озоляют. После остывания в тигель с пробой добавляют 3 мл 3% раствора уксуснокислого аммония, тщательно растирают осадок стеклянной палочкой и переносят в центрифужные пробирки. Раствор центрифугируют. К 2,5 мл прозрачного раствора добавляют по 0,2 мл 10% раствора тиомочевины (для связывания ионов меди), по 0,1 мл 1% раствора калия железистосинеродистого (для связывания ионов цинка), по 2 мл 0,05 М раствора натрия борнокислого (в качестве буферного раствора), по 0,5 мл 0,025% раствора сульфарсазена. После добавления каждого реактива содержимое пробирок перемешивают.

Одновременно с обработкой проб готовят нулевую пробу. Для этого чистый фильтр с обрезанными краями помещают в фарфоровый тигель и проводят все операции согласно ходу анализа.

Оптическую плотность растворов измеряют через 30 минут в кюветах шириной 10 мм при длине волны 510 нм. Измерение оптической плотности производятся относительно воды.

Количество свинца в пробе определяют с помощью калибровочного графика по разности результатов измерений оптической плотности растворов пробы и нулевого.

6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика чистые фильтры с обрезанными краями помещают в фарфоровые тигли. На них наносят стандартные растворы согласно таблице и обрабатывают аналогично пробам. Для анализа отбирают 2,5 мл раствора каждого стандарта, что соответствует 0–1,0–2,0–4,0–6,0–8,0–10,0 мкг свинца. Растворы фотометрируют при 510 нм. По полученным средним данным из 5–6 шкал строят калибровочный график зависимости величины оптической плотности от количества свинца.

Таблица

Шкала стандартов для определения свинца

Растворы	№ стандартов						
	I	2	3	4	5	6	7
Рабочий стандартный р-р с содержанием свинца I мкг/мл, мл	0	I,2	-	-	-	-	-
Рабочий стандартный р-р с содержанием свинца I0 мкг/мл, мл	0	-	0,24	0,48	0,72	0,96	I,2
Содержание свинца, мкг	0	I,2	2,4	4,8	7,2	9,6	I2,0

7. Расчет анализа

Концентрацию свинца в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V_1}{V \cdot V_0} \quad мг/м^3, \quad где$$

a - количество свинца, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг

V_1 - общий объем пробы, мл

V - объем пробы, взятый для анализа, мл

V_0 - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

ТЕРЕФТАЛЕВАЯ КИСЛОТА x)

$C_6H_4(COOH)_2$

Мол.масса 166,2

Белый аморфный порошок без запаха. Температура плавления 264°С. При более высоких температурах сублемируется. Нерастворим в воде, мало растворим в спиртах, хорошо растворяется в диметилформамиде. В воздухе может находиться в виде аэрозоля.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на улавливании аэрозолей терефталевой кислоты на фильтры с последующим газохроматографическим определением на приборе с детектором по захвату электронов.

Нижний предел измерения терефталевой кислоты 0,0001 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,02 до 0,2 мг/м^3.

Определению терефталевой кислоты не мешают диметиловый эфир терефталевой кислоты, уксусная кислота, п-толуиловый эфир, бромистый ксилол.

2. Аппаратура

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов

Аспирационное устройство

Патроны металлические или из плексигласа для закрепления фильтров

Фильтры аэрозольные АФА-ХА-13

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 1м диаметром 4мм

Колбы мерные, ГОСТ 10292-74

Флаконы пенициллиновые с пластмассовой пробкой

Микрошприцы, МШ-1

Линейка и лупа измерительные

Лапенко В.И., Киевский НИИ общей и коммунальной гигиены им. А.Н.Марзеева

Секундомер

3.Реактивы и растворы

Терефталевая кислота,ч.,МРТУ 6-09-6348-69.Терефталевую кислоту предварительно очищают.Для этого в"гусек" (из стекла) помещают 3-5г порошка терефталевой кислоты и нагревают до 300°С.Одновременно через гусек продувают азот со скоростью 60мл/мин.Образовавшийся на выходе из гуська сублимат собирают и используют для приготовления стандартных растворов.

Этиловый спирт,ректификат,ТУ-I9II-36-39

Диэтиловый эфир,ч.,ТУ-3-II-63

Едкий натр,ч.д.а.,ГОСТ 4328-66

Диметилформамид,ч,МРТУ 6209-2068-65. Перед употреблением перегоняют при температуре кипящей водяной бани под вакуумом водоструйного насоса.

Кислота соляная,х.ч.,ГОСТ 3II8-67

Кислота серная,х.ч.,ГОСТ 6I-69

Натрия нитрит,х.ч.,ГОСТ 4I97-66

Мочевина,ГОСТ 6692-67

Метиламин водный,МРТУ 6-09-I386-64,25% раствор

Толуол,ч.д.а.,ГОСТ 5789-69.Перед употреблением дважды перегоняют при температуре кипящей водяной бани под вакуумом водоструйного насоса.

Смесь диметилформамида и толуола I:9

Основной стандартный раствор терефталевой кислоты. 5г порошка ТФК помещают в колбу емкостью IOOмл и прибавляют 40-50мл смеси диметилформамида и толуола. Колбу нагревают на спиртовке до слабого кипения в течение I0-I5 минут при интенсивном встряхивании. до полного растворения порошка и объем доводят смесью до метки. Рабочий стандартный раствор с содержанием 5мкг/мл терефталевой кислоты

готовят из основного стандартного раствора соответствующим разведением смесью диметилформамида и толуола.

Хроматон N -супер с величиной зерен 0,13-0,32мм (твердый носитель)

Метилсиликоновая жидкость ОУ-101 (неподвижная фаза)

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из 3% (от веса твердого носителя) метилсиликоновой жидкости, нанесенной на хроматон. Хроматографическую колонку перед заполнением насадкой промывают хромовой смесью, водой, этиловым спиртом и сушат при 150°С после чего заполняют насадкой под вакуумом, помещают в термостат прибора и кондиционируют в токе азота при 270°С в течение 20 часов при отключенном детекторе. По истечении этого времени колонку подключают к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме прибора.

Азот газообразный, ос.чистоты в баллоне с редуктором

Нитрозометилмочевина. В колбу емкостью 0,5 л помещают 270мл 25% водного раствора метиламина, добавляют 78 мл концентрированной соляной кислоты, 52 мл воды и 150 г мочевины. Раствор медленно кипятят на глицериновой бане с обратным холодильником при 120°С в течение 15 минут. Затем температуру поднимают до 127°С и кипятят ещё 15 минут. Раствор охлаждают и добавляют к нему 55 г нитрита натрия, поддерживая при этом температуру смеси равной 0°С. В охлажденный стакан емкостью 2 л помещают 300 г измельченного льда и 50 г концентрированной серной кислоты. К полученному раствору медленно, при постоянном помешивании , вливают холодный раствор метилмочевины и нитрита натрия, полученный ранее. Температура при этом не должна повышаться выше 0°С.

Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде пены, которую переносят на фильтр и промывают под вакуумом 15-20мл воды. Препарат сушат в эксикаторе над хлористым кальцием.

