МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

КОНТРОЛЬ ВОЗДУХА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ПЛАСТМАСС (ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛИСТИРОЛОВ И ФЕНОПЛАСТОВ)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Москва — 1985

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

КОНТРОЛЬ ВОЗДУХА
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ПЛАСТМАСС (ПОЛИОЛЕФИНОВ, ПОЛИСТИРОЛОВ И ФЕНОПЛАСТОВ)

Методические указания

Москва 1985

Методические указания подготовили:
НИИ гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР (Бабина М.Д.,
Ленинградский ВНИИ Охраны труда ВЦСПС (Нехорошева Е.В.,
Заворовская Н.А.).

"УТВЕРЖДАЮ"
Зам.главного государственного санитарного врача СССР
_____ В.Е.КОВШИЛО
"1" ноября 1984 г.
№ 3141-84

КОНТРОЛЬ ВОЗДУХА НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ПЛАСТМАСС (ПОЛИОЛЕФИНЫ, ПОЛИСТИРОЛЫ, ФЕНОПЛАСТЫ)

(Методические указания)

Рост производства полимерных материалов и широкое применение их в различных отраслях народного хозяйства ставит перед гигиенистами неотложные и важные задачи по обеспечению благоприятных условий труда и сохранения здоровья работающих.

К числу наиболее широко применяемых пластмасс относятся полиолефины, полистирол и фенопласты. Они используются в строительстве, медицине, санитарной технике, в быту и т.д.

В процессе переработки пластмасс под воздействием температуры, кислорода воздуха и света, они подвергаются деструкции с выделением в окружающую среду исходных мономеров и низкомолекулярных соединений. Наряду с этим возможно выделение в воздух примесей товарного сырья, пластификаторов и других веществ, используемых при синтезе полимеров.

В этих условиях надежный санитарно-химический анализ сложной смеси вредных веществ приобретает особое гигиеническое значение.

Многообразие вредных веществ, загрязняющих воздушную среду, при переработке пластмасс требует применения различных методов анализа, в первую очередь газовой хроматографии.

В настоящем сборнике представлены методики определения основных вредных веществ, загрязняющих воздух рабочей зоны при переработке трех видов пластмасс (полиолефинов, полистиролов и

феноластов). Такой сборник готовится впервые и его можно рассматривать как отраслевой. В нем собраны и систематизированы наиболее селективные для данных производств методики контроля вредных веществ: 21 методика для определения 31 вещества.

Все представленные методики отвечают современным требованиям по чувствительности и точности определения, а также по времени пробоотбора. Форма построения и изложения методик дается по ГОСТ"у 12.1.016-79.

Некоторые методики разработаны авторами данного сборника, многие взяты из литературных источников.

Ряд заимствованных методик уже утверждены Минздравом СССР в виде "Методических указаний" или рекомендованы к утверждению.

Сборник состоит из 5 глав. В первой главе даны производство и переработка полиолефинов (полиэтилена, полипропилена) и качественный состав летучих веществ, выделяющихся в воздух при их переработке. Вторая и третья главы посвящены тем же вопросам относительно других полимерных материалов – полистиролов и феноластов.

В главе 4 приведены физико-химические и токсические свойства основных вредных летучих веществ, в главе 5 – правила техники безопасности при работе в лаборатории с вредными веществами.

При изложении материала основное внимание уделялось детальному описанию методик проведения анализа, предоставленных в приложениях 1-3.

Настоящий сборник "Методических указаний" предназначен прежде всего для химиков санитарно-эпидемиологических станций и санитарных лабораторий промышленных предприятий. Он также может быть полезен для гигиенистов, санитарных врачей и инженеров техники безопасности.

I. ПОЛИОЛЕФИНЫ. ПРОИЗВОДСТВО И ПЕРЕРАБОТКА

Полиолефины представляют очень важную группу полимеров, как с научной точки зрения, так и в смысле их применения.

К наиболее распространенным полиолефинам относятся: полиэтилен, полипропилен, поли-α-бутилен, полиизобутилен. Полиолефины представляют собой класс высокомолекулярных алифатических углеводородов и состоят из цепных молекул линейного строения. Они характеризуются малой плотностью, высокой эластичностью, химической стойкостью, высокими диалектрическими показателями. Это термопласты, т.е. пластмассы, которые при переработке претерпевают только физические превращения, связанные с расплавлением материала, формованием и охлаждением изделия.

I.I. Полиэтилен

Полиэтилен представляет собой высокомолекулярный продукт полимеризации этилена. Макромолекулы полиэтилена имеют линейное строение с небольшим числом боковых ответвлений $[-CH_2-CH_2]_n$.

В зависимости от условий и механизма полимеризации молекулы полиэтилена имеют различные значения молекулярной массы, степени разветвленности, количества двойных связей.

Полиэтилен, отличаясь хорошей химической стойкостью к действию большинства кислот, щелочей и растворителей, характеризуется повышенной чувствительностью к окислению и старению.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена в газовой фазе, в эмульсии или в растворителе.

Полимеризация этилена в газовой фазе происходит при высоком давлении (1000-3500 кгс/см^2) и повышенной температуре (200-300^{0}С) в присутствии инициатора (кислород, перекисные

соединения). При этом получается полиэтилен низкой плотности (высокого давления) с молекулярным весом 80000-500000. Гидроперекись вводят в реакционную систему в инертном растворителе, например, изооктане. Расплав полимера поступает на первичную грануляцию, а затем, в случае необходимости, на дальнейшую обработку (введение стабилизаторов, красителей, наполнителей и других добавок). В качестве стабилизаторов используют в основном смесь фенил-α-нафтиламина и дифенил-n-фенилендиамина.

Полимеризацию этилена в растворителе осуществляют в присутствии различных инициаторов и катализаторов (перекиси бензоила и ди-третбутила, катализаторы Циглера и Филипса). В качестве растворителей используют метанол, бензол, трет-бутиловый спирт, метилциклогексан, циклогексан, хлорбензол, октан, пентан и др. Полимеризация этилена при низком давлении (ниже 40 кгс/см^2) протекает при температуре 80^{0}С в суспензии с применением металлоорганических катализаторов Циглера, в состав которых входят соединения титана и алюминия. Молекулярный вес полимеров находится в пределах 80000-3000000. Этот полиэтилен называется полиэтиленом высокой плотности (низкого давления).

При полимеризации этилена в щелочной среде в качестве эмульгаторов используют насыщенные жирные кислоты, а инициатором служит персульфат калия.

Полиэтилен низкой плотности применяют для изготовления гидроизоляционных пленок и плит, труб, различных изделий.

Полиэтилен высокой плотности находит применение для получения высокопрочных строительных материалов (трубы, листы, плиты).

Литье под давлением является одним из основных методов переработки пластических масс. Этот процесс позволяет изготав-

ливать изделия из различных видов пластических материалов (в основном термопластов), при сравнительно незначительных затратах и высокой производительности труда. Процесс заключается в разогреве полимерного материала до пластично-вязкого состояния и впрыске расплава под высоким давлением в литьевую форму, в которой происходит оформление изделия.

Процесс литья под давлением ведется на литьевых машинах при температуре 185–260°С по принципу выдавливания пластмассы из обогреваемого цилиндра в охлаждаемую форму. Режим литья термопластов под давлением определяется следующими параметрами: температурой литья (температура нагревательного цилиндра); давлением (давление на плунжере материального цилиндра); временем рабочего хода плунжера; температурой формы; временем выдержки изделия в форме, временем паузы между циклами литья; усилием замыкания формы и скоростью рабочего хода плунжера материального цилиндра. При переводе перерабатываемых материалов в пластично-вязкое состояние под воздействием тепла в пластикационном цилиндре литьевой машины, впрыске расплава в форму, выдержке расплава в форме под давлением, а также при сушке материалов в сушилках и извлечении арматуры из бракованных изделий происходит интенсивное выделение из материала влаги и летучих веществ, оказывающих вредное влияние на организм человека.

Защита работающих на литьевых машинах от воздействия вредных веществ и пыли достигается системой приточно-вытяжной и общеобменной вентиляции.

В качестве местных вытяжных устройств применяют поворотные зонты, устанавливаемые на высоте 50–100 м над верхом неподвижной плиты литьевой машины. Зонт, как правило, располагается над соплом, но может быть повернут в зону раскрытия формы.

Другим распространенным способом переработки полиэтилена является метод экструзии.

Экструзия - процесс придания материалу определенной формы при непрерывном продавливании его через оформляющий канал головки экструзионной машины. Этот процесс отличается своей непрерывностью, высокой производительностью и возможностью на одном и том же оборудовании - экструдере - получать большое многообразие изделий, меняя лишь фильеру. Скорость экструзии, в зависимости от материала, скорости его подачи, температуры и т.д., составляет от 5 до 20 мин. Обычно температурный режим экструзии подбирается соответственно типу полиэтилена и должен соответствовать пределам температур 140-300°С.

При экструзии полимеров в воздух помещения поступают паро- и газообразные продукты, которые могут оказывать вредные воздействия на работающих. Для защиты рабочих экструзионные машины оборудуют укрытиями с отсосом воздуха и удалением его через системы общецеховой вытяжной вентиляции. Над формующими головками червячных прессов и местами разборки головок при их чистке в производстве труб, около машин для нанесения печати отрезных устройств и в других местах фиксированного выделения вредностей предусматривают местные отсосы. Необходимо предусматривать также общецеховую вытяжную вентиляцию.

I.2. Полипропилен.

Полипропилен $\left[-CH_2-\underset{CH_3}{CH}-\right]_n$ получают полимеризацией пропилена $CH_2=CH-CH_3$. Структуры полипропилена различаются пространственным расположением метильных групп по отношению к

главной цепи полимера. Молекулярная масса полипропилена колеблется в широких пределах: 35000 - 150000.

Химическая скойкость полипропилена высока. Атмосферостойкость в условиях воздействия солнечного света и повышенной температуры недостаточна, так как в этих условиях полипропилен подвергается деструкции.

Производство полипропилена - сложный процесс с многочисленными стадиями, из которых можно выделить 3 главные: полимеризацию пропилена; отделение катализатора и растворителя от полимера и грануляцию порошка полимера.

В отличие от производства полиэтилена на получение полипропилена большое влияние имеет температура реакции. При высокой температуре образуется, в основном, мягкий каучукоподобный полимер. На свойства полипропилена оказывает такое влияние катализатор реакции, его физическая форма и степень измельчения. Катализаторами являются соединения металлов IУ-УШ групп в низшем окисленном состоянии. Полипропилен с наилучшими свойствами получается при использовании трехкомпонентных каталитических систем, обычно катализаторов Циглера-Натта (смесь триэтил-алюминия и четыреххлористого титана с добавками простых эфиров или аминов). В дальнейшем полипропилен очищается от катализатора с помощью метанола.

Полипропилен относится к весьма перспективным материалам как в силу высоких технических свойств, так и ввиду многообразия методов его технологической переработки в изделия (экструзии, литья под давлением, прессования и вакуум-формования).

Из пропилена изготовляют различные виды изделий для строительной техники: трубы, пленки, листы и др. Хорошая текучесть полипропилена в расплавленном состоянии позволяет легко перера-

батывать его методом литья при относительно умеренных давлениях (700-1200 ат), в зависимости от формы и размеров изделий. Температура цилиндра при этом - 220-250°С, а температура прессформы - - 70-100°С.

Для изготовления труб могут быть применены методы экструзии и центробежного литья (200-220°С).

Пленки и листы из полипропилена можно изготовить экструзией с раздуванием (170-200°С) и экструзией с вытяжкой (180-220°С). При изготовлении крупногабаритных или сложных по конфигурации изделий рекомендуется вакуум-формование.

1.3. Качественный состав летучих веществ, выделяющихся в воздух при переработке полиолефинов (полиэтилена, полипропилена)

При переработке полимерных материалов в воздух рабочей зоны выделяется комплекс газо- и парообразных химических веществ: исходные и промежуточные продукты, а также различные побочные продукты синтеза полимеров. Летучими соединениями, выделяющимися при переработке и использовании полимерных материалов, являются мономеры, содержащиеся в них примеси, органические растворители, стабилизаторы, ингибиторы, применяемые в процессе синтеза, и продукты термоокислительной деструкции.

Полиолефины не являются долговечными материалами, им свойственно термоокислительное старение. Инициируют старение: повышение температуры переработки и эксплуатации, действие света, агрессивных сред, влияние атмосферных условий и механические нагрузки. Условия получения полиолефинов и изделий из них могут оказывать существенное влияние на протекание окислительных реак-

ций и, соответственно, на стабильность полимера. Поэтому полиэтилен, полученный на гомогенной каталитической системе, характеризуется большей стабильностью по сравнению с полиэтиленом, полученным на гетерогенной окислительной системе. Проведенное исследование сравнительного окисления полиолефинов в ряду полиэтилен – СЭП-полипропилен показало, что окисление полипропилена протекает несравненно быстрее, чем окисление сополимера и полиэтилена. В этой же последовательности происходит накопление летучих низкомолекулярных продуктов реакции при одинаковой температуре.

Переработка полиолефинов осуществляется обычно в присутствии воздуха и при повышенной температуре, что способствует термическому и окислительному разрушению. Степень нагрева полиолефинов при переработке зависит как от метода переработки, так и от молекулярной массы полимера.