4.Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации терефталевой кислоты исследуемый воздух аспирируют со скоростью 10л/мин через аэрозольный фильтр.Отбирают не менее 150л.

5.Ход анализа

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

температура термостата колонок	150°С
температура термостата детектора	170°С
температура испарителя	250°С
расход газа-носителя (азота) через колонку	60мл/мин
расход газа-носителя (азота)через детектор	180мл/мин
время удерживания терефталевой кислоты	1мин 25сек

Фильтр с отобранной пробой переносят в пробирку и заливают 5мл смеси диметилформамида и толуола. Полученный раствор слегка подогревают и интенсивно встряхивают в течение 3минут. Для проведения анализа собирают установку, состоящую из трех последобательно соединенных стеклянными трубочками пробирок. Нижний конец трубочки, введенной через пробку не доходит до дна пробирки на 1-1,5см. Нижний конец второй трубочки вставляют через пробку на 1-1,5см,а верхний конец через пробку вводят в следующую пробирку. Через верхний конец трубочки пробирки (1), не соединенной с последующей пробиркой, пропускают азот со скоростью 2-3 пузырька в минуту, который проходит через всю систему. В пробирку (1) перед анализом помещают 0,1г нитрозометилмочевины, 2мл диэтилового эфира и 1мл раствора едкого натра (6г едкого натра растворяют в 10мл воды, раствор готовят перед употреблением). В пробирку (2) помещают 3мл анализируемого раствора.

7.Расчет анализа

Концентрацию терефталевой кислоты в атмосферном воздухе вычисляют по следующей формуле:

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

С- концентрация ТФК ,мг/м^3

а-количество ТФК, найденное по калибровочному графику в анализируемом растворе,мкг

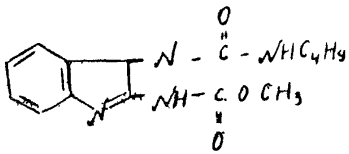
в- общий объем раствора пробы,мл

$в_I$-объем раствора пробы,взятый для анализа,мл

У - объем анализируемого воздуха,приведенный к нормальным условиям,л

УЗГЕН[x]

(Метил-I-(бутил-карбомоил)-2-бензимидазолкарбомат)



$C_{14}H_{18}N_4O_3$

Мол.масса 290,32

Узген - бесцветное или окрашенное в кремовый цвет кристаллическое вещество, растворимое в эфире, бензоле, толуоле. Температура плавления 290°С. Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

Применяется как системный фунгицид в борьбе с вертициллезным вилтом хлопчатника, с капустной тлей, с паршой, оидиумом и серой гнилью винограда.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на концентрировании узгена из воздуха путем его аспирации через фильтр АФА-НП-20 с последующим хроматографическим анализом бензольного раствора узгена в тонком слое силикагеля, обнаружением зон локализации препарата на хроматограмме в УФ-свете и количественном определении по площади пятен или по интенсивности их окраски визуально или фотометрически.

Предел обнаружения - 3 мкг в анализируемом объеме (0,2мл).

Диапазон измеряемых концентраций - 0,0I-0,I[xx] мг/м^3.

Определению не мешают: ГХЦГ, ТМТД и которан.

ПДК узгена в атмосферном воздухе - 0,05мг/м^3.

2. Аппаратура и посуда.

Спектрофотометр СФ-I6.

Хроматоскоп УФ излучения (максимальная длина волны 254 нм).

Ротационный испаритель ИР-I.

Аспирационное устройство с расходомером.

---

[x] Маджфдов У.А. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний МЗ УЗССР

[xx] Для определения 0,5мг/м^3 следует для анализа брать 0,04мл вместо 0,2мл.

Набор лабораторных сит "Физприбор" или аналогичного типа.

Прибор для механического встряхивания.

Установка для перегонки растворителей.

Колбы с притертой пробкой.

Выпарительные чашки.

Патроны для закрепления фильтров АФА-ВП-20.

Хроматографическая камера (можно использовать кристаллизатор, эксикатор с крышками) размером 150х200 м , ГОСТ 10565-63.

Пипетки емкостью 1, 2, 5, 10 мл с ценой деления 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мл соответственно, ГОСТ 20292-74.

Микропипетки емкостью 0,2 мл с ценой деления 0,02 мл, ГОСТ 20292-74.

Колбы мерные емкостью 10, 25, 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Водяная баня.

3. Реактивы, растворы, материалы.

Исходный раствор узгена с содержанием 150 мкг/мл готовят растворением 15 мг узгена в бензоле в мерной колбе емкостью 100мл.

Стандартные растворы узгена с содержанием 50 мкг/мл и 15мкг/мл готовят соответствующим разведением бензолом исходного раствора

Бензол,х.,ч., ГОСТ 5955-75, безводный,перегнанный (первые 10% дистиллята отбрасывают).

Спирт бутиловый нормальный (бутанол), х.,ч., ГОСТ 6006-51.

Спирт метиловый (метанол), х.,ч., ГОСТ 6995-67, безводный, перегнанный. К одному литру метилового спирта прибавляют 5грамм магниевой стружки. По окончании реакции кипятят спирт в течение 2-х часов с обратным холодильником, после чего метанол отгоняют.

Сернокислый кальций медицинский.

Хроматографические пластинки марки "Силуфол UV-254".

Хроматографические пластинки размером 15х15. Готовят из сили-

кагеля марки КСК. Силикагель дробят, просеивают через сита и отбирают для работы фракции 0,12-0,16 мм, очищают от примесей. Для этого силикагель заливают разбавленной (1:1) соляной кислотой и оставляют на 18-20 часов. Затем кислоту сливают, промывают силикагель водой и кипятят в круглодонной колбе 2-3 часа с разбавленной (1:1) азотной кислотой, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат в сушильном шкафу при температуре 150° в течение 4-6 часов.

Для приготовления 10 пластинок с закрепленным слоем силикагеля 35 граммов последнего смешивают с 2 граммами сернокислого кальция и 90 мл дистиллированной воды, перемешивают (в фарфоровой чашке) до однородной массы. На вымытую и высушенную стеклянную пластинку наносят 10 г сорбционной массы и, равномерно покачивая, распределяют по всей пластинке равномерно. Затем пластинки сушат при комнатной температуре (около 20-30°С) и далее - в сушильном шкафу при температуре 110°С в течение 45 минут.

4. Отбор проб.

Воздух со скоростью 10л/мин аспирируют через фильтры АФА-ВП-20 в течение 20-30 минут. Фильтры складывают загрязненной стороной внутрь и помещают в пакет.

5. Ход анализа.

У фильтра с отобранной пробой обрезают опрессованные края и помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 20 мл перегнанного бензола и проводят извлечение уэгена в течение 30 мин на приборе для механического встряхивания. Затем бензол сливают, а экстракцию из фильтра повторяют еще дважды по 10 мл в течение 10 минут. Все экстракты объединяют, фильтруют, промывают фильтр 10 мл бензола и выпаривают до малого объема (около 0,2 мл) с помощью ротационного испарителя (в вытяжном шкафу).