Качественный состав летучих продуктов разложения всех рассматриваемых полиолефинов практически один и тот же: кислоты, эфиры, непредельные углеводороды, перекиси, альдегиды, кетоны, спирты (метиловый, бутиловый, пропиловый), окись и двуокись углерода. В случае термоокислительной деструкции в процессе переработки полиэтиленов, стабилизированных хлорсодержащими антиоксидантами, в продуктах разложений могут присутствовать хлорорганические соединения. При исследовании термоокислительной деструкции полиэтилена и полипропилена в газовоздушной смеси наиболее часто были обнаружены непредельные углеводороды, формальдегид, ацетальдегид, уксусная, пропионовая и другие органические кислоты, окись этилена и окись углерода. Причем, кислоты органические (уксусная, малоляная, пропионовая), окись и двуокись углерода являются продуктами вторичных реакций термоокислительной деструкции.

Контроль за состоянием воздушной среды необходимо осуществлять, учитывая рецептуру полиолефина. Из указанных выше вредных веществ в первую очередь необходимо контролировать в воздухе наличие формальдегида (ПДК = 0,5 мг/м^3), ацетальдегида (ПДК = 5 мг/м^3), уксусной (ПДК = 5 мг/м^3) и пропионовой (ПДК = = 20 мг/м^3) кислот, окиси углерода (ПДК = 20 мг/м^3), этилена (ПДК = 50 мг/м^3), пропилена (ПДК = 50 мг/м^3), окиси этилена (ПДК = I мкг/м^3).

2. ПОЛИСТИРОЛ. ПРОИЗВОДСТВО И ПЕРЕРАБОТКА

Полистирол $\left[-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\right]_n$ при обычной температуре твердый, прозрачный материал, без цвета, запаха и вкуса. Полистирол обладает высокими физико-механическими свойствами (прочность, теплостойкость и др.), исключительной водостойкостью, превосходными изоляционными и оптическими свойствами. Полистирол некоторых марок обладает хорошими санитарно-гигиеническими свойствами и используется для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами.

Полистирольные пластмассы широко применяются в различных областях народного хозяйства, как конструкционный материал, для производства пленок, нитей, кожи, трубок для электропроводки, электроизоляционной пленки.

Известно несколько способов полимеризации стирола:

I. Полимеризация стирола в блоке проводится при нагревании как без инициаторов, так и в их присутствии. В качестве инициатора часто применяют перекись бензоила. Полимер относительно высокого молекулярного веса с минимальным содержанием остаточного мономера получают при ступенчатом режиме. Сначала реакцию ведут при 80-110°С, а затем повышают до 140-150°С и поддерживают в этих пределах в течение определенного времени.

Содержание стирола в полимере при ступенчатом повышении температуры до 150°С составляет примерно 1%.

2. По сравнению с полимеризацией в блоке реакция полимеризации в растворе протекает с меньшей скоростью (при отсутствии инициатора), и образующийся полимер имеет более низкий молекулярный вес. Получение полимеров в растворе (бензола, толуола и др.) удобно для изготовления лаков.

3. Водно-эмульсионный метод полимеризации широко распространен, поскольку позволяет вести процесс при умеренных температурах с большой скоростью и получить полимер высокого молекулярного веса. Эмульсию приготовляют, перемешивая системы, содержащие стирол, воду, эмульгатор, инициатор и регуляторы поверхностного натяжения. В качестве эмульгирующих агентов могут быть применены различные мыла: олеаты, стеараты, соли сульфокислот парафиновых высококипящих углеводородов, касторовое масло и др.

Инициаторами эмульсионной полимеризации стирола являются водорастворимые перекиси и гидроперекиси (перекись водорода, гидроперекись кумола, персульфаты аммония или калия в количестве 0,I-I% от веса мономера).

4. Суспензионная полимеризация, в отличие от эмульсионной, протекает в каплях мономера, суспензированного в воде, к которой добавлен стабилизатор (крахмал, желатин и др.) и инициатор (перекись бензоила, перекись лаурила, персульфат калия и натрия).

Процесс полимеризации стирола блочным и эмульсионным методами ведется как периодическими, так и непрерывными способами. Полимеризация стирола в суспензии осуществляется периодическим методом.

Полистиролы легко перерабатываются в изделия литьем под давлением, экструзией, вакуум- и пневмоформованием. Наиболее распространенным методом переработки полистирола является литье под давлением. Цикл литья для небольших изделий - 30-60 сек., а выдержка в форме - несколько секунд. Формы охлаждают водой до 40-45°С. Для получения прозрачных и чистых изделий необходимо тщательно предохранять полистирол от загрязнений. Полистирол хорошо совмещается со многими пластификаторами (дибутилфталат, фталаты, трикрезилфосфат, трифенилфосфат и др.).

Небольшие количества последних (до 1%) не изменяют свойства материала. Методом литья под давлением готовят детали технического и бытового назначения. Переработкой блочного полистирола экструзионным методом готовят трубки, стержни, ленты, нити и пленки. Экструзия полистирола производится при 180-190°С.

Основные режимы и условия переработки полистирола общего назначения приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Режимы переработки некоторых полистиролов

Наименование и марка материала	Режим переработки			Метод переработки
	Температура расплава, °С	Температура формы, °С	Давление впрыска кгс/см^2	
Полистирол эмульсионный, марка А, Б	190-230	65-70	1000-1200	Литье под давлением
Полистирол блочный, марка Д	160-190 180-190	40-50	900-1200	Литье под давлением, экструзия
Суспензионный полистирол марок ПС-С, ПС-СП	160-220	40-60	800-1200	Литье под давлением

2.1. Качественный состав летучих веществ, выделяющихся в воздух при переработке полистиролов

При переработке полистиролов в присутствии воздуха и повышенной температуре проходят процессы термической и термоокислительной деструкции полимеров. Деструкция обусловлена реакциями отрыва, замещения, диссоциации. Элементарные реакции могут проте-

кать последовательно и параллельно. В зависимости от условий, какие-то реакции могут оказаться преобладающими и будут определять механизм процесса в целом. При переработке полистиролов (общего назначения, ударопрочного и вспенивающегося) в интервале температур 180-350°С выделяются такие вещества, как стирол, ароматические углеводороды (бензол, этилбензол, толуол, изопропилбензол, пропилбензол, α-метилстирол), дибутилфталат, формальдегид, окись углерода; при переработке пенополистирола дополнительно - бензальдегид и изопентан.

Из перечисленных веществ к продуктам деструкции относятся бензальдегид, формальдегид, окись углерода. Остальные являются примесями товарного стирола или участвуют в процессе синтеза полистиролов (стирол, дибутилфталат).

Среди большого числа веществ, выделяющихся при переработке полистиролов в изделия, основными являются стирол (ПДК = 5 мг/м^3), бензол (ПДК = 5 мг/м^3), формальдегид (ПДК = 0,5 мг/м^3, бензальдегид (ПДК = 5 мг/м^3), дибутилфталат (ПДК = 0,5 мг/м^3), окись углерода (ПДК = 20 мг/м^3), изопентан (ПДК = 300 мг/м^3), толуол, этилбензол, изопропилбензол (50 мг/м^3).

3. ФЕНОПЛАСТЫ. ПРОИЗВОДСТВО И ПЕРЕРАБОТКА

Фенопласты предотавляют собой сложный композиционный материал, компонентами которого являются: связующее, наполнители, пластификаторы, красители, ускорители отверждения и другие добавки. В качестве связующих используют фенолальдегидные смолы, содержание которых в пресс-массе колеблется от 40 до 60%. Основным сырьем для получения смол являются фенол и формальдегид. Наряду с этими соединениями, применяют другие фенолы: крезол, конденол, резорцин и некоторые арилфенолы, из альдегидов - ацетальдегид и формальдегид.

В настоящее время все большее применение в синтезе смол находит фурфурол. Для совместной конденсации с фенолом и формальдегидом также используется анилин.

Реакции конденсации фенолов с альдегидами, ведущие к образованию термопластичных и термореактивных смол, очень сложны и проходят обычно в присутствии кислых или щелочных катализаторов. В зависимости от химического строения сырья, молярного соотношения фенола и альдегида, кислотности реакционной среды, образуются два типа смол: новолачные (термопластичные) и резольные (термореактивные).

Новолачные смолы обычно получают конденсацией формальдегида с избытком фенола при молярном соотношении компонентов 5:6, резольные смолы - при конденсации фенола с избытком формальдегида. Молярное соотношение компонентов составляет 6:7.

Синтез новолачных смол проводят в присутствии, главным образом, кислых, а резольных - в присутствии щелочных катализаторов.

В качестве кислых катализаторов применяют соляную, щавелевую, молочную, уксусную, сульфаниловую кислоты, а также толуол-

сульфокислоту. Наряду с перечисленными соединениями, используют смеси борной и серной кислот и некоторые хлориды металлов кислого характера, например, хлорид цинка или магния. Одно из требований, предъявляемых к катализаторам – это возможность удаления остатков катализатора из конечного продукта. К таким катализаторам, например, относится трихлоруксусная кислота, которая при нагревании до 100– 200°С под давлением разлагается на хлороформ и двуокись углерода.

В качестве щелочных катализаторов применяют окиси или гидроокиси щелочных, щелочноземельных металлов, аммиак и некоторые амины.

Следует отметить, что реакция фенолов с формальдегидом протекает не количественно, и после прекращения поликонденсации в реакционной смеси остаются несвязанные исходные вещества. Причем, при достижении равновесия в случае образования резольных смол остается больше свободного фенола, чем свободного формальдегида, а при получении новолачных смол, наоборот, меньше свободного фенола.

Одной из стадий получения смол является стадия отверждения, т.е. доведение процесса конденсации до стадии, на которой достигаются необходимые свойства конечного продукта.

Отверждение резольных смол проводят при нагревании до 150–180°С. При этом образуются метиленовые и диметиленэфирные мостики. При температуре 200°С и выше протекают различные, не влияющие на рост цепи превращения, среди которых большое значение имеют окислительно-восстановительные процессы. При этом наблюдается появление характерных для этих процессов таких групп, как этиленовые ($-CH_2-CH_2-$), виниленовые ($-HC=CH-$), метильные и др. При температурах выше 300°С начинается деструкция смолы.

Отверждение новолачных смол проходит в присутствии отвердителей. В качестве последних используют гексаметилентетрамин (уротропин), параформальдегид, а также метилолсодержащие феноло-, карбамидо-, меламино- и дициандиамидоформальдегидные продукты поликонденсации или смесь уротропин - борная кислота (15:5). Среди перечисленных отвердителей наибольшее промышленное применение нашел уротропин. На практике в большинстве случаев вводят от 6 до 15% уротропина, в зависимости от количества и типа смолы. При отверждении уротропином выделяется некоторое количество аммиака.

В производстве фенопластов используют как органические, так и минеральные наполнители. Их добавление приводит к улучшению механических, электрических, тепловых и других свойств фенопластов. Наполнителей существует много и выбирают их в соответствии с требуемыми свойствами готовых изделий. Большинство фенопластов содержат в качестве наполнителя древесную муку (40-65%).

В состав пресс-масс, кроме смолы, наполнителей и катализаторов отверждения входят различные вспомогательные материалы, смазывающие вещества, красители, минеральные и другие добавки. Общее количество этих компонентов составляет 10-15%, и они оказывают влияние на свойства получаемых фенопластов.

В качестве минеральных добавок используют кварцевую, бакелитовую и слюдяную муку, каолин, стеклянное волокно, известь, мумие, окись магния. Из красителей чаще всего применяют нигрозин, а также судан, метилвиолет, мумие, сажу и различные пигментные красители. Роль смазок обычно выполняют олеиновая и стеариновая кислоты, стеараты цинка, магния и алюминия, а также различные воски.

Существует несколько способов получения фенопластов. Пресс-массы с порошкообразными наполнителями изготавливают преимущест-

венно сухим способом, а с волокнистыми или крошкообразными наполнителями - мокрым. Известные способы получения пресс-материалов основаны на использовании вальцового или шнекового методов. Эти методы являются многостадийными технологическими процессами. В настоящее время начинает применяться непрерывный способ получения пресс-материалов, предусматривающий проведение всех процессов (смешивания смолы со смесью сыпучих компонентов, поликонденсации и термообработки) в одном технологическом потоке, в замкнутом реакционном пространстве. Получаемый таким образом пресс-материал обладает стабильными свойствами. Каждый из способов имеет свои технические и санитарно-гигиенические достоинства и недостатки.

Многообразие фенолформальдегидных смол, наполнителей, отвердителей и других добавок делает возможным изготовление большого числа пресс-масс с самыми различными свойствами.

В настоящее время отечественной промышленностью выпускаются фенопласты в виде порошкообразных и волокнистых масс по ГОСТу 5689-73 "Массы прессовочные фенольные", который охватывает порядка 45 марок.

В зависимости от состава и назначения, фенопласты делятся на типы, группы и марки. ГОСТом не регламентируется содержание в фенопластах остаточных свободных мономеров (фенола, формальдегида, анилина) и влаги. Однако от этих характеристик исходных материалов существенно зависит качество самих пресс-материалов и в конечном счете качество прессованных деталей.