Остаток количественно переносят на хроматографическую пластинку в одну точку так, чтобы размер пятна не превышал 0,5 см.

Справа и слева от пробы, на расстоянии 2,5–2,0 см наносят по 0,2 мл стандартных растворов узгена, содержащих 15–50–150 мкг/мл, что соответствует 3–10–30 мкг. Пластинки помещают в предварительно насыщенную хроматографическую камеру. Для этого за 20–30 минут до начала анализа на дно камеры наливают смесь бензола и бутилового спирта в соотношении 9:1 (подвижная фаза) в таком количестве, чтобы край пластинки погрузился в подвижную фазу, не более чем на 0,5 см.

После того, как подвижная фаза продвинется по пластинке на 12 см, ее вынимают из камеры и оставляют на воздухе до полного испарения подвижной фазы. Все операции осуществляются только в вытяжном шкафу!!! Высушенную хроматограмму проявляют на хроматоскопе. Узген проявляется в виде пятен овальной формы желтого цвета с величиной R_f=0,5±0,02.

Количественное определение осуществляется визуально сравнением интенсивности окрашивания пятен на хроматограмме стандартных растворов и проб или спектрометрически. Для спектрофотометрического определения оставшийся после выпаривания пробы на ротационном растворителе узген растворяют в 0,2 мл абсолютного метилового спирта. Пластинку делят по длине на три параллельные полосы. На первую и вторую полосы наносят в виде сплошных линий метанольный раствор экстрактов проб, стенки колб ополаскивают небольшими порциями метанола и наносят на соответствующие полосы на хроматографической пластинке. На третью полосу наносят стандартный раствор. Далее пластинку обрабатывают, как описано выше, и проявляют в УФ-свете на хроматоскопе. На проявленной хроматограмме отмечают простым карандашом зоны узгена на пластинке, а затем силикагель

из этих зон снимают скальпелем и количественно переносят в пробирки емкостью 10 мл. Силикагель в пробирках заливают 10 мл абсолютного метилового спирта и встряхивают содержимое пробирок в течение одного часа на приборе для встряхивания. Аналогичным образом "элюируют" зону чистого силикагеля (контроль). Измеряют оптическую плотность элюатов при длине волны 243 нм. По разности оптических плотностей пробы и контроля с помощью калибровочного графика определяют количество уэгена в пробе.

6. Построение калибровочного графика.

На хроматографическую пластинку в 4 разные участка наносят по 0,2 мл стандартных растворов уэгена с содержанием 15-60-150 и 150 мкг/мл и обрабатывают пластинку, как описано выше (хроматографируют, сушат, проявляют, очерчивают проявленные участки на хроматограмме, снимают их скальпелем с пластинки и т.д.). Хроматографирование стандартных растворов повторяют не менее трех раз и по полученным средним показаниям строят калибровочный график зависимости "концентрация-оптическая плотность".

7. Расчет анализа.

Концентрацию уэгена "С" вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A}{V_{20}} \text{ мг/м}^3, \text{ где.}$$

А - количество уэгена, найденное по калибровочному графику, мкг

V_{20} - объем анализируемого воздуха, приведенного к нормальным условиям, л.

Фенол - C_6H_5OH, мол. масса - 94,II; удельный вес - I,07I (при 25°С); $T_{кип}$ - I8I,2°С; $T_{пл}$ - 43°С. Бесцветное кристаллическое вещество с резким запахом. Хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе; в I00 мл воды при I5°С растворяется 8,2г фенола.

I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на концентрировании фенола из воздуха силохромом, последующей термодесорбции и хроматографическом выделении на неподвижной фазе - полиметилфенилсилоксановой жидкости (ПМФС), качественном определении детектором ионизации в пламени и количественном определении способом абсолютной калибровки.

Минимально определяемая величина при анализе I мкл водного раствора - 0,00I мкг.

Диапазон измеряемых концентраций при условии отбора I л воздуха составляет 0,008 - 0,I мг/м^3 при показаниях электрометра усилителя $20 \cdot 10^{-12}$А. Погрешность метода I6,0%.

Мешающее влияние - ароматические углеводороды, крезолы определению не мешают.

2. Аппаратура и посуда.

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и стеклянной разделительной колонкой длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, видоизмененной в соответствии с чертежом (рис 4).

Концентрирующие колонки из молибденового стекла, длиной 8 см и внутренним диаметром 3 мм (рис 4), заполненные 0,I г силохрома.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75

Микрошприцы, емкостью I0 мкл

Шприцы, емкостью IC0 мл, ТУ 64ZI-I279-75

Секундомер

Пинигина И.А., Ящукович О.Е.
Институт общей и коммунальной гигиены им.А.Н.Сысина АМН СССР

Мерные колбы, пипетки, пробирки, ГОСТ 20 292-74 и 1770-74

3. Реактивы, растворы, материалы

Фенол свежеперегнанный, ч.д.а., ГОСТ 6417-52

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Стандартный раствор фенола в воде с содержанием 100 мкг/мл. Готовят общепринятым методом.

Неподвижная фаза - полиметилфенилсилоксановая жидкость (ПМФС) на хроматоне *NAW* в количестве 15% от его веса.

4. Отбор проб

Для определени максимальноразовой концентрации через концентрирующую трубку, заполненную силохромом, с помощью шприца протягивают 1 л воздуха со скоростью 0,2 - 0,3 л/мин.(рис 5). Трубку с отобранной пробой помещают в чистую пробирку с притертой пробкой и д доставляют в лабораторию.

Для определения среднесуточной концентрации отбирают пробы, как описано выше, 6 раз через равные промежутки времени.

5. Ход анализа

Включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на режим.

Режим работы хроматографа:

Температура термостата колонки - 120°С

Температура испарителя - 180°С

Скорость газа-носителя и водорода - 40 мл/мин

Скорость воздуха - 400 мл/мин

Скорость движения ленты самописца - 0,5 см/мин

При этом режиме время удерживания фенола - 5 мин 36 сек, бензола - 1 мин, ксилола - 2 мин 35 сек, м-крезола - 9 мин.

После выхода прибора на режим отвинчивают крышку испарителя, вынимают пинцетом из испарителя верхнюю пришлифованную часть разделительной колонки и вместо неё быстро подсоединяют при помощи шлифов (на концах разделительной колонки и концентрирующей трубки)

концентрирующую трубку с пробой к разделительной колонке.

Площадь пика, образованную фенолом на хроматограмме, подсчитывают и по калибровочному графику определяют содержание фенола в пробе. Результат умножают на коэффициент I,08.

6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов фенола в колбах ёмкостью 25 мл согласно таблице.

Шкала стандартов для определения фенола [x]

Наименование веществ	№№ стандартов						
	0	I	2	3	4	5	6
Стандартный раствор фенола в воде с содержанием I00 мкг/мл, мл	0	0,25	0,50	I,00	I,50	2,00	2,50
Дистиллированная вода, мл	до 25 мл в каждую колбу						
Содержание фенола, мкг/мл	0	0,00I	0,002	0,004	0,006	0,008	0,0I0

Пенициллиновые флаконы и пробки к ним ополаскивают стандартными растворами, затем заполняют флаконы до пробки соответствующими растворами и плотно закрывают пробки, фиксируя их клейкой лентой. Для анализа отбирают растворы из флаконов микрошприцем, прокалывая пробку. Шприцы промывают 3-4 раза, затем набирают I мкл раствора и вводят в испаритель хроматографа, где размещена верхняя незаполненная сменная часть разделительной колонки.