Традиционным методом изготовления изделий из пластмасс является прессование. Прессование реактопластов осуществляется двумя основными способами: прямым и литьевым. Методы прессования классифицируют также по величине удельного давления и по

температуре. Различают "горячее" прессование (170-180°С), высокотемпературное (200-210°С) и "холодное" (20°С).

Технологический процесс прессования изделий из реактопластов состоит из ряда операций, среди которых немаловажное значение имеет операция предварительного нагрева.

На производстве для предварительного нагрева пресс-материалов применяют генераторы токов высокой частоты (ТВЧ) и термошкафы. В последних осуществляется более длительный по сравнению с ТВЧ нагрев.

В среднем температура предварительного нагрева составляет 60-100°С, время выдержки - 3-20 мин. в термошкафах и 0,5-1,5 мин. - в установках ТВЧ.

Прессование - процесс, состоящий в следующем. Формовочный материал в виде порошка или таблетки помещают в открытую пресс-форму. Как правило, прессование проводят при температурах 150-180°С, а тонкостенные изделия прессуют при температурах порядка 205-210°С. Удельное давление в среднем составляет 25-45 и 40-60 мпа для прямого и литьевого прессования соответственно.

Продолжительность выдержки отформованного изделия в горячей форме под давлением (время прессования) зависит, в основном, от скорости отверждения пресс-материала и толщины изделия и составляет в среднем 0,6-2,0 мин. на 1 мм толщины детали.

Другим способом переработки фенопластов является метод литья под давлением. Этот процесс формования изделий из полимерного материала состоит из двух операций - подготовки материала и формования. Подготовка материала заключается в его разогреве до вязко-текучего состояния при повышенной температуре (200-220°С) в обогреваемом цилиндре. Затем тем или иным способом подготовленный материал впрыскивается в замкнутую обогреваемую для реактопластов форму. В форме материал затвердевает.

Все способы переработки фенопластов характеризуются загрязнением воздушной среды вредными веществами. Их выделение происходит как на стадиях подготовки, формования полимерного материала, так и на стадиях последующей обработки готового изделия.

3.I. Качественный состав летучих веществ, выделяющихся в воздух при переработке фенопластов

Воздушная среда при переработке фенопластов весьма сложна по своему химическому составу. Одновременно в ней могут присутствовать вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений.

В представленной ниже таблице приведен качественный состав газовыделений из основных наиболее распространенных марок фенопластов.

Из таблицы 3.I.I. видно, что при температуре 180°С независимо от марки фенопласта, воздушная среда загрязняется парами мономеров: фенола, формальдегида, анилина, используемых при синтезе фенолформальдегидных смол, а также парами веществ, выделяющихся из наполнителей или загрязняющих исходные мономеры. К таким веществам, например, относится метиловый спирт. Кроме того, возможно выделение в воздух продуктов термоокислительной деструкции - ароматических углеводородов, алифатических спиртов, альдегидов, кетонов и некоторых других веществ.

Среди большого числа веществ, выделяющихся при переработке фенопластов, наиболее неблагоприятное воздействие оказывают на организм человека такие вещества, как фенол (ПДК = 0,3 мг/м^3), формальдегид (ПДК = 0,05 мг/м^3 для фенолформальдегидных смол), метанол (ПДК = 5 мг/м^3), бензол (ПДК = 5 мг/м^3), анилин (ПДК = 0,I мг/м^3), метилаль (ПДК = I0 мг/м^3).

Таблица 3.I.I

Качественный состав паровоздушной смеси при переработке фенопластов (Т = 180-200°С)

Марка фенопласта	Загрязнители воздушной среды
03-010-02	Фенол, формальдегид, метанол, ацетон, і-пропанол, н-бутанол, бензол, толуол, о-ксилол, этанол, метилформиат.
3I-340-02	Фенол, формальдегид, метанол, ацетон, і-пропанол, н-бутанол, бензол, толуол, о-ксилол, ацетальдегид.
УI-30I-07	Фенол, формальдегид, метанол, ацетон, і-пропанол, о-бутанол, бензол, толуол, ацетальдегид.
Ф6-337-67	Фенол, формальдегид, метанол, ацетон, і-пропанол, н-бутанол, бензол, толуол, ацетальдегид, метилформиат.
К2-010-60	Фенол, формальдегид, метанол, ацетон, і-пропанол, н-бутанол, бензол, толуол, о-ксилол, метилформиат.
ВХ-090-34	Фенол, формальдегид, метанол, ацетон, бензол, толуол, ацетальдегид, метилформиат.
32-342-02	Фенол, формальдегид, метанол, ацетон, і-пропанол, бензол, ацетальдегид, метиналь, метилформиат.
АГ-4	Фенол, формальдегид, анилин, аммиак и ряд других неидентифицированных веществ.

4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Углеводороды (предельные, непредельные, ароматические).

Метан CH_4 /М = 16,04/, этан C_2H_6 /М = 30,04/, пропан C_3H_8 /М = 44,09/, бутан и изобутан C_4H_{10} /М = 58,12/ - бесцветные газы, температура кипения ниже 0°С соответственно -161,6°С; -42,06°С; -11,7°С; -0,5°С . Относительная плотность метана составляет 0,717 г/л, этана - 1,357 г/л, пропана - 2,01 г/л.

Пентан и изопентан C_5H_{12} /М = 72,15/- бесцветные легколетучие жидкости, температура кипения 28°С и 36°С и плотностью 0,626 и 0,620 $г/см^3$ соответственно.

Предельные углеводороды в присутствии катализаторов окисляются кислородом до жирных кислот. В определенных концентрациях образуют с воздухом взрывчатые смеси.

На организм оказывают наркотическое действие. С увеличением числа атомов углерода сила наркотического действия растет. Углеводороды нормального строения действуют сильнее, чем соответствующие изосоединения.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) для суммы углеводородов C_I-C_{10} в воздухе рабочей зоны - 300 $мг/м^3$ (в пересчете на углерод).

Этилен C_2H_4 /М = 28,05/ и пропилен C_3H_6 /М = 42,08/ - газы с плотностью 1,26 и 1,91 г/л, температура кипения газов ниже 0°С: -103,8°С и -47,7°С соответственно. Растворимы в органических растворителях. На организм оказывают наркотическое действие. Рекомендуемые предельно допустимые концентрации этилена и пропилена - 50 $мг/м^3$.

Бензол C_6H_6 /М = 78,II/ – бесцветная жидкость с характерным запахом, плотностью при 20°С – 0,879 г/см³. Температура кипения 80,36°С. Хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе. Упругость пара при 20°С – 75,I4 мм рт.ст., летучесть /расчетная/ – 319,8 мг/л. Пары бензола при высоких концентрациях оказывают наркотическое действие на центральную нервную систему. ПДК бензола в воздухе рабочей зоны – 5 мг/м³.

Этилбензол $C_6H_5CH_2CH_3$ /М = I06,I7/ – бесцветная жидкость с запахом, напоминающим бензол. Плотность при 20°С – 0,867 г/см³, температура кипения I36,2°С, упругость пара при 20°С – 7,08 мм рт.ст., летучесть /расчетная/ – 4I мг/л. Хорошо растворим в спирте, эфире. При окислении дает бензойную кислоту. Обладает сильным раздражающим действием на слизистые оболочки глаз и носоглотки. Рекомендуемая ПДК этилбензола в воздухе рабочей зоны – 50 мг/м³.

Изопропилбензол /кумол/ $C_6H_5CH/CH_3/_2$ /М = I20,2/ – бесцветная жидкость, плотность при 20°С – 0,862 г/см³, температура кипения I52,4°С. хорошо растворяется в органических растворителях. В воде нерастворим. Давление пара при 20°С – 3,34 мм рт.ст., летучесть /расчетная/ – 2I,9 мг/л. Окисляется в бензойную кислоту. Обладает наркотическим действием на организм. При остром отравлении действует сильнее, чем бензол и толуол. ПДК изопропилбензола в воздухе рабочей зоны – 50 мг/м³.

Н-пропилбензол $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$ /М = I20,2/ – бесцветная жидкость, плотность при 20°С – 0,862 г/см³, температура кипения I59°С. В воде нерастворим. Давление пара – 2,5 мм рт.ст. Летучесть /расчетная/ – I6 мг/л. Действие на организм аналогично изопропилбензолу. ПДК не установлена.

I. Расчет летучести проводился по формуле: $C = \frac{P \cdot M}{I8,3}$, где: P – упругость пара при 20°С; M – мол.масса; I8,3 – постоянная величина.

Толуол $C_6H_5CH_3$ /М = 92,14/ - бесцветная жидкость со специфическим запахом, плотность при 20°С - 0,867 г/см³, температура кипения 110,8°С. В воде практически нерастворим, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Давление пара толуола при 20°С - 22.3 мм рт.ст., летучесть /расчетная/ - 92,9 мг/л. При окислении толуола образуется бензойная кислота. Пары толуола при высоких концентрациях оказывают на организм наркотическое действие, при этом действие его сильнее, чем бензола. Раздражающее действие также более сильное, но на кроветворение влияет слабее, чем бензол. ПДК толуола в воздухе рабочей зоны - 50 мг/м³.

Стирол $C_6H_5CH{=}CH_2$ /М = 104,14/ - бесцветная жидкость с характерным слабым запахом. При наличии примесей альдегидов и кетонов имеет едкий неприятный запах. Температура кипения стирола 145,2°С, плотность при 20°С - 0,906 г/см³. Упругость паров стирола при 20°С - 5,1 мм рт.ст. Летучесть стирола /расчетная/ при 20°С - 29,8 мг/л. Стирол легко полимеризуется. Растворяется во многих органических растворителях; в воде практически нерастворим.

Стирол обладает специфическим действием на организм, оказывая влияние на нервную систему, печень и кроветворение. ПДК стирола в воздухе рабочей зоны-5 мг/м³.

Альфа-метилстирол $C_6H_5/CH_3/{-}C{=}CH_2$ /М = 118,18/ - бесцветная жидкость с неприятным запахом, плотность при 20°С - 0,91 г/см³, температура кипения 162°С, упругость пара при 20°С - 1,8 мм рт.ст. летучесть /расчетная/ - 11,6 мг/л. Хорошо растворяется в органических растворителях. В воде практически нерастворим. По токсическому действию сходен со стиролом. ПДК альфа-метилстирола в воздухе рабочей зоны - 5 мг/м³.

Альдегиды. Эфиры. Амины.

Формальдегид (муравьиный альдегид) CH_2O /М = 30,0/ относится к альдегидам предельного ряда. Газообразное вещество со своеобразным острым запахом. Температура кипения - 21°С, температура плавления - 92°С, плотность - 0,81 г/см³ при (-20°С). Газообразный формальдегид горит. С воздухом или кислородом образует взрывоопасные смеси. Быстро полимеризуется, образуя параформальдегид, окисляется до муравьиной кислоты.

Формальдегид хорошо растворяется в воде (до 50%).

Для предотвращения полимеризации формальдегида в водный раствор добавляют 12-20% метилового спирта. Вследствие окисления формальдегида в формалине всегда содержится большое количество муравьиной кислоты.

Токсическое действие формальдегида проявляется в раздражающем действии на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Имеются данные и о действии на центральную нервную систему, особенно на зрительные бугры. Обладает мутагенными свойствами. Порог восприятия запаха 0,0004 - 0,0007 мг/л. Формальдегид быстро и полно всасывается при поступлении в организм.

ПДК чистого формальдегида в воздухе рабочей зоны - 0,5 мг/м³, а для формальдегида, входящего в состав летучих продуктов фенолоформальдегидной смолы (по формальдегиду) - 0,05 мг/м³.[1]

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь), CH_3CHO. /М = 44,05/, представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. Порог восприятия запаха 0,0001 мг/л. Температура кипения 21°С, плотность при 20°С - 0,78 г/см³. Хорошо растворяется в воде и

---

1. См. перечень № 15 "Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны" № 2154-80 от 15 марта 1980 г.

органических растворителях. Самопроизвольно окисляется в уксусную кислоту. На организм оказывает раздражающее действие. ПДК ацетальдегида в воздухе рабочей зоны – 5 мг/м^3.

Бензальдегид (бензойный альдегид) C_6H_5CHO /М = 106,13/ – бесцветная жидкость с характерным запахом горького миндаля. Порог восприятия запаха – 0,00015 мг/л, отчетливый запах ощущается при концентрации 0,003 мг/л. Плотность при 20°С – 1,05 г/см^3, температура кипения 179,5°С. Хорошо растворим в спирте, эфире. Давление пара при 20° – 0,63 мм рт.ст., летучесть /расчетная/ – 3,65 мг/л. При хранении в неплотно закрытых сосудах постепенно окисляется в бензойную кислоту. Бензальдегид оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. ПДК бензальдегида в воздухе рабочей зоны – 5 мг/м^3.

Дибутилфталат $C_6H_4/COOC_4H_9/_2$ – /М = 278,35/ – бесцветная маслянистая жидкость, температура кипения 340°С, плотность при 21°С – 1,04 г/см^3. Летучесть при 30°С составляет 1,75 мг/м^3 /расчетная/. Хорошо растворяется в органических растворителях. В воде практически нерастворим. Вызывает функциональные и органические изменения в центральной и периферической нервной системе. В воздухе находится в виде паров и аэрозолей. ПДК дибутилфталата в воздухе рабочей зоны – 0,5 мг/м^3.

Диоктилфталат $C_6H_4/COOC_8H_{17}/_2$ – /М = 390/ – прозрачная жидкость, температура кипения 386°С, температура плавления – (–50°С). Растворяется в органических растворителях. Действие на организм подобно дибутилфталату. ПДК диоктилфталата в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м^3.

Анилин (аминобензол) $C_6H_5NH_2$, /М = 93,14/, представляет собой маслянистую бесцветную жидкость, быстро темнеющую на воздухе и на свету. Температура кипения 184,4°С, плавления – 6,15°С,

плотность при 20°С – 1,022 г/см³. Агрегатное состояние в воздухе – пары. Давление насыщенных паров при 20°С – 0,36 мм рт.ст.

Анилин легко растворяется в этаноле, эфире, бензоле, жирах. Не смешивается с водой и имеет слабоосновной характер.

Анилин токсичен, причем может вызывать отравление как при вдыхании паров, так и при попадании жидкого анилина на кожу. ПДК анилина в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м³.

Гидроксил- и карбоксилсодержащие соединения

Фенол (оксибензол, карболовая кислота) C_6H_5OH. /М = 94,1/, представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, обладающие характерным запахом. Порог восприятия запаха 0,004 мг/л. Температура кипения фенола 182°С, плавления – 45°С, плотность при 45°С – 1,0545 г/см³. В воздухе находится в виде паров. Давление насыщенных паров при 20°С – 0,2 мм рт.ст. Фенол растворяется хорошо в $C_6H_5OH \cdot H_2O$. Фенол относится к сильным нервным ядам, обладает прижигающим и раздражающим действием. Острые отравления происходят главным образом через кожу.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 0,3 мг/м³, а для фенола, входящего в состав летучих продуктов водно-лаковой фенолформальдегидной смолы ГОСТ 20907-75 – 0,1 мг/м³.

Метиловый спирт (метанол, древесный спирт), CH_3OH /М = = 32,0/, относится к предельным одноатомным спиртам. Чистый метиловый спирт – смешивающаяся с водой жидкость, обладающая запахом, похожим на запах винного спирта. Температура кипения – 64,7°С. Температура плавления – 91°С, плотность при 20°С – – 0,79 г/см³.

Метиловый спирт является нервным и сосудистым ядом с резко выраженным кумулятивным эффектом. При вдыхании паров метилового спирта происходит раздражение дыхательных путей. Отравление метиловым спиртом характеризуется также воспалением слизистой оболочки глаз.

Чистый метиловый спирт на кожу действует мало, а технический вызывает раздражение из-за наличия в нем примесей непредельных спиртов, альдегидов и др. Токсичное действие метилового спирта обычно связывают с образованием из него в организме формальдегида и муравьиной кислоты.

Предельно допустимая концентрация составляет 5 мг/м^3 в воздухе рабочей зоны.

Метилаль (диметилформаль) $CH_3-CH_2-OCH_3$. /М = 76,09/, представляет собой бесцветную жидкость. Температура кипения 42,3°С. Плотность при 20°С - 0,861 г/см^3. Агрегатное состояние в воздухе - пары. Давление насыщенных паров при 20°С - 290 мм рт.ст.

Метилаль растворяется в ацетоне, метаноле, этаноле, гексане; в воде растворяется на 33%. Обладает наркотическим действием, вызывая бронхопневмонию и изменения в почках и печени.

Предельно допустимая концентрация метилаля составляет 10 мг/м^3 в воздухе рабочей зоны.

Окись углерода CO /М = 28,01/ - бесцветный газ с очень слабым запахом, температура кипения - 192°С. Плотность по отношению к воздуху 0,967. Действует на центральную нервную систему и органы дыхания, нарушается обмен веществ. ПДК в воздухе рабочей зоны 20 мг/м^3.

Карбоновые кислоты C_1-C_5, представляют собой бесцветные жидкости с сильным характерным запахом. Хорошо растворяются

в воде и органических растворителях. В воздухе находятся в виде паров.

Обладают раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки.

Физико-химические свойства кислот представлены в табл.4.I.

Таблица 4.I

Кислоты	Формула	М		Темп. кип., ^{o}C	ПДК, мг/м^3
Уксусная	CH_3COOH	60,05	0,93	II8,I	5
Пропионовая	CH_3CH_2COOH	74,08	0,9I	I4I,4	20
Изомасляная	$/CH_3/_2CHCOOH$	88,II	0,89	I54,7	-
Масляная	$CH_3/CH_2/_2COOH$	88,II	0,90	I64,0	I0
Изовалериановая	$/CH_3/_2CHCH_2COOH$	I02,I3	0,88	I76,7	0,I /рз
Валериановая	$CH_3/CH_2/_3COOH$	I02,I3	0,9I	I86,4	5

Окись этилена CH_2-CH_2 (М = 44,05) представляет собой бесцветный газ. При температуре ниже I0^{o}C переходит в бесцветную жидкость с эфирным запахом. Т.кип. I0,7^{o}C. Плотность 0,88 г/см^3 при 20°C. Растворим в воде, спирте, эфире. Применяется в промышленности органического синтеза и сельском хозяйстве. Окись этилена обладает наркотическим и общетоксическим действием. Вызывает нарушение сердечной деятельности, головокружение и рвоту. ПДК в воздухе рабочей зоны I мг/м^3.

5. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ С ВРЕДНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Все сотрудники лабораторий, производящих химические и физико-химические исследования, должны соблюдать "Правила техники безопасности и производственной санитарии", разработанные и утвержденные МЗ СССР от 20 октября 1981 г. № 2455-81.

Ниже приведены основные положения этих "Правил".

1. К работе допускаются только лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности (под расписку) в соответствии с правилами при работе в физико-химической лаборатории и инструкцией по противопожарной безопасности.

2. При работе с огнеопасными веществами (натрий, бензин, эфир и др.) одевается маска из органического стекла. В случае проведения указанных работ в комнате должно находиться не менее двух человек.

3. Переливание концентрированных кислот, растворов щелочей, аммиака и др. из больших бутылей в меньшие производится с помощью сифона и воронки. В качестве защитной одежды пользуются резиновыми перчатками и фартуками. Необходимо также одевать на лицо защитные очки или маску. Пролитые кислоты и щелочи следует засыпать песком.

4. Пересыпание едких щелочей производят в защитной маске или очках, резиновых перчатках и фартуке.

5. Ядовитые или причиняющие ожоги жидкости (растворы солей ртути, бензола, концентрированные кислоты и щелочи и др.) набираются только с помощью пипеток с насадками. Категорически запрещается производить отбор указанных жидкостей ртом.

6. При работе с легковоспламеняющимися веществами (эфир,

бензол, петролейный эфир и др.) не должно быть по соседству огня и включенных электроплиток.

Нагревание этих веществ можно проводить на предварительно нагретой водяной или масляной бане. Проводить нагрев легковоспламеняющихся жидкостей на открытом огне и плитах открытого типа запрещается.

7. Общий запас одновременно хранящихся в каждом рабочем помещении легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) не должен превышать суточного запаса, но быть не более 5 л.

8. Нагревание и перегонка более I л ЛВЖ производится только с разрешения заведующего лабораторией, в присутствии старшего научного сотрудника и обязательной защитой лиц работающих масками.

9. В случае пролива ртути необходимо немедленно собрать ее механическим путем (с помощью резиновой груши, амальгамированной медной пластинки). Остаточные количества ртути обезвреживают 20%-ным раствором хлорного железа или 0,1%-ным подкисленным раствором марганцевокислого калия (I г $KMnO_4$ и 5 мл соляной кислоты в I л воды).

IO. При ожогах кислотами и щелочами пораженный участок кожи сразу промывают большим количеством воды, затем на обожженное место накладывают примочку: при ожогах кислотой – из 2%-ного раствора соды, при ожогах щелочью – из слабого 1%-ного раствора уксусной кислоты.

II. При поражении едкими веществами глаз их немедленно промывают большим количеством воды и затем 2%-ным раствором бикарбоната натрия (соды).

I2. При термических ожогах I степени накладывают различные примочки: 96%-ный спирт, или 2%-ный свежий раствор питьевой соды,

I3. Для ликвидации случайно возникшего пожара пользуются только углекислотными огнетушителями, песком, асбестовыми одеялами. Последними также пользуются для тушения загоревшейся одежды.

I4. При обнаружении запаха газа перекрывают общий кран вне лаборатории и сообщают об этом в аварийную службу.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА И УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

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

Отбор проб проводится без концентрирования.

Пределы измерения этилена и пропилена в хроматографируемом объеме пробы (3 мл) - 0,004 мкг, ацетальдегида - 0,009 мкг.

Пределы измерения этилена и пропилена в воздухе - 1,3 мг/м^3, ацетальдегида - 3 мг/м^3.

Диапазоны измеряемых концентраций этилена, пропилена - от 1,3 до 130 мг/м^3, ацетальдегида - от 3 до 30 мг/м^3.

Погрешность измерения этилена и пропилена - $\pm$ 4,4%, ацетальдегида - $\pm$ 9,5%.

Измерению не мешают бутан, пентан, гексан, пропанол, бутанол, этанол, ацетон. Мешают этан и пропан, которые выходят одним пиком с олефинами.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 10 мин.

Предельно допустимая концентрация уксусного альдегида - 5 мг/м^3, этилена и пропилена - 50 мг/м^3 (рекомендуемая).

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка стальная /3 м х 3 мм/.

Аспирационное устройство.

Ветеринарные шприцы цельностеклянные, вместимостью 50-100 мл.

---

[1] Методика рекомендована в сб. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе", вып. XIX.

Медицинские шприцы цельностеклянные, вместимостью 5 мл.

Газовые пипетки, ГОСТ 18954-78, вместимостью 500-1000 мл.

Микропипетки, вместимостью 0,1-0,2 мл.

Реактивы, материалы

Этилен и пропилен, хч[1].

Ацетальдегид, МРТУ 6-09-5708-68, ч.

Твердый носитель - полисорб-1 /фр. 0,1-0,3 мм/.

Газообразные азот, водород и воздух в баллонах с редукторами.

Отбор пробы воздуха

Пробы воздуха отбирают в ветеринарные шприцы или газовые пипетки, которые предварительно продувают 5-10-кратным объемом исследуемого воздуха. После отбора концы сосудов закрывают заглушками. Пробы хранят не более 1 дня.

Подготовка к измерению

Колонку заполняют полисорбом-1 под вакуумом и кондиционируют при 150°С в течение 8-10 час в токе азота.

Градуировочные смеси с известной концентрацией этилена, пропилена и уксусного альдегида готовят в газовых пипетках путем внесения определенного количества исследуемых веществ. Газообразные этилен и пропилен вносят шприцем на 1 мл. Ацетальдегид, предварительно охлажденный, вносят микропипеткой. Зная плотность веществ и объем пипеток, рассчитывают содержание веществ в 1 мл смеси.

Для приготовления шкалы стандартов готовят смеси с концент-

---

[1] Выпускаются в баллончиках в виде набора углеводородов для хроматографии Институтом химии при Горьковском университете им. Н.И.Лобачевского. Опытное производство лаборатории хроматографии.

рациями для ацетальдегида от 3 до 30 мг/м^3, для этилена и пропилена - от 1,3 до 130 мг/м^3 в шприцах емкостью 50-100 мл путем соответствующего разбавления исходной концентрации чистым воздухом.

Содержание определяемых компонентов в хроматографируемом объеме составляет 0,009-0,09 мкг для ацетальдегида и 0,004-0,04 мкг для этилена и пропилена.

Анализ градуировочных смесей проводят при следующих условиях:

Температура колонки	- 105°С
Температура испарителя	- 150°С
Скорость потока газа-носителя	- 30 мл/мин
Скорость потока водорода	- 40 мл/мин
Скорость потока воздуха	- 400 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	- 200 мм/час
Масштаб чувствительности	- 1:10
Время удерживания этилена	- 1 мин 10 с
пропилена	- 2 мин 5 с
уксусного альдегида	- 4 мин 13 с.

Для построения градуировочного графика проводят 5 серий измерений градуировочных смесей. По средним данным измерения площади пика (в случае уксусного альдегида) или высоты пика (в случае этилена и пропилена) строят график зависимости этих величин от содержания вещества (мкг).

Проведение измерения

Пробу исследуемого воздуха объемом 3 мл вводят в испаритель хроматографа. Анализ проводят при тех же условиях, что и при измерении градуировочных смесей.

Измеряют площадь или высоту пика и по градуировочному графику находят содержание вещества (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию веществ в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\varphi \cdot 1000}{V},$$

φ - количество вещества, найденное по графику, мкг;

V - объем пробы воздуха, взятый для анализа, мл;

1000 - коэффициент пересчета.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭТИЛЕНА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

Определение основано на реакции окисления этилена по месту двойной связи до формальдегида и последующем его взаимодействии с хромотроповой кислотой с образованием соединения, окрашенного в фиолетовый цвет.

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 574 нм.

Предел измерения этилена в анализируемом объеме раствора – – 3,1 мкг.

Предел измерения этилена в воздухе – 12,4 мг/м^3 (при отборе 0,5 л).

Диапазон измеряемых концентраций – от 12,0 до 120 мг/м^3.