[x] Экспериментально установлено, что фенол элюируется на 94%, а ошибка метода не превышает I6%. ГОСТ,ом I7.2.4.02-8I "ОПА.Общие требования к методам определения загрязняющих веществ" допускается ошибка ± 25%. Всё это дает право проводить калибровку прибора из раствора.

Рассчитывают площади пиков, полученные на хроматограмме, и по средним значениям строят калибровочный график в системе координат "площадь пика - количество фенола".

7. Расчет анализа

Концентрацию фенола в воздухе определяют по формуле:

$$C = \frac{1,08 \cdot a}{V}$$, где

а - количество фенола, найденное по калибровочному графику, мкг

V - объем воздуха, взятый для анализа, л

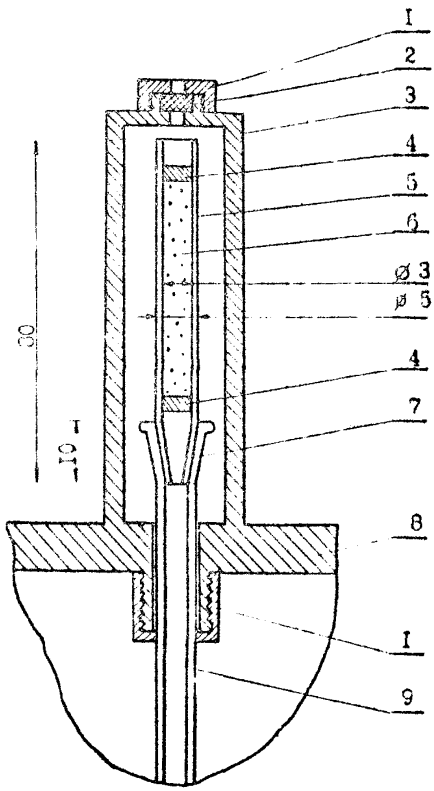


Рис. 4

Устройство для ввода пробы в прибор

I - накидная гайка
2 - прокладка
3 - кожух испарителя
4 - стекловата
5 - концентрирующая трубка
6 - сорбент
7 - пришлифованная часть
8 - кожух термостата
9 - разделительная колонка

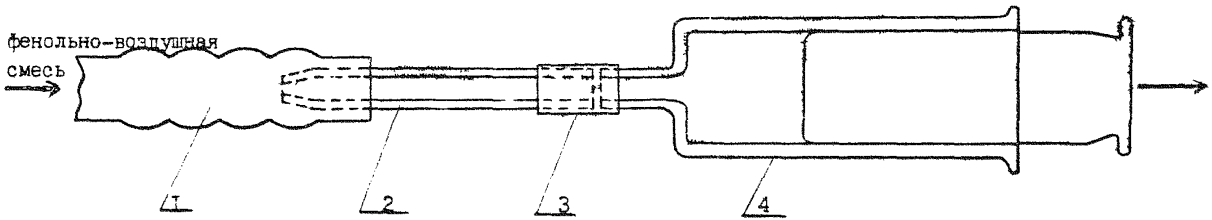


Рис. 5

Схема отбора проб

1 - смеситель
2 - концентрирующая трубка
3 - силиконовый шланг
4 - шприц емкостью 100 мл

Ф О Р М А Л Ь Д Е Г И Д х)

НСНО

Мол.масса
30,03

Газ с резким запахом. Температура кипения -21°С. Хорошо растворим в воде. Формальдегид действует раздражающе на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз. Обладает общей токсичностью.

I. Принцип метода

Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида с ацетилацетоном в среде уксуснокислого аммония с образованием продукта реакции, окрашенного в желтый цвет.

Нижний предел обнаружения формальдегида составляет 0,5 мкг в 10 мл раствора.

Погрешность определения не превышает ±10%

Диапазон измеряемых концентраций составляет от 0,003 до 0,1 мг/м³

Определению формальдегида не мешают ацетальдегид, пропионовый альдегид, спирты (метиловый, этиловый, этиленгликоль), сероводород, ацетон, аммиак, стеарокс-6, полиэтиленовая эмульсия, эмукрил "С", эмукрил "М".

2. Аппаратура

Колбы мерные емкостью 50 -100- 250 мл, ГОСТ 1770-74

Пипетки на 2-5-10 мл, ГОСТ 20292-74

Поглотительные приборы Рыхтера малой и большой модели

Аспирационное устройство

Баня водяная

Фотоэлектроколориметр.

3. Реактивы и растворы

Ацетилацетон, ч.д.а., ГОСТ 10259-73

Кислота уксусная ледяная, ГОСТ 61-51

Ацетат аммония, ч.д.а., ГОСТ 3117-68

х) Крылова Н.А., НИИ гигиены детей и подростков МЗ СССР

Ацетилацетоновый реактив (поглотительный раствор).150г ацетата аммония растворяют в 800 мл воды в мерной колбе емкостью I л.К раствору прибавляют 2 мл ацетилацетона и 3 мл уксусной кислоты. Затем содержимое колбы перемешивают и доводят до метки водой.Приготовленный реактив хранят в склянке из темного стекла в холодильнике.Перед употреблением раствор выдерживают в холодильнике в течение 7 дней.

Формалин, 40% раствор формальдегида

Натр едкий,ч.д.а.,ГОСТ 4328-77, 20% раствор

Кислота соляная,ч.д.а.,ГОСТ 3118-77, I0% раствор

Натрий серноватистокислый ($N_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ -тиосульфат),фиксанал, ТУ 6-09-2540-72,0,I*N* раствор

Йод,фиксанал,ТУ 6-09-2540-72,0,I*N* раствор

Крахмал растворимый,ГОСТ I0163-62,I% раствор

Стандартный раствор формальдегида. 5мл формалина вносят в мерную колбу объемом 250 мл и доводят водой до метки. Для определения точного содержания формальдегида в растворе в колбу емкостью 200 мл помещают 5 мл раствора, приливают 20 мл 0,I*N* раствора иода и по каплям вносят 30% раствор едкого натра до появления устойчивой бледно-желтой окраски. Колбу оставляют на I0 минут затем осторожно подкисляют раствор 2,5 мл соляной кислоты (I:I), оставляют на I0 минут в темноте и оттитровывают избыток йода 0,I*N* раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет светложелтым, прибавляют несколько капель 0,5% раствора крахмала. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемое на титрование 20 мл 0,I*N* раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованным на контрольное титрование, и избытком иода, не вошедшем в реакцию с формальдегидом, устанавливают количество иода, которое пошло на окисление формальдегида. Iмл 0,I*N* раствора иода соответствует I,5 мл формальдегида.Установив содержание формальдегида в I мл раствора, со-

соответствующим разведением водой готовят исходный стандартный раствор формальдегида с содержанием 100 и 10 мкг/мл. Растворы проверяют титрометрически.

4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации формальдегида воздух со скоростью 1,5л/мин аспирируют через два последовательно соединенные поглотительные прибора с пористой пластинкой, заполненные по 5мл поглотительного раствора в течение 30 минут. В процессе отбора пробы образуется нелетучее производное формальдегида.

Для определения среднесуточной концентрации формальдегида воздух аспирируют через два последовательно соединенные поглотительные прибора с пористой пластинкой в условиях определения максимальной разовой концентрации 6 раз в течение суток через равные промежутки времени (отбор проб проводят в одни и те же поглотительные приборы)

5. Ход анализа

Отобранные пробы в поглотительных приборах помещают в водяную баню при 40°С и выдерживают в течение 30 минут. После охлаждения пробы измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов с использованием фотоэлектроколориметра при длине волны 412 нм в кюветах с толщиной слоя 10мм (светофильтр №3) по отношению к контрольному стандарту. Количественную оценку проводят по калибровочному графику.

6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с таблицей. Стандарты обрабатывают аналогично пробам и измеряют величину оптической плотности каждого стандарта при длине волны 412 нм. По полученным средним данным из 3-4 определений строят график зависимости оптической плотности от количества формальдегида.

Таблица

Шкала стандартов для определения формальдегида

Растворы	Номера стандартов							
	0	I	2	3	4	5	6	7
Стандартный раствор формальдегида с содерж. 0,0Iмг/мл, мл.	0	0,05	0,I	0,2	0,4	0,6	0,8	I,0
Поглотительный раст ор, мл.	5,0	4,95	4,9	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0
Содержание формальдегида в 5мл, мкг	0	0,5	I,0	2,0	4,0	6,0	8,0	I0,0

7.Расчет анализа

Содержание формальдегида в воздухе (Смг/м^3) вычисляют по формуле:

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

а-количество формальдегида, найденное в анализируемом объеме воздуха, мкг

У-объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

ХЛОРОПРЕН*

Хлоропрен C_4H_5Cl Мол. масса 88,54

$$CH_2 = CH - \underset{\underset{Cl}{|}}{C} = CH_2$$

Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3, β-хлоропрен, β-хлорбутадиен или хлорэритрен) представляет собой бесцветную летучую жидкость с неприятным запахом и быстро полимеризуется. Физико-химические свойства приводятся в таблице.

В воздухе находится в виде паров и газов.

Таблица

Физико-химические свойства хлоропрена

Т.кип.при 760 мм.рт.ст., °С	Упругость пара газа мм.рт.ст.	Летучесть, при 20°С, мг/м³	Удельный вес, г/см³	Растворимость в воде	Растворимость в органических растворителях	Растворимость в липидах
59,4	при 0°С–78 20°С–188 40°С–400 50°С–555	$88,2 \cdot 10^{10}$	при 0°С–0,9850 20°С–0,9560 40°С–0,9320	0,005% весовой	хорошо растворяется	растворяется

ПДК хлоропрена – 0,002 мг/м³.

*Егикян Р.Т., Казарян К.О., Армянский НИИ общей гигиены и профзаболеваний.

I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на использовании газожидкостной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Чувствительность определения 2,59 нг в 2 мл.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,0016 до 0,029 мг/м^3

Погрешность определения не превышает $\pm$ 10 % отн.

Предел обнаружения 0,0016 мг/м^3.

Отбор проб производится с концентрированем на хроматон Н-АВ модифицированным 10 % ПФМС-4.

Определению не мешают дихлорбутены, моновинилацетилен, ацетилен, этанол, хлорбензол, этилцелловольв, изменение атмосферного давления и влажность воздуха. Определению мешает ацетон в количествах 700 мг/м^3 и выше.

2. Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором марки "Цвет-104" или аналогичный прибор.

Колонка стальная размером: длиной 3 м и диаметром 3 мм.

Обогатительная колонка -U- образная трубка из нержавеющей стали, длиной 0,3 м и диаметром 1,4 мм.

Электровакуумный насос.

Электроаспиратор с ротаметром, калиброванным на скорость 0,1-0,25 л/мин.

Лабораторный автотрансформатор регулировочный, типа ЛАТР-1М, ТУ 16-517216-69.

Секундомер.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Линейка.

Чашка фарфоровая с диаметром 125 мм, ГОСТ 9147280.

Баня водяная.

Микрошприц МШ-10.

Шприц для промывания полостей, типа "Жанэ", Ш-8, Ш-9, ТУ 6421-378

3. Реактивы и растворы

Хроматон Н-АВ, номенклатурный № 6IOIOI, фракция 0,25-0,315 мм (производство ЧССР).

Полиэтиленгликольсебацинат, ПЭГС, чда, ТУ 6-09-4554-77.

Полиэтиленгликольадипинат, ПЭГА, чда, ТУ 6-09-4544-77.

Хлороформ для хроматографии, хч, ТУ 6-09-4263-76.

Жидкую фазу 5% ПЭГС и IO% ПЭГА от веса носителя растворяют в хлороформе, полученный раствор наносят на точно взвешанный хроматон Н-АВ, помещенный в форфоровую чашку, осторожно перемешивают при помощи стеклянной палочки, сначала при комнатной температуре, затем на водяной бане до полного исчезновения запаха хлороформа. Хроматографическую колонку заполняют приготовленной насадкой и кондиционируют в термостате хроматографа I4 ч при скорости газа-носителя азота 40 мл/мин, постепенно повышая температуру от 60°С до I80°С, без подсоединения колонки к детектору.

Жидкость ПФМС-4 (жидкость кремнеорганическая, фенил(50%)метилсиликоновое масло), ГОСТ I5866-70.

Диэтиловый эфир (медицинский эфир), Госфармакопея СССР. X издание.

Аналогично подготавливают и кондиционируют насадку для обогатительной колонки. Жидкую фазу ПФМС-4 IO% от веса хроматона Н-АВ растворяют в эфире. После сушки колонку заполняют, кондиционируют от 80°С до I80°С I4 ч. Затем после остывания, насадку осторожно высыпают из колонки и заполняют обогатительные колонки.

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

Водород технический газообразный в баллоне с редуктором, ГОСТ 3022-88.

Воздух для питания пневматических приборов и средств автоматизации ГСП, в баллоне с редуктором, ГОСТ 11882-73.

Спирт этиловый, синтетический, технический, ГОСТ 11547-76.

Двуокись углерода, ГОСТ 12162-77.

Хлоропрен-ректификат из бутадиена, чда, ТУ 6-01-4-05-77.

Сосуд Дьюара.

У. Отбор проб

Анализируемый воздух, на месте отбора пробы, аспирируют со скоростью 0,1-0,25 л/мин через обогатительные колонки, которые постоянно охлаждают со смесью сухого льда и этанола 3 мин до отбора и до подключения к хроматографу.

Для определения 0,8 ПДК необходимо отобрать 1,6125 л воздуха.

5. Ход анализа

Общую подготовку прибора проводят согласно инструкции.