Погрешность измерения – ± 25%.

Измерению не мешают метанол и формальдегид, влияние которых устраняется в процессе отбора проб. Мешают пропилен, бутилен, окись этилена.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 70 мин.

Предельно допустимая концентрация этилена – 50 мг/м^3 (рекомендуемая).

Приборы, посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Аспирационное устройство.

---

1. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений под ред. Гелякова А.А. и Гронсберг Е.М., Волго-Вятское книжное изд-во, 1970.

Центрифуга.

Поглотительные сосуды Петри.

Стеклянные трубки U - образные, диаметром 3-4 мм, высотой 100-110 мм.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 50, 100 мл.

Конические колбы (Эрленмейера), ГОСТ 10394-72, вместимостью 50, 100 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.

Колориметрические пробирки высотой 150 мм с внутренним диаметром 15 мм с пришлифованными пробками.

Реактивы, растворы

Уксусная кислота, ледяная, хч, ГОСТ 61-75.

Серная кислота, хч, ГОСТ 4204-77, уд.в. - 1,835-1,84, 5%-ный раствор.

Этиленгликоль, ГОСТ 10164-62.

Йоднокислый калий, МРТУ 6-09-6598-70, 1,5%-ный раствор в 5%-ной серной кислоте.

Марганцовокислый калий, ГОСТ 4527-65, 2%-ный раствор.

Сернистокислый натрий, безводный, МРТУ 6-09-861-63, 20%-ный раствор.

Динатриевая соль хромотроповой кислоты, МРТУ 6-094740-67.

Хлористый кальций, ГОСТ 4141-66.

Отбор пробы воздуха

При наличии формальдегида 0,5 л воздуха аспирируют со скоростью 0,15 л/мин через разделительную систему, состоящую из поглотительного сосуда Петри, с 10 мл дистиллированной воды,

U - образной трубки, содержащей 0,5 г гранулированного хлористого кальция, и трех U - образных трубок, содержащих по 0,5 г активированного угля.

Для определения 1/2 ПДК достаточно отобрать 0,25 л воздуха. При отсутствии формальдегида 0,5 л воздуха аспирируют через три U - образные трубки с активированным углем. Пробы сохраняются в закрытых трубках в течение 1 суток.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор этиленгликоля готовят растворением точной навески этиленгликоля в ледяной уксусной кислоте в мерной колбе на 25 мл.

Стандартный раствор с содержанием 50 мкг/мл этиленгликоля готовят разбавлением исходного стандартного раствора ледяной уксусной кислоты, что соответствует 62,5 мкг/мл этилена (эмпирический коэффициент пересчета на этилен составляет 1,25).

Раствор динатриевой соли хромотроповой кислоты готовят следующим образом: 100 г реактива растворяют в 5 мл 5%-ной серной кислоты и приливают 125 мл концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив 2 суток.

Окислительная смесь: к 90 мл воды приливают 10 мл 1,5%-ного раствора йоднокислого калия в 5%-ной серной кислоте и 10 мл 2%-ного раствора марганцевокислого калия.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл. 1). С этой целью в колориметрические пробирки вносят по 0,5 г угля, стандартный раствор этиленгликоля, прибавляют ледяную уксусную кислоту до 1 мл и через 10 мин 5 мл окислительной смеси, выдерживают 15 мин. и добавляют по каплям

20%-ный раствор сернистокислого натрия до обесцвечивания раствора и потом 2 капли избытка. Сливают раствор с угля в отдельные центрифужные пробирки и центрифугируют в течение 5 мин. при 1000 об/мин. Растворы осторожно сливают с осадка в пробирки (восстановленные пробы, отделенные и не отделенные от угля, сохраняются несколько суток). Далее отмеряют в пробирки с притертыми пробками по 3 мл раствора (1/2 пробы) и приливают по 4 мл раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, осторожно перемешивают и помещают на 30 мин. в кипящую водяную баню. После охлаждения пробу разбавляют дистиллированной водой до 10 мл и охлаждают вторично. Одновременно со стандартными растворами обрабатывают "холостую" пробу (на угле). Интенсивно окрашенная контрольная проба свидетельствует о недостаточной чистоте уксусной и серной кислот и воды.

Таблица 1

Шкала стандартов для измерения этилена

№ стандарта	Отр-р мл	Укс. к-та, мл	Окисл. смесь, мл	Сульфит натрия, мл	Хром. к-та, мл	Дист. вода, мл	Содержание в 1/2 пробы, мкг	
							этиленгликоля	этилена
1	0,0	1,0					0,0	0,0
2	0,1	0,9		По каплям до обесцвечивания растворов			2,5	3,1
3	0,2	0,8					5,0	6,3
4	0,4	0,6	по 5		по 4	до 10	10,0	12,5
5	0,6	0,4					15,0	18,8
6	0,8	0,2					20,0	25,0
7	1,0	0,0					25,0	31,3

ПРИМЕЧАНИЕ: Раствор хромотроповой кислоты добавляется к 1/2 объема пробы.

Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре, светофильтр № 7, (или спектрофотометре при длине волны 574 нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к "холостой" пробе. Последнюю готовят одновременно со шкалой стандартов.

Измеряют оптические плотности растворов пяти шкал стандартов и по средним данным строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания этилена (мкг).

Проведение измерения

Активированный уголь из каждой трубки ссыпают отдельно в пробирки с притертой пробкой, заливают по 1 мл ледяной уксусной кислоты и оставляют на 10 мин. Далее проводят анализ, как описано при приготовлении шкалы стандартов. Одновременно в этих же условиях готовят "холостые" пробы, по отношению к которым измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. По градуировочному графику находят содержание этилена в 1/2 пробы (ψ, мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию этилена (X) в мг/м^3 в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\psi \cdot V}{V_{20} \cdot V_1}$$

ψ – количество этилена в анализируемом объеме раствора, мкг;

V – общий объем пробы, мл;

V_1 – объем пробы, взятый для анализа, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОПИЛЕНА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

Определение основано на реакции окисления пропилена по месту двойной связи до формальдегида и последующем его взаимодействии с хромотроповой кислотой с образованием соединения, окрашенного в фиолетовый цвет.

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 574 нм.

Предел измерения пропилена в анализируемом объеме раствора - 8 мкг.

Предел измерения пропилена в воздухе - 8 мг/м^3 (при отборе 2 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций - от 8 до 128 мг/м^3.

Погрешность измерения - ± 25%.

Измерению не мешают метанол и формальдегид, влияние которых устраняется в процессе отбора проб. Мешает бутилен.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 70 мин.

Предельно допустимая концентрация пропилена - 50 мг/м^3 (рекомендуемая).

Приборы, посуда

См. "Измерение концентрации этилена фотометрическим методом".

Реактивы, растворы

Метиловый спирт, ГОСТ 6995-67.

I. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений под ред. Белякова и Гронсберг Е.Г., Волго-Вятское книжное изд-во, 1970.

Остальные реактивы см. "Измерение концентрации этилена".

Отбор пробы воздуха

При наличии формальдегида 2 л воздуха аспирируют со скоростью 0,15 л/мин через такую же разделительную систему, как и при измерении концентрации этилена. Только вместо трех ставят две U - образные трубки с 0,3 г активированного угля.

При наличии в воздухе этилена через трубку после отбора пробы продувают I л чистого воздуха. При этом этилен десорбируется, а пропилен остается на угле. Пробы сохраняются в закрытых трубках в течение I суток.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор пропилена готовят из метилового спирта в ледяной уксусной кислоте с содержанием 800 мкг/мл метилового спирта. Эмпирический коэффициент пересчета с метилового спирта на пропилен составляет 0,4.

Все операции аналогичны операциям, изложенным в измерении концентрации этилена.

Для построения градуировочного графика готовят 5 шкал стандартов (табл.2).

Таблица 2

Шкала стандартов для измерения пропилена

№ стандарта	Ст. р-р, мл	Укс. к-та, мл	Окисл. смесь, мл	Сульфит натрия	Хром. к-та, мл	Дист. вода, мл	Содержание в I/2 пробы, мкг метанола	Содержание в I/2 пробы, мкг пропилена
I	0,00	0,80	по 5	по каплям до обесцвечивания растворов	по 4	до I0	0	0
2	0,05	0,75					20	8
3	0,I0	0,70					40	I6
4	0,20	0,60					80	32
5	0,30	0,50					I20	48
6	0,40	0,40					200	80
7	0,60	0,20					240	96
8	0,80	0,00					320	I28

ПРИМЕЧАНИЕ: а) Раствор хромотроповой кислоты добавляется к 1/2 объема пробы.

Проведение измерения

Активированный уголь из каждой трубки ссыпают отдельно в пробирки с притертой пробкой и заливают 0,8 мл ледяной уксусной кислоты. Ход анализа и расчет концентрации см. "Определение этилена".

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКИСИ ЭТИЛЕНА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1,2]

Вводная часть

Определение основано на гидратации окиси этилена до этиленгликоля, окислении последнего до формальдегида и определении его по реакции с хромотроповой кислотой.

Предел измерения окиси этилена в анализируемом объеме пробы - 0,25 мкг.

Предел измерения в воздухе - 0,25 мг/м^3 (при отборе 2 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций - от 0,25 до 10 мг/м^3.

Погрешность измерения не превышает ± 20%.

Формальдегид и этилен не мешают измерению окиси этилена (влияние формальдегида устраняют в процессе отбора проб; этилен не окисляется до формальдегида в условиях определения окиси этилена).

Время проведения измерения включая отбор проб, свыше 1 ч.

Предельно допустимая концентрация окиси этилена - 1 мг/м^3.

Приборы, аппаратура, посуда

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Аспирационное устройство.

Водяная баня.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25-50 мл.

---

1. Гронсберг Е.Ш. К вопросу определения окиси этилена и этилена в воздухе. Гиг.тр. и проф.заб. 1972, № 2, с.58;

2. Определение вредных веществ в воздухе. Под ред. А.А.Белякова и Е.Ш.Гронсберг, 1970 г., с.119.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1-10 мл.

Колориметрические пробирки высотой 150 мм и внутренним диаметром 15 мм с притертыми пробками.

Поглотительные сосуды Зайцева или Петри.

Реактивы и растворы

Окись этилена х.ч., сжиженная при температуре твердой углекислоты (при отсутствии окиси этилена для приготовления стандартного раствора используют этиленгликоль).

Серная кислота, х.ч., ГОСТ 4204-77, концентрированная, 10% и 40%-ные растворы.

Натрий сернокислый ч.да, ГОСТ 195-66, 20%-ный раствор. Пригоден к употреблению в течение 1-2 суток.

Калий иоднокислый, чда, МРТУ 6-09-6598-70, 1,5%-ный раствор в 10%-ной серной кислоте. Растворяют при нагревании.

Хромотроповая кислота, ч., МРТУ 6-09-1948-64. Растворяют 100 мг кислоты в 5 мл 10%-ной серной кислоты и приливают 125 мл конц. серной кислоты. Раствор устойчив в течение 2-3 суток.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор готовят растворением точной навески жидкой окиси этилена в 40%-ной серной кислоте в колбе на 25 мл. Раствор устойчив 1 месяц.

Стандартный раствор с содержанием 5 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного раствора тем же раствором кислоты. Раствор устойчив 2 недели. При отсутствии окиси этилена стандартный раствор готовят из этиленгликоля с содержанием 7 мкг/мл, что соответствует 5 мкг/мл окиси этилена.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл.3).

Таблица 3

Шкала стандартов для определения окиси этилена

№ стандарта	Ст.р-р окиси этилена, мл	40% серная кислота, мл	Периодат калия, мл	Сульфит натрия,	H_2O мл	Содержание окиси этилена, мкг
I	0	2				0
2	0,05	I,95				0,25
3	0,I0	I,9	по 0,2	по 3 капли	по 6,7	0,50
4	0,2	I,8				I,0
5	0,4	I,6				2,0
6	0,6	I,4				3,0
7	0,8	I,2				4,0
8	I,2	0,8				6,0
9	I,6	0,4				8,0
I0	2,0	0				I0,0

После доведения объема раствора до 2 мл 40%-ной серной кислотой в пробирки шкалы добавляют по 0,2 мл I,5%-ного периодата калия или иодной кислоты и перемешивают. Через 30 мин. приливают по 3 капли раствора сульфита натрия и по I,5 мл раствора хромотроповой кислоты. Содержимое пробирок осторожно перемешивают и помещают на 30 мин. в кипящую водяную баню. После охлаждения растворы разбавляют водой до 9 мл.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной слоя 20 мм при 574 нм (светофильтр 7).

По средним данным измерений пяти шкал стандартов строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания окиси этилена (мкг).

Отбор пробы воздуха

2 л воздуха аспирируют со скоростью 0,3 л/мин через систему, состоящую из одного поглотительного сосуда с 5 мл воды для поглощения формальдегида и двух поглотительных сосудов с 4 мл 40%-ной серной кислоты для поглощения окиси этилена. Не разъединяя поглотительных сосудов, в лаборатории через них протягивают 2-3 л чистого воздуха для вытеснения из воды окиси этилена и улавливании ее серной кислотой. Общий пропущенный объем воздуха должен составлять 5-6 л.

При отсутствии формальдегида воздух аспирируют только через два поглотителя с 4 мл 40%-ного раствора серной кислоты.