Условия хроматографирования

Длина разделительной (хроматографической)колонки	3 м
Внутренний диаметр разделительной колонки	3 мм
Температура колонки	60°С
Газ-носитель	азот
Скорость газа-носителя	40 мл/мин
Скорость потока водорода	30 мл/мин
Скорость потока воздуха	300 мл/мин
Скорость диаграмной ленты	600 мм/час

Объем анализируемой пробы	2,5 л
Продолжительность анализа	30 мин
Время удерживания хлоропрена:	
при калибровке	3 мин 35 сек
при анализе	4 мин 30 сек

После отбора пробы, не вынимая из охлаждающей смеси, обогатительную колонку подключают к хроматографу, вынимая сосуд Дьюара, погружают в электропечь, которая с помощью ЛАТР-а постоянно поддерживает около 100°С, нагревают 15-20 сек, через обогатительную колонку направляют газ-носитель и спустя 3 мин вынимают электропечь.

6 Градуировочная характеристика

Паро-газо-воздушные смеси готовят в эвакуированной от воздуха колбе вместимостью 6 л по предлагаемой схеме (рис.6), в которую вносят 2 мкл хлоропрена. После, в колбу дается избыточное давление при помощи газообразного азота или воздуха, азот (или воздух не должен содержать примеси хлоропрена). Через 20–30 мин отбирается 20 мл газовой смеси хлоропрена в шприце типа "Ханя" и доводят объем до 150 мл. Полученная стандартная смесь с содержанием 46,242 нг/2мл хлоропрена является рабочей и через 20 мин используется для калибровки прибора с постепенным разбавлением азотом (воздухом) до концентрации 2,88 нг/2мл. Количество разбавленных калибровочных смесей должно быть не менее 6. Все стандартные газовые смеси готовят при комнатной температуре и вводят в хроматографическую колонку через испаритель в количестве 2 мл.

Площадь пика рассчитывают умножением высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты.

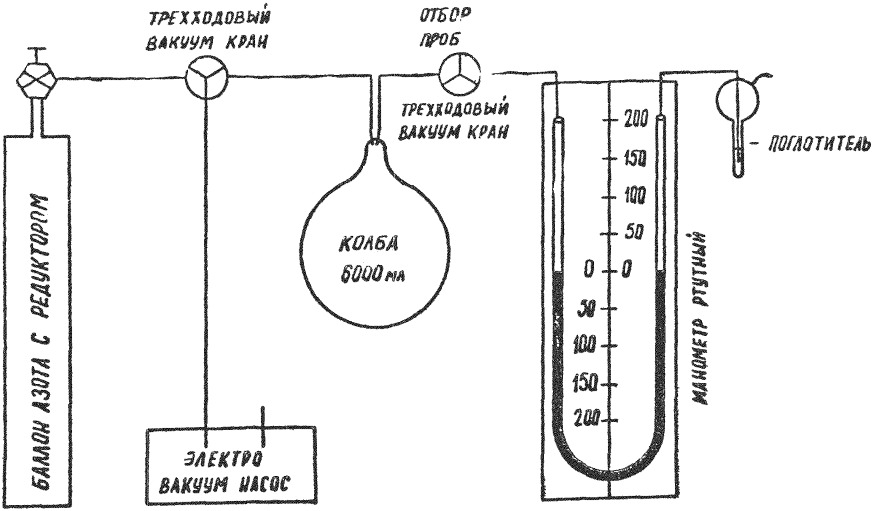


Рис.6. СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАЛИБРОВОЧНОЙ СМЕСИ

Строят калибровочный график, выражающий зависимость площади пика от количества хлоропрена.

Пример расчета концентрации хлоропрена в стандартной газовой смеси – I мл хлоропрена при 20°С весит 0,9560 г, 0,002 мл (2 мкл), который вводят в вакуумированную колбу вместимостью 6 л весит X мг.

При избыточном давлении, например 547 мм.рт.ст., в реальных условиях, если атмосферное давление составляет, например 653 мм.рт.ст., объем воздуха занимает У мл.

6 л – 653 мм.рт.ст.

У л – 653 + 547 мм. рт. ст. $У = \frac{600 \cdot I200}{653} = II,026$ л

20 мл смеси содержится хлоропрена

II026 мл – I9I2 мкг

20 мл – Z мкг $Z = \frac{20 \cdot I9I2}{II026} = 3,466I66$ мкг $= 3468,I66$ нг

2 мл калибровочной смеси содержит хлоропрен

I50 мл – 3468,I66 нг

2 мл – Q нг $Q = \frac{\cdot 3468,I66}{I50} = 46,242$ нг

Расочет анализа

Концентрацию хлоропрена (С) в мг/м³ воздуха вычисляют по формуле:

$$C = \frac{g}{V_{20}}, \text{ где}$$

g – количество хлоропрена в пробе, найденное по градуировочному графику, мкг.

V_{20} – объем пробы воздуха, взятый для анализа, л и приведенный к стандартным условиям по формуле:

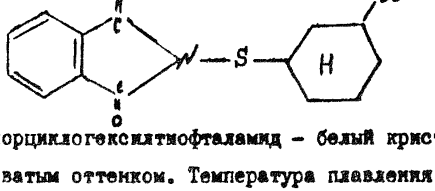
$$V_{20} = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

V_t – объем воздуха отобранный для анализа, л.

P – барометрическое давление, мм.рт.ст.

t – температура воздуха на месте отбора пробы, °С.

ХЛОРЦИКЛОГЕКСИЛТИОФТАЛАМИД (Cl-ЦТФ)[x]



Мол. масса 295,79

Хлорциклогексилтиофталамид – белый кристаллический порошок с желтоватым оттенком. Температура плавления – 138°. Растворим в четыреххлористом углероде, ацетоне, хлорбензоле. Нерастворим в воде. Агрегатное состояние в воздухе – пыль.

I. Принцип и характеристика метода.

Определение основано на концентрировании Cl-ЦТФ из воздуха путем его аспирации через фильтр, экстракции препарата ацетоном и последующем хроматографическом анализе при использовании детектора по захвату электронов.

Минимально определяемое количество вещества – 0,004 мкг в 2 мкл анализируемого объема пробы.

Диапазон измеряемых концентраций 0,007 – 0,14 мг/м^3 (на шкале усилителя 5×10^{-11}а) и 0,14 – 3,3 мг/м^3 (на шкале усилителя 2×10^{-10}а) при рекомендованных в инструкции условиях отбора пробы.

Определению не мешает фталимид.

2. Аппаратура, посуда.

Хроматограф с детектором по захвату электронов, со стеклянной колонкой длиной 1,5 метра и внутренним диаметром 3 мм.

Аспирационное устройство с расходомером.

Микрошприц, МШ-10.

Химические стаканы емкостью 50 мл.

Выпарительные чашки диаметром около 50 мм.

Секундомер

---

[x] Ахунова Н.Ш., Маманов М.С., Пак Л.В. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, г. Ташкент

Дупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Баня водяная.

Патроны для закрепления фильтров диаметром 70 мм.

3. Реактивы, растворы, материалы.

СI-ЦТФ, х.ч.

Стандартный раствор СI-ЦТФ № I, содержащий I00 мкг/мл, готовят растворением I0 мг препарата в ацетоне в мерной колбе емкостью I00 мл.

Стандартный раствор № 2, содержащий I0 мкг/мл СI-ЦТФ. Готовят разбавлением стандартного раствора № I в колбе емкостью I00 мл ацетоном.

Ацетон, х.ч., ГОСТ-2603-79.

Насадка для хроматографической колонки - хроматон N-А-ДМСS-, фракция 0,I2-0,I6 мм с неподвижной фазой -5% ХЕ-60.

Фильтры бумажные "синяя лента", диаметром 70 мм, ТУ 6-09-I978-77.

Азот особой чистоты в баллоне с редуктором.

4. Отбор проб.

Воздух со скоростью 5л/мин протягивают через бумажный фильтр "синяя лента", закрепленный в фильтродержателе в течение 20-30 минут. После отбора пробы фильтр осторожно складывают загрязненной стороной внутрь, помещают в пакет и доставляют в лабораторию.

5. Условия и режим работы хроматографа.

Хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, затем тщательно отмывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, ополаскивают ацетоном, сушат, продувают азотом. Сухую колонку заполняют насадкой (хроматон N-А-ДМСS- с 5%ХЕ-60) и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре 230°С в течение 20-24 часов (в термостате прибора, предварительно "заглушив" де-

тектор) до получения стабильной нулевой линии. Подготовленную колонку подсоединяют к детектору. Включают хроматограф и в соответствии с инструкцией выводят на рабочий режим:

Температура термостата колонки	220°С
Температура испарителя	275°С
Температура детектора	230°С
Скорость потока газа-носителя	50 мл/мин
Скорость продувочного газ	150 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	200 мм/час

Показания электрометра усилителя - 2×10^{-10}а (для диапазона концентраций 0,14-3,3 мг/м^3) или 5×10^{-11}а (для диапазона концентраций 0,007-0,14 мг/м^3).

При указанном режиме работы хроматографа время удерживания для ацетона - 5 сек, для СГ-ЦТФ - 6 мин. 12 сек.

6. Ход анализа.

Фильтр, содержащий пробу, вынимают из пакета, обрезают опрессованные края и помещают в химический стакан, заливают 15 мл ацетона и экстрагируют препарат в течение 15 мин. Раствор количественно переносят в выпарительную чашку. Фильтр тщательно отжимают стеклянной палочкой и повторяют операцию еще два раза. Объединенный экстракт испаряют на водяной бане при температуре 60°С досуха. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона. Для анализа отбирают 2 мкл раствора и вводят в испаритель хроматографа[x]. 2 мкл растворов №1 или №2 вводят в испаритель при той же чувствительности, при которой хроматографировали пробу воздуха.

7. Расчет анализа[x].

Количественное определение проводят, используя соотношение

[x] Экспериментально установлено, что в условиях, рекомендованных в инструкции СГ-ЦТФ полностью извлекается из фильтра.

пиков стандартного раствора № I (по шкале $5xI0^{-I0}$а) или стандартного раствора № 2 (по шкале $2xI0^{-II}$а), вводимых в испаритель хроматографа в объеме 2 мкл и пиков проб, полученных на хроматограмме. Измеряют высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из 5-ти определений.

Концентрацию препарата в мг/м^3 воздуха (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot h_I \cdot V_I}{h_2 \cdot V_2 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

А - количество препарата в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг.

h_2 - высота пика стандартного раствора, введенного в хроматограф, мм

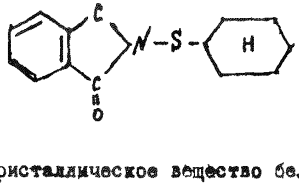
h_1 - высота пика анализируемого раствора, введенного в хроматограф, мм

V_I - общий объем пробы, мл

V_2 - объем пробы, введенный в хроматограф, мл

V_{20} - Объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

ЦИКЛОГЕКСИЛТИОФТАЛАМИД (ЦТФ)[X]



мол. масса 261

ЦТФ – кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 91°С. Хорошо растворим в бензоле, хлороформе, этаноле, ацетоне. Плохо растворим в гексане, воде, петролейном эфире. Агрегатное состояние в воздухе – пыль.

I. Принцип и характеристика метода.

Определение основано на концентрировании ЦТФ из воздуха путем его аспирации через фильтр, последующей экстракции препарата ацетоном и хроматографическом анализе в тонком слое силикагеля (ТСХ) или газохроматографическом (ГЖХ) с использованием детектора по захвату электронов.

Минимально определяемое количество вещества: для ТСХ – I мкг в анализируемом объеме (0,2 мл); для ГЖХ – 0,004 мкг в 2 мкл анализируемого объема.

Диапазон измеряемых концентраций для ГЖХ 0,007 – 0,I4 мг/м^3 (на шкале усилителя 5x10^{-11}а) и 0,I4 – 3 мг/м^3 (на шкале усилителя 2x10^{-10}а), и ТСХ[XX] 0,007 – 0,I мг/м^3, при отборе I50 л воздуха.

Определению не мешает фталамид.

2. Аппаратура и посуда.

Аспирационное устройство с расходомером.

Патроны для закрепления фильтров, диаметром 70 мм.

X Ахунова Н.Ш., Мамонов М.С., Пак Л.В. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, г. Ташкент

XX Для определения 10ПДК следует анализировать 7 мкл пробы вместо 0,2 мл.

Баня водяная.

Химические стаканы, емкостью 50 мл.

Посуда стеклянная лабораторная мерная, ГОСТ 1770-74 и 20292-74.

К методу ГЖХ

Хроматограф с детектором по захвату электронов, со стеклянной колонкой длиной 1,5 м внутренним диаметром 3 мм.

Микрошприц, МШ-10.

Секундомер.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

К методу ТСХ

Хроматографическая камера размером 150х200мм, ГОСТ 10565-63

Теплоэлектровентилятор, пластинки "Силуфол" размером 150х150мм

Пульверизаторы стеклянные

Эксикатор или кристаллизатор с крышкой, диаметром 200 мм.

Микропипетки, емкостью 0,1 - 0,2 мл, ГОСТ 20292-74.

3. Реактивы, растворы, материалы.

N- ЦГФ, х.ч.

Стандартный раствор ЦГФ № 1, с содержанием 100 мкг/мл, готовят растворением 10 мг ЦГФ в ацетоне в мерной колбе емкостью 100мл.

Стандартные растворы с содержанием 5-10-25-50-75 мкг/мл готовят соответствующим разведением стандартного раствора ацетоном в мерных колбах емкостью 50 мл.

Ацетон, х.ч. ГОСТ 2603-71.

Фильтры бумажные "синяя лента", ТУ 6-09-1978-77.

За. К ГЖХ определению

Насадка для хроматографической колонки-хроматон-N-AW-ДМСS, фракции 0,12 - 0,16мм с неподвижной жидкой фазой-ХЕ-60 5% от веса носителя.