Проведение измерения

Исследуемый раствор в количестве 2 мл переносят в пробирку и проводят анализ, как и при приготовлении шкалы стандартов. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряют при той же длине волны по отношению к "холостой" пробе, которую готовят одновременно с пробами.

Расчет концентрации

Концентрацию окиси этилена (X) в воздухе в мг/м^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{q \cdot V_1}{V \cdot V_{20}}$$

q – количество окиси этилена, найденное по графику, мкг;

V – объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_1 – общий объем пробы, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

Определение основано на реакции взаимодействия уксусного альдегида с *п*-диметиламинобензальдегидом в щелочной среде с образованием соединения, окрашенного в желтый цвет.

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 400 нм.

Предел измерения уксусного альдегида в анализируемом объеме раствора - 2,5 мкг.

Предел измерения уксусного альдегида в воздухе - 1,0 мг/м^3 (при отборе 3 л).

Диапазон измеряемых концентраций - от 1,0 до 16 мг/м^3.

Погрешность измерения - ± 10%.

Измерению не мешают формальдегид, фенол, бутанол, толуол, стирол, метанол, уксусная кислота, бензальдегид; мешают ацетон и акролеин.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 45 мин. Предельно допустимая концентрация уксусного альдегида - 5 мг/м^3.

Приборы, посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Аспирационное устройство.

Водяная баня.

---

1. Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны (переработанные технические условия, выпуски №№ 6-7) М., 1982. Минздрав. СССР.

Поглотительные сосуды Зайцева.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 50, 100 мл.

Конические колбы, ГОСТ 10394-72, вместимостью 50, 100 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.

Колориметрические пробирки высотой 150 мм и внутренним диаметром 15 мм с притертыми пробками.

Реактивы, растворы

Уксусный альдегид, хч, МРТУ 6-09-5708-68 г.

п -диметиламинобензальдегид, МРТУ 6-09-634-63, 10%-ный спиртовый раствор.

Этиловый спирт, ГОСТ 5963-67.

Гидроокид натрия, ГОСТ 4328-66, 40%-ный раствор.

Отбор пробы воздуха

3 л воздуха аспирируют со скоростью 0,3 л/мин через три поглотительных сосуда с 5 мл дистиллированной воды. Для определения 1/2 ПДК достаточно отобрать 1 л воздуха. Пробы анализируют в день отбора.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор готовят растворением точной навески уксусного альдегида в дистиллированной воде в мерной колбе на 25 мл. Раствор устойчив в течение 5 дней.

Стандартный раствор с содержанием 50 мкг/мл уксусного альдегида готовят разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл.4). С этой целью в колориметрические пробирки вводят от 0,05 до 0,8 мл стандартного раствора уксусного альдегида и доводят объем раствора дистиллированной водой до 5 мл. Во все пробирки добавляют по 3 мл этилового спирта, 0,2 мл п -диметиламинобензальдегида и I мл гидроксида натрия, перемешивают и нагревают на водяной бане при 50°С в течение 30 мин. Пробирки охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре (светофильтр № 3) или спектрофотометре при длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к "холостой" пробе. Последнюю готовят одновременно со шкалой стандартов.

Измеряют оптические плотности растворов пяти шкал стандартов и по средним данным строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания уксусного альдегида (мкг).

Таблица 4

Шкала стандартов для измерения уксусного альдегида

№ стандарта	Ст. р-р, мл	Дист. вода, мл	Этил. спирт, мл	П - ДАБА, мл	Гидроксид натрия, мл	Содержание укс.альдегида, мкг
I	0,00	5,00				0,0
2	0,05	4,95				2,5
3	0,10	4,90				5,0
4	0,20	4,80	по 3	по 0,2	по I	10,0
5	0,40	4,60				20,0
6	0,60	4,40				30,0
7	0,80	4,20				40,0

Проведение измерения

Исследуемую пробу в количестве 5 мл переносят в колориметрическую пробирку и проводят анализ, как описано при приготовлении шкалы стандартов. Одновременно в этих же условиях готовят "холостую" пробу, по отношению к которой измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. По градуировочному графику находят содержание уксусного альдегида в пробе (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию уксусного альдегида (X) в мг/м^3 в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q \cdot V}{V_1 \cdot V_{20}}$$

q – количество уксусного альдегида в анализируемом объеме раствора, мкг;

V – общий объем пробы, мл;

V_1 – объем пробы, взятый для измерения, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ УКСУСНОЙ, ПРОПИОНОВОЙ, МАСЛЯНОЙ, ИЗОМАСЛЯНОЙ, ВАЛЕРИАНОВОЙ И ИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

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

Отбор проводится с концентрированием в воду.

Пределы измерения уксусной и пропионовой кислот в хроматографируемом объеме пробы – 0,001 мкг, остальных кислот – 0,01 мкг.

Пределы измерения уксусной и пропионовой кислот в воздухе – 0,2 мг/м^3, масляной, изомасляной и валериановой кислот – 2,0 мг/м^3 /при отборе 3 л воздуха/, изовалериановой кислоты – 0,05 мг/м^3 /при отборе 60 л воздуха/.

Диапазоны измеряемых концентраций уксусной и пропионовой кислот – от 0,2 до 25 мг/м^3, масляной, изомасляной и валериановой кислот – от 2,0 до 25 мг/м^3, изовалериановой кислоты – от 0,05 до 25 мг/м^3.

Погрешность измерения кислот – ± 10%.

Измерению не мешают меркаптаны, фенолы.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 15 мин. /в случае изовалериановой кислоты – около 40 мин./.

Предельно допустимая концентрация уксусной, валериановой кислоты – 5 мг/м^3, масляной – 10 мг/м^3, пропионовой – 20 мг/м^3, изовалериановой – 0,1 мг/м^3 (рекомендуемая).

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

---

[1] Методика рекомендована в сб. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе", вып. XIX.

Стальная колонка из нержавеющей стали /I м х 3 мм/.

Аспирационное устройство.

Поглотительные сосуды Рыхтера.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25-50 мл.

Микрошприцы, вместимостью 10 мкл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью I-10 мл.

Пробирки с пришлифованными пробками.

Реактивы и материалы

Уксусная кислота ледяная, хч, ГОСТ 61-69.

Пропионовая кислота, хч, ТУ ТОР 1150Р-63.

Изомасляная кислота, ч, МРТУ 6-09-2238-65.

Масляная кислота, чда, МРТУ 6-09-2170-65.

Изовалериановая кислота, ч, ТУ ГИХ, РУ 1820-62.

Валериановая кислота, чда, МРТУ 6-09-2525-65.

Метиловый спирт, хч, ГОСТ 6995-67.

Хлороформ, хч, ГОСТ 215-74.

Ортофосфорная кислота, хч, ГОСТ 6552-68.

Твердый носитель - хроматон - А -ДМС /0,2-0,25 мм/.

Жидкая фаза - полиэтиленгликоль 4000, для хроматографии.

Газообразные азот, водород и воздух в баллонах с редукторами.

Отбор пробы воздуха

Исследуемый воздух аспирируют со скоростью 2 л/мин через два поглотительных сосуда, содержащих по 3 мл дистиллированной воды. Для определения 1/2 ПДК изовалериановой кислоты необходимо отобрать 60 л, для остальных кислот - 3 л воздуха. Пробы хранят в холодильнике не более I-2 дней.

Подготовка к измерению

Для приготовления насадки хроматон предварительно модифицируют ортофосфорной кислотой. Для этого ортофосфорную кислоту /2% от веса носителя/ растворяют в метаноле и этим раствором заливают отвешенное количество носителя. Метанол испаряют на водяной бане при постоянном перемешивании. Далее на сухой хроматон наносится ПЭГ 4000 в количестве 15% от веса носителя. В качестве растворителя применяется хлороформ, который удаляется аналогичным образом. Заполненную колонку кондиционируют при температуре 160°С в течение 6-8 часов.

Исходные стандартные растворы кислот готовят растворением точной навески кислот в дистиллированной воде в мерной колбе 25-50 мл.

Стандартные растворы кислот с содержанием от 0,2 до 2 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного раствора дистиллированной водой перед употреблением.

Для построения градуировочного графика берут по 5 мкл (10 мкл в случае изовалериановой кислоты) стандартных растворов и хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки	- 130°С
Температура испарителя	- 180°С
Скорость потока газа-носителя	- 30 мл/мин
Скорость потока водорода	- 30 мл/мин
Скорость потока воздуха	- 300 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	- 600 мм/ч
Время удерживания, относительное:	
воды	- 1,00
Уксусной кислоты	- 4,00
Пропионовой кислоты	- 5,74
Изомасляной кислоты	- 6,52

Масляной кислоты	- 7,96
Изовалериановой кислоты	- 9,92
Валериановой кислоты	- 13,07

Проводят пять серий измерений градуировочных смесей. По полученным данным строят график зависимости площади пика от содержания вещества (мкг).

Проведение измерения

Содержимое поглотительных сосудов сливают в отдельные пробирки. Для анализа берут 10 мкл /в случае изовалериановой кислоты/ или 5 мкл для других кислот. Условия анализа те же, что и при хроматографировании стандартных растворов.

Измеряют площадь пика и по градуировочному графику находят содержание кислоты в хроматографируемом объеме.

Расчет концентрации.

Концентрацию кислот в воздухе /X/ мг/м^3 рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{Ч \cdot V_1}{V \cdot V_{20}}$$

$Ч$ - количество вещества, найденное по графику, мкг;

V - объем пробы, введенной в хроматограф, мл;

V_1 - общий объем пробы в одном поглотительном сосуде, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

Определение основано на реакции взаимодействия уксусной кислоты с ванадиевокислым аммонием с образованием соединения, окрашенного в желтый цвет.

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 400 нм.

Предел измерения уксусной кислоты в анализируемом объеме раствора - 10 мкг.

Предел измерения уксусной кислоты в воздухе - 25 мг/м^3 (при отборе 5 л).

Диапазон измеряемых концентраций-от 2,5 до 25 мг/м^3.

Погрешность измерения - $\pm$ 10%.

Измерению не мешают бензойная кислота, мешают пропионовая, валериановая, малоновая, масляная, фталевая кислоты.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 45 мин.

Предельно допустимая концентрация уксусной кислоты - 5 мг/м^3.

Приборы, посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Аспирационное устройство.

Водяная баня.

Поглотительные сосуды Рыхтера или с пористой пластинкой.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 50 и 100 мл.

---

1. Санитарно-химический анализ пластмасс, Л., "Химия", 1977 г.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.

Колориметрические пробирки высотой 150 мм и внутренним диаметром 15 мм с притертыми пробками.

Реактивы, растворы

Ванадиевокислый аммоний мета, ч, ГОСТ 9336-60, 0,5%-ный раствор.

Уксусная кислота ледяная, хч, ГОСТ 61-75.

Отбор пробы воздуха

5л воздуха аспирируют со скоростью 0,3 л/мин через два поглотительных сосуда с 6 мл дистиллированной воды. Пробы анализируют в день отбора.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор готовят растворением точной навески уксусной кислоты в дистиллированной воде в мерной колбе на 50 мл. Раствор устойчив в течение 10 дней.

Стандартный раствор с содержанием 50 мкг/мл уксусной кислоты готовят разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой.

0,5%-ный раствор ванадиевокислого аммония готовят растворением 0,5 г вещества в дистиллированной воде, подогретой до 45°С в мерной колбе на 100 мл. Для полного растворения подогревают на водяной бане при температуре 40-45°С, периодически взбалтывая. Общее время растворения составляет 2-3 ч. После полного растворения навески и охлаждения раствора до комнатной температуры объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 3-х месяцев.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл.5). С этой целью в колориметрические пробирки вводят от 0,2 до 2 мл стандартного раствора уксусной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 5 мл. Во все пробирки добавляют по 0,5 мл 0,5%-ного раствора ванадиевокислого аммония и через 25 мин. измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре (светофильтр № 3) или спектрофотометре при длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к "холостой" пробе. Последний готовят одновременно со шкалой стандартов.

Измеряют оптические плотности растворов пяти шкал стандартов и по средним данным строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания уксусной кислоты (мкг).

Таблица 5

Шкала стандартов для измерения уксусной кислоты

№ стандарта	Ст.р-р, мл	Дист. вода, мл	Ванадиевокислый аммоний, мл	Содержание уксусной к-ты, мкг
I	0,0	5,0		0
2	0,2	4,8		10
3	0,4	4,6	по 0,5	20
4	0,8	4,2		40
5	I,2	3,8		60
6	I,6	3,4		80
7	2,0	3,0		100

Проведение измерения

Исследуемую пробу в количестве 5 мл переносят в колориметрическую пробирку и проводят анализ, как описано при приготовлении шкалы стандартов. Одновременно в этих же условиях готовят "холостую" пробу, по отношению к которой измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. По градуировочному графику находят содержание уксусной кислоты в пробе (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию уксусной кислоты (X) в мг/м^3 в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\varphi \cdot V}{V_1 \cdot V_{20}}$$

φ - количество уксусной кислоты в анализируемом объеме раствора, мкг;

V - общий объем пробы, мл;

V_1 - объем пробы, взятый для измерений, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[I]

Вводная часть

Определение основано на получении 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида и использование газожидкостной хроматографии на приборе с детектором по электронному захвату.

Отбор проб проводится с концентрированием в воду.

Предел измерения формальдегида в хроматографируемом объеме (< мкл) пробы - 0,0001 мкг.

Предел измерения формальдегида в воздухе - 0,05 мг/м^3 /при отборе 3 л воздуха/.

Диапазон измеряемых концентраций - от 0,05 до 0,5 мг/м^3.

Погрешность измерения - $\pm$ 5,5%.

Измерению не мешают ацетальдегид, спирты, кетоны, карбоновые кислоты, углеводороды.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 50 мин.

Предельно допустимая концентрация формальдегида - 0,5 мг/м^3 (см.гл.4).

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с детектором по электронному захвату.

Стеклянная колонка /I м x 3 мм/.

Аспирационное устройство.

Поглотительные сосуды Зайцева.

Пробирки с притертыми пробками.

[I] Методика рекомендована в сб. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе", в 20.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 50 мл.

Конические колбы, ГОСТ 10394-72, вместимостью 200 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1-10 мл.

Бюретка, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц, вместимостью 10 мкл.

Реактивы, растворы, материалы

Формалин /40%-ный раствор формальдегида в воде/.

Толуол, чда, ГОСТ 5789-69.

Хлористоводородная кислота, хч, ГОСТ 3118-67, 2н и 10%-ный раствор (по объему).

2,4-динитрофенилгидразин (2,4 - ДНФГ), ТУ 6-09-2394-77, 0,02%-ный раствор в 2н хлористоводородной кислоте.

Йод, ГОСТ 4159, 0,1н (фиксанал).

Тиосульфат натрия, ГОСТ 4215-66, 0,1н (фиксанал).

Гидроксид натрия, хч, ГОСТ 4328-77, 20%-ный раствор.

Крахмал, ГОСТ 10163-62, 0,5%-ный раствор.

Жидкая фаза - силиконовый эластомер Е-30.

Твердый носитель - хроматон N-AW /фр. 0,2-0,25 мм/.

Газообразный азот ос.ч. в баллоне с редуктором.

Отбор пробы воздуха

3 л воздуха аспирируют со скоростью 0,3 л/мин через один поглотительный сосуд с 3 мл дистиллированной воды при охлаждении /лед + вода/. Для определения 1/2 ПДК достаточно отобрать 0,6 л воздуха. Пробы хранят не более 1 дня.

Подготовка к измерению

Колонку заполняют хроматоном N-A W с 5% эластомера S E-30 под вакуумом и кондиционируют при 200° в течение 20 часов в токе азота.

Исходный стандартный раствор формальдегида готовят из 1%-ного раствора формалина, в котором титрованием определяют точное содержание формальдегида.

В колбу емкостью 200 мл наливают 1 мл 1%-ного раствора формалина, добавляют 10-15 мл воды, 10 мл 0,1 н раствора йода и по каплям 20%-ный раствор гидроксида натрия до получения устойчивой светло-желтой окраски, закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 мин. Затем подкисляют 5 мл 10%-ного раствора хлористоводородной кислоты, оставляют на 10 мин. в темноте и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет бледно-желтым, прибавляют несколько капель 0,5%-ного раствора крахмала. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемое на титрование 10 мл 0,1 н раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованным на контрольное титрование и титрование раствора формальдегида, устанавливают количество йода, израсходованное на окисление формальдегида; 1 мл 0,1 н раствора йода соответствует 1,5 мг формальдегида. Рассчитывают концентрацию формальдегида в исходном растворе.

Стандартный раствор № 1 с содержанием 100 мкг/мл формальдегида, готовят соответствующим разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Стандартный раствор № 2, с содержанием 1 мкг/мл формальдегида, готовят в день анализа разбавлением раствора № 1 в 100 раз дистиллированной водой.

Шкалу стандартов готовят согласно табл. 6.

Таблица 6

Шкала стандартов для измерения формальдегида

Номер стандарта	Ст.р-р № 2, мл	Вода, мл	Р-р 2,4-ДНФГ, мл	Толуол, мл	Конц-я формальдегида, мкг/мл
I	0	I			0
2	0,05	0,95	по I	по I	0,05
3	0,I	0,9			0,I
4	0,2	0,8			0,2
5	0,3	0,7			0,3
6	0,5	0,5			0,5
7	I,0	0			I,0

Содержимое пробирок интенсивно встряхивают в течение 30 мин. на механическом встряхивателе или периодически /6 раз в течение I часа/ вручную. При этом гидразоны экстрагируются толуолом. Одновременно ставят холостой опыт. После разделения слоев 2 мкл толуольного экстракта вводят в испаритель хроматографа и хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки	- 190°С
Температура испарителя	- 250°С
Температура детектора	- 250°С
Скорость потока газа-носителя /азота/	- 50 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	- 600 мм/час
Время удерживания 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида	- I мин 42 с.

Если при хроматографировании холостой пробы выходят примеси, мешающие определению формальдегида, то высоту их пика необходимо учитывать при расчете концентраций.

Для построения градуировочного графика хроматографируют растворы пяти шкал стандартов. По средним данным строят график зависимости высоты пика от концентрации формальдегида (мкг/мл).

Проведение измерения

Исследуемую пробу в количестве 1 мл переносят в колориметрическую пробирку и обрабатывают аналогично шкале стандартов. Вводят 2 мкл толуольного экстракта в испаритель хроматографа и хроматографируют в тех же условиях, что и шкалу стандартов.
Измеряют высоту полученного пика формальдегида и по градуировочному графику находят его концентрацию (мкг/мл) в пробе.

Расчет концентрации

Концентрацию формальдегида в воздухе /X/ в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\varphi \cdot V}{V_{20}}$$

φ - концентрация формальдегида, найденная по графику, мкг/мл;
V - общий объем водного раствора пробы, мл;
V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[I]

Вводная часть

Определение основано на реакции взаимодействия формальдегида с фенилгидразином в присутствии феррицианида калия в щелочной среде с образованием соединения, окрашенного в розовый цвет.

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 520 нм.

Предел измерения формальдегида в анализируемом объеме раствора - 0,2 мкг.

Предел измерения формальдегида в воздухе - 0,07 мг/м^3 (при отборе 5 л).

Диапазон измеряемых концентраций - от 0,07 до 3,5 мг/м^3.

Погрешность измерения - ± 9%.

Измерению не мешают метанол, фенол, аммиак, фурфурол, цианистый водород.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 60 мин.

Предельно допустимая концентрация формальдегида - 0,5 мг/м^3 (см. гл.4)

Приборы, посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Аспирационное устройство.

Термостат.

Поглотительные сосуды Рыхтера или с пористой пластинкой № I.

I. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. М., ЦРИА "Морфлот", 1981.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 50 и 100 мл.

Конические колбы, ГОСТ 10394-72, вместимостью 50 и 100 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,2,5 и 10 мл.

Колориметрические пробирки высотой 150 мм и внутренним диаметром 15 мм с притертыми пробками.

Воронка Бюхнера, ГОСТ 9147-80Е.

Чашки Петри, ГОСТ 10973-75.

Реактивы, растворы

Формалин (40%-ный раствор формальдегида в воде).

Изопропиловый спирт, СТ ГОКП 15-2355.

Фенилгидразин гидрохлорид, ГОСТ 5834-73; 5%-ный водный раствор, свежеприготовленный.

Железосинеродистый калий, ГОСТ 4206-65.

Гидроксид натрия, ГОСТ 4328-66; 10%-ный раствор.

Серная кислота, ГОСТ 4204-77; 3%-ный раствор.

Хлористоводородная кислота, хч, ГОСТ 3118-67, 2н раствор и 10%-ный раствор (по объему).

Йод, ГОСТ 4159-64; 0,1 н раствор (фиксанал).

Тиосульфат натрия, ГОСТ 4215-66; 0,1 н раствор (фиксанал).

Крахмал, ГОСТ 10163-62, 0,5%-ный раствор.

Отбор пробы воздуха

5 л воздуха аспирируют со скоростью 1 л/мин через два поглотительных сосуда с 5 мл дистиллированной воды при охлаждении (лед + вода). Для определения 1/2 ПДК (0,25 мг/м^3) достаточно отобрать 1,5 л воздуха. Пробы анализируют в день отбора.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор формальдегида готовят из 1%-ного раствора формальдегида, в котором определяют точное содержание формальдегида так, как указано в методике "Измерения концентраций формальдегида газохроматографическим методом".

Стандартный раствор № 1, с содержанием 100 мкг/мл формальдегида готовят разбавлением исходного стандартного раствора дистиллированной водой.

Стандартный раствор № 2, с содержанием 10 мкг/мл формальдегида и № 3, с содержанием 1 мкг/мл формальдегида готовят перед употреблением соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1.

Перекристаллизация фенилгидразина гидрохлорида: 150 г фенилгидразина гидрохлорида растворяют при нагревании в 100 мл воды. Полученный раствор горячим отфильтровывают на воронке Бюхнера. Маточный раствор помещают в стакан и выпаривают до 500 мл. Затем раствор охлаждают на воздухе и выпавший осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают холодной дистиллированной водой (около 100 мл). Осадок на фильтре отжимают. Влажный фенилгидразин переносят в чашку Петри, помещают в термостат и высушивают при температуре 85-90°С в течение 3 ч. Степень высыхания проверяют по фильтровальной бумаге: если после прикосновения к порошку на бумаге не остается влажных пятен, то порошок считается высушенным.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл.7). С этой целью в колориметрические пробирки вводят от 0,2 до 1 мл растворов формальдегида № 2 и № 3 и доводят объем дистиллированной водой до объема 3 мл. Во все пробирки добавляют по 0,1 мл 3н раствора серной кислоты, 2 мл изопропилового спирта и 0,2 мл 5%-ного раствора фенилгидразина.

Выдерживают 15 мин, потом добавляют 0,3 мл 1%-ного раствора феррицианида калия и выдерживают еще 15 мин. (время выдержки соблюдать обязательно). Затем добавляют 1 мл 10%-ного раствора гидроокиси натрия и через 10 мин. измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре (светофильтр № 5) или спектрофотометре при длине волны 520 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к "холостой" пробе. Последнюю готовят одновременно со шкалой стандартов.

Измеряют оптические плотности растворов пяти шкал стандартов и по средним данным строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания формальдегида (мкг).

Таблица 7

Шкала стандартов для измерения формальдегида

№ стандарта	Ст. р-р № 3, мл	Ст. р-р № 2, мл	Дист. вода, мл	Серн. к-та, 3 н, мл	Изопропил. спирт, мл	Фенилгидразин, 5%, мл	Феррицианид калия, 1%, мл	Гидроокид натрия, мл	Содержание формальдегида, мкг
1	0,0	0,0	3,0						0
2	0,2	-	2,8						0,2
3	0,5	-	2,5						0,5
4	1,0	-	2,0	по 0,1	по 2	по 2	по 0,3	по 1	1,0
5	-	0,2	2,8						2,0
6	-	0,4	2,6						4,0
7	-	0,6	2,4						6,0
8	-	0,8	2,2						8,0
9	-	1,0	2,0						10,0

Проведение измерения

Исследуемую пробу в количестве 3 мл переносят в колориметрическую пробирку и проводят анализ, как описано при приготовлении шкалы стандартов. Одновременно в этих же условиях готовят "холостую" пробу, по отношению к которой измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. По градуировочному графику находят содержание формальдегида в пробе (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию формальдегида (X) в мг/м^3 в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{Ч \cdot V}{V_1 \cdot V_{20}}$$

$Ч$ – количество формальдегида в анализируемом объеме раствора, мкг;

V – общий объем пробы, мл;

V_1 – объем пробы, взятый для измерений, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

Определение основано на конверсии окиси углерода в метан с последующей регистрацией метана пламенно-ионизационным детектором.

Отбор проб проводится без концентрирования.

Предел измерения окиси углерода в хроматографируемом объеме пробы (5 мл) - 0,0005 мкг.

Предел измерения окиси углерода в воздухе - 0,1 мг/м^3.

Диапазон измерения - 0,1-200 мг/м^3.

Погрешность измерения не превышает ± 25%.

Измерению не мешают двуокись углерода, метан и другие углеводороды.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 5 мин.

Предельно допустимая концентрация окиси углерода - 20 мг/м^3.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка стеклянная (30 см х 3 мм).

Аспирационное устройство.

Трубчатая печь с регулируемой температурой (при отсутствии термостата детектора).

Трубка конверсионная из нержавеющей стали, длиной 25 см, внутренним диаметром 1,5-2 мм.

Трубка из нержавеющей стали, внутренним диаметром 5-6 мм.

Медицинские шприцы цельностеклянные, вместимостью 5-10 мл.

---

1. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе М., ЦРИА, "Морфлот", 1981 г.

Газовые пипетки, ГОСТ 18954-78, вместимостью 200-500 мл.
Электрическая плитка.
Фарфоровые чашки, ГОСТ 9147-80 Е.
Колба Вюрца, вместимостью 150 мл.
Капельная воронка.
Газоотводная трубка.