Газообразный азот особой чистоты в баллоне с редуктором.

Ацетона раствор 3:I (3 части ацетона и I часть воды),

Серебро азотнокислое, ч.д.а. ГОСТ I277-63; и в растворе ацетона (3:I) 0,5% раствор.

Бромфеноловосиний, индикатор, ч.д.а., ТУ 6-09-I058-7I

Уксусная кислота, ч.д.а., ГОСТ 6I-75

Калий йодистый, ч.д.а., ГОСТ 4232 и I% раствор.

Крахмал водорастворимый, ч., ГОСТ I0I63-76 и 3% раствор.

Спирт этиловый, ГОСТ 5963-67.

Калий марганцевокислый, ч.д.а, ГОСТ 20490-75.

Соляная кислота, ч.д.а., ГОСТ 3II8-77 и I0% раствор.

Бензол, ч.д.а., ГОСТ 5955-75.

Проявляющий реактив № I готовят растворением 0,05 г бромфеноловосинего в I0 мл ацетона и доводят объем до I00мл водно-ацетоновым раствором азотно-кислого серебра.

Проявляющий реактив № 2 готовят смешиванием 50 мл I% водного раствора KI с 50 мл свежеприготовленного раствора крахмала, затем добавляют 20 мл этанола.

$KMnO_4$, ГОСТ 5.I07I-7I и I0% раствор.

Хлорирующий раствор для проявления хроматограмм. Готовят в эксикаторе путем смешивания равных объемов I,5% раствора $KMnO_4$ и I0% раствора HCI.

4. Отбор проб воздуха.

Воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", закрепленный в фильтродержателе. Продолжительность отбора пробы 20-30 минут. После отбора пробы фильтры складывают загрязненной стороной внутрь, помещают в пакеты и доставляют в лабораторию.

5. Ход анализа.

Фильтры, содержащие пробы, вынимают из пакета, обрезают опрессованные края, экстрагируют препарат I5 мл ацетона в течение

15 минут. Экстракт количественно переносят в выпарительную чашку, фильтр тщательно отжимают стеклянной палочкой и повторяют операцию экстракции еще два раза. Объединенный экстракт выпаривают на водяной бане при температуре 60°С досуха.

5.1. Анализ ТСХ.

Сухой остаток растворяют в 0,2 мл ацетона и количественно наносят на стартовую линию хроматографической пластинки в одну точку с помощью микропипетки. Остаток в чашке еще 2 раза тщательно смывают по 0,1 мл ацетона и наносят в центр того же пятна. На стартовую линию той же пластинки в различные точки, расположенные друг от друга на расстоянии 2 см, наносят по 0,2 мл стандартных растворов ЦТФ, содержащих 5, 25, 50, 75 мкг/мл, что соответствует 1-5-10-15 мкг.

Пластинки помещают в хроматографическую камеру, в которую за 20 минут до начала анализа была внесена неподвижная фаза (бензол или смесь гексана и ацетона в соотношении 4:1). Камеру закрывают крышкой. После того, как подвижной растворитель поднимется по пластинке на 10 см, ее вынимают, сушат на воздухе и проявляют одним из приведенных ниже способов.[а] Хроматограмму опрыскивают с помощью пульверизатора реактивом № 1. При этом вся пластинка окрашивается в фиолетовый цвет. Через 2-3 минуты окрашенную пластинку орошают 5% раствором уксусной кислоты. При этом зоны локализации препарата проявляются ввиде фиолетовых пятен на желтом фоне с величиной R_f=0,35 ± 0,05;

б) Подсушенную пластинку помещают на 20-30 секунд в камеру с парами хлора, затем вынимают и выветривают на воздухе до исчезновения запаха хлора. Далее пластинку опрыскивают проявляющим раствором № 2. Зоны локализации препарата проявляются в виде синих пятен на светлом фоне.

5.2. Анализ ГЖХ

Хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, тщательно отмывают водопроводной, затем дистиллированной водой, ополаскивают ацетоном, сушат, продувают азотом. Сухую колонку заполняют насадкой (хроматон N-AW-ДМСS - с 5% ХЕ-60) и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре 230°С в течение 20-24 часов (можно в термостате прибора, предварительно заглушив детектор) до получения стабильной нулевой линии. Подготовленную колонку подсоединяют к детектору. Включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим.

Режим работы хроматографа:

температура термостата колонки	220°С
температура испарителя	275°С
температура детектора	230°С
скорость потока газа-носителя	50 мл/мин
скорость продувочного газа	150 мл/мин
скорость диаграммной ленты	240 мм/час

показания усилителя электрометра 2×10^{-10}а (для диапазона концентраций 0,14-3,0 мг/м^3) или 5×10^{-11}а (для диапазона концентраций 0,007-0,14 мг/м^3). При указанном режиме работы хроматографа время удерживания ацетона - 5 сек., ЦТФ - 5 мин.

Пробу (сухой остаток) растворяют в 0,5 мл ацетона 2 мкл раствора вводят в испаритель хроматографа, 2 мкл стандартного раствора с содержанием 10 или 100 мкг/мл вводят в испаритель хроматографа при той же чувствительности, при которой хроматографировали пробу воздуха.[x]

---

x Экспериментально установлено, что в условиях, рекомендованных в инструкции, ЦТФ полностью извлекается из фильтра.

6. Расчет анализа.

6.1. Для ТСХ анализа.

Количественное определение проводят путем сравнения площадей пятен стандартных растворов и проб. Между количеством препарата, не превышающим 15 мкг, и площадью его пятна на пластинке, как установлено экспериментально, существует прямая пропорциональная зависимость.

При большем содержании препарата следует использовать для анализа меньшую часть анализируемого экстракта.

Количество ЦТФ в мг/м^3 (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot V_1}{V_2 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

А – количество ЦТФ, обнаруженное в анализируемом объеме пробы, мкг.

V_2 – объем пробы, взятой для анализа, мл.

V_1 – объем всей пробы, мл.

V_{20} – объем пробы воздуха, взятый для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

6.2. Для ГЖХ анализа.

Количественное определение проводят, используя соотношение пиков стандартного раствора № 1, содержащего 100 мкг/мл (по шкале 2×10^{-10}а) или стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл (по шкале 5×10^{-11}а), вводимых в испаритель хроматографа в объеме 2 мкл(что соответствует 0,2 и 0,02 мкг) и пиков проб, полученных на хроматограмме. Измеряют высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из пяти определений. Концентрацию ЦТФ в мг/м^3 воздуха (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot S_1 \cdot V_1}{S_2 \cdot V_2 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

А – количество ЦТФ в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг.

S_2 – площадь пика стандартного раствора ЦТФ, введенного в хроматограф, $мм^2$.

S_1 – площадь пика анализируемой пробы, введенной в хроматограф, $мм^2$.

V_1 – общий объем пробы, мл.

V_2 –объем пробы, взятый для анализа, мл.

V_{20} – объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Л. № 70826 от 09.08-63 объем 11 л. Зак. № 1577 Тир. 1000
Типография Министерства здравоохранения СССР

gost.e-ecolog.ru