Реактивы, материалы

Молекулярные сита СаА, ТУ 38401-231-78 или NaX (0,1-0,25мм).
Твердый носитель - хромосорб Р или хроматон N (фр. 0,1-0,25 мм).
Азотнокислый никель, чда, ГОСТ 4055-70.
Муравьиная кислота, хч, ГОСТ 4204-66.
Газообразные азот ос.ч., водород, воздух в баллонах с редукторами.

Отбор пробы воздуха

Пробы воздуха отбирают в газовые пипетки, которые предварительно продувают 5-10-кратным объемом исследуемого воздуха. После отбора концы сосудов закрывают заглушками. Срок хранения проб 5-7 дней.

Подготовка к измерению

Для приготовления никелевого катализатора берут 5 г шестиводного азотнокислого никеля и растворяют в дистиллированной воде. Полученным раствором пропитывают 10 г отмытого кислотой хромосорба Р (или хроматона N) и высушивают путем нагревания. Высушен-

ный хромосорб Р засыпают в трубку из нержавеющей стали (внутренним диаметром 5-6 мм) и помещают в электропечь. Через трубку пропускают воздух со скоростью 50 мл/мин при 460°С в течение 10 ч. Воздух и водород для продувки можно отводить от газовых линий хроматографа (см. приложение 4, рис. I).

Готовым катализатором (черного цвета) набивают трубку из нержавеющей стали длиной 25 см и внутренним диаметром I,5-2 мм и используют в качестве метанатора. Метанатор помещают в обогреваемый термостат детекторов или специальную печь.

Хроматографическую колонку заполняют молекулярными ситами, которые активируют перед началом работы пропусканием газа-носителя или водорода через колонку (при отсоединенном ее выходе) при температуре 250° в течение 0,5 ч. После охлаждения колонки ее выход присоединяют к метанатору. Водород подают в пламенно-ионизационный детектор через метанатор.

Для калибровки прибора пользуются аттестованной смесью окиси углерода*). При отсутствии такой смеси для получения окиси углерода пользуются колбой Вюрца со вставленной в горлышко капельной воронкой и присоединенной газоотводной трубкой, по которой полученная окись углерода направляется в кристаллизатор с водой, где ее собирают в сосуд.

В колбу Вюрца наливают около 40 мл концентрированной серной кислоты, а в капельную воронку 10-20 мл муравьиной кислоты. Далее колбу нагревают до 70-80° и затем по каплям вводят муравьиную кислоту. После удаления из колбы Вюрца воздуха выделяющуюся окись углерода собирают в цилиндр, пробирку или газометр, применяя способ вытеснения воды.

---

*) Поставляет Балашихинский кислородный завод.

Градуировочные смеси с известной концентрацией окиси углерода готовят в бутылях или газовых пипетках путем разбавления чистой окиси углерода.

Для калибровки прибора в хроматограф вводят по 5 мл градуировочных смесей и хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки - 70°С.

Температура термостата детектора (если в него помещается метанатор) или печи с метанатором 270-280°С.

Скорость потока газа-носителя - 70 мл/мин.

Скорость потока водорода - 90 мл/мин.

Скорость потока воздуха - 300 мл/мин.

Масштаб шкалы электрометра - $I \cdot 10^{-11}$ А.

Время удерживания окиси углерода - I мин. 30 с.

Для построения градуировочного графика проводят пять серий измерений градуировочных смесей. По средним данным строят график зависимости площади пика от концентрации окиси углерода (мг/м^3).

Проведение измерения

Пробу исследуемого воздуха объемом 5 мл вводят в необогреваемый испаритель хроматографа и проводят анализ в тех же условиях, что и при измерении градуировочных смесей. Измеряют площадь пика и непосредственно по градуировочному графику находят концентрацию окиси углерода в воздухе (мг/м^3). Поскольку калибровку прибора и анализ проводят при введении одинакового объема воздуха, то никакого пересчета не требуется.

2. ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

Определение основано на использовании метода реакционной газовой хроматографии, включающего разделение окиси углерода и сопутствующих компонентов на колонке с молекулярными ситами, конверсию окиси углерода в метан и детектирование метана пламенно-ионизационным детектором. Отбор проб проводится без концентрирования.

Предел измерения окиси углерода в анализируемом объеме (2 мл) 0,0004 мкг.

Предел измерения в воздухе - 0,2 мг/м^3.

Диапазон измеряемых концентраций - от 0,2 до 500 мг/м^3.

Погрешность измерения - $\pm$ 4%.

Измерению не мешают двуокись углерода, метан и другие углеводороды.

Время проведения измерения, включая отбор проб, 5-10 минут.

Предельно допустимая концентрация окиси углерода в воздухе 20 мг/м^3.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

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

Метанатор - трубка из нержавеющей стали длиной 25 см, внутренним диаметром 3 мм.

Аспирационное устройство.

Система газоснабжения СГС-2, ТУ 6-09-I.550.044-72.

Микрокомпрессор ВК-I, ТУ 25-06.926-77.

---

[1]) Кедик Л.М., Новикова И.С. // Гигиена и санитария (в печати)

Муфельная печь ТУ 16-931-098-67.

Набор сит "Физприбор".

Шприцы цельностеклянные вместимостью 100 мл, ТУ 64-1-1279-75.

Газовые пипетки вместимостью 250, 500 мл, ГОСТ 18954-78.

Резиновые футбольные камеры.

Реактивы и материалы

Хлорид натрия, ГОСТ 4233-77, насыщенный раствор.

Молекулярные сита СаА, ТУ 38401-231-78.

Проволока нихромовая марки Х20Н80, ГОСТ 12766-67.

Газообразный азот (или гелий) в баллоне с редуктором.

Газообразный воздух в баллоне с редуктором или от микрокомпрессора ВК-1.

Газообразный водород в баллоне с редуктором или от системы газоснабжения СГС-2.

Аттестованная смесь окиси углерода в баллоне*).

Отбор пробы воздуха

Пробы воздуха отбирают в резиновые футбольные камеры или газовые пипетки, которые продувают десятикратным объемом анализируемого воздуха. Срок хранения проб 5-7 дней.

Подготовка к измерению

Нихромовую проволоку диаметром 0,15-0,25 мм (как катализатор) нарезают кусочками длиной до 3 мм, прокаливают в муфеле при температуре 1000°С в течение двух часов. Охлажденным катализатором механически заполняют метанатор, концы которого закрывают

*) Поставляет Балашихинский кислородный завод.

пробками из стекловаты. Метанатор, согнутый в виде U - образной трубки, помещают в испаритель, изолируют стекловатой и закрывают металлическим колпачком. Собирают газовую схему согласно рис.2 (приложение 4) и проводят активацию катализатора в течение 6 часов в токе водорода при температуре 325°С (нагрев метанатора обеспечивается термостатом испарителя).

Молекулярные сита СаА измельчают, отсеивают фракцию 0,25-0,5 мм и прокаливают при температуре 350°С. Охлажденным в эксикаторе адсорбентом механически заполняют колонку.

Перед началом работы адсорбент активируют пропусканием газа-носителя (при отсоединенном выходе колонки) при температуре 250°С в течение трех часов.

Проведение измерения

Ввод пробы в хроматограф осуществляют краном-дозатором через дозирующую петлю объемом 2 мл. Для этого 20 мл воздуха отбирают шприцем из резиновых камер и продувают им дозирующую петлю через кран-дозатор. Из газовых пипеток пробу воздуха вытесняют в дозирующую петлю насыщенным раствором хлорида натрия. Анализ проводят при следующих условиях:

Температура колонки	- 80°С
Температура метанатора	- 325°С
Скорость потока газа-носителя	- 35 мл/мин
Скорость потока водорода	- 35 мл/мин
Скорость потока воздуха	- 270 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	- 10 мм/мин
Объем анализируемой пробы	- 2 мл
Время удерживания окиси углерода	- 1 мин. 40 сек.

Количественное определение окиси углерода проводят методом сравнения. Для этого перед анализом пробы и после анализа вводят в хроматограф аттестованную смесь окиси углерода аналогично пробам. Концентрация аттестованной смеси должна быть близка по величине к анализируемой.

Расчет концентрации

Концентрацию окиси углерода в мг·м^3 воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\mathcal{Y} \cdot H_2}{H_1 \quad V} \cdot 10^3$$

$\mathcal{Y}$ – количество окиси углерода в хроматографируемом объеме аттестованной смеси, мкг;

H_1 – высота пика при анализе аттестованной смеси, мм;

H_2 – высота пика при анализе пробы, мм;

V – объем дозы, мл;

10^3 – коэффициент пересчета.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИСТИРОЛОВ

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТИРОЛА, α-МЕТИЛСТИРОЛА, БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА, ЭТИЛБЕНЗОЛА, ИЗО- И Н-ПРОПИЛБЕНЗОЛА И БЕНЗАЛЬДЕГИДА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

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

Отбор проб проводится без концентрирования.

Пределы измерения веществ в хроматографируемом объеме пробы (2 мл), мкг: стирола - 0,0035; α-метилстирола - 0,006; бензола - 0,002; толуола - 0,002; этилбензола - 0,0025, изо- и н-пропилбензола - 0,003; бензальдегида - 0,01.

Пределы измерения веществ в воздухе, мг/м^3: стирола - 1,8; α-метилстирола - 3,0; бензола и толуола - 1,0; этилбензола, изо-, н-пропилбензола - 1,5; бензальдегида - 5,0.

Диапазон измерения - от 2 до 100 мг/м^3.

Погрешность измерения не превышает - $\pm$ 20%.

Измерению не мешают дивинил, олефины C_2-C_4, акрилонитрил.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 20 мин.

Предельно допустимая концентрация стирола, α-метилстирола, бензола, бензальдегида - 5 мг/м^3; толуола, этилбензола, изопропилбензола - 50 мг/м^3, н-пропилбензола не установлена.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Стальная колонка /3 м х 3 мм/.

Аспирационное устройство.

---

[1] С.И.Муравьева и др. "Санитарно-химический контроль воздуха на промышленных предприятиях". М., "Медицина", 1982 г.

Ветеринарные шприцы цельностеклянные, вместимостью 50-100 мл.

Медицинские шприцы цельностеклянные, вместимостью 5 мл.

Микрошприцы, вместимостью 10 мкл.

Газовые пипетки ГОСТ 18954-78, вместимостью 500-1000 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,5 и 10 мл.

Реактивы, материалы

Стирол, ч, МРТУ 6-09-3838-67, перегнанный.

α-метилстирол, ч, ТУ КРЗ 269-66, перегнанный.

Бензол, толуол, этилбензол, изо- и н-пропилбензол - хроматографически чистые.

Бензальдегид синтетический, чда, ГОСТ 157-69.

Хлороформ, чда, ГОСТ 215-74.

Твердый носитель - хроматон N-AW /Фр. 0,2-0,25/.

Жидкая фаза - Карбовакс 1500.

Газообразные азот, водород, воздух в баллонах с редукторами.

Отбор пробы воздуха

Пробы воздуха отбирают в ветеринарные шприцы или газовые пипетки, которые предварительно продувают 5-10-кратным объемом исследуемого воздуха. После отбора концы сосудов закрывают стеклянными заглушками с помощью резиновой трубки. Пробы хранят не более 4-6 часов.

Подготовка к измерению

Для приготовления насадки растворяют в хлороформе Карбовакс 1500 в количестве 15% от веса носителя и полученным раствором заливают твердый носитель. Хлороформ испаряют при перемешивании

массы с помощью стеклянной палочки. Остатки растворителя уделяют при нагревании в сушильном шкафу при 50-60°С. Приготовленным сорбентом заполняют колонку и кондиционируют ее при 150°С в течение 8-10 ч.

Градуировочные смеси исследуемых веществ с воздухом готовят в отдельных вакуумированных газовых пипетках путем внесения микрошприцем определенного количества вещества (2-3 мкл). Затем пипетки заполняют воздухом и оставляют для перемешивания на 1-2 ч. Пипетки со стиролом, α -метилстиролом и бензальдегидом подогревают в термостате до испарения вещества. Концентрацию вещества в исходной смеси рассчитывают, исходя из плотности вещества и емкости сосуда. Рабочие градуировочные смеси готовят в шприцах на 50-100 мл соответствующим разбавлением исходной смеси чистым воздухом.

В случае бензола для приготовления градуировочной смеси предпочтительнее использовать диффузионный поршневой дозатор[1] (см.прил.4, рис.8)

Он представляет собой калиброванный капилляр, соединенный со стеклянной трубкой, в которой перемещается фторопластовый поршень. Верхний конец капилляра открыт в поток воздуха. Калибровку капилляра осуществляют следующим образом. С внешней стороны на капилляре, начиная с верхнего конца, наносятся риски на расстояниях 0,5; 1,0 ; 2,0; 4,0; 8,0 и 16,0 см. Капилляр заполняется 1,8-дихлорпропиленом. С помощью катетометра или микроскопа с окулярмикрометром измеряют понижение уровня жидкости $(\ell - \ell_0)$ за определенный промежуток времени, строят график зависимости $\ell^2 - \ell_0^2$ от времени. На основании полученной зависимости и величины плотности вещества по формуле находят постоянную дозатора (А).

$$A = \frac{\rho S}{2t}\left(\ell^2 - \ell_0^2\right)$$, где

---

1) Б.Е.Экштат, В.Е.Степаненко, Е.Н.Помазова. Гигиена и санитария, 1976, № 9, с. 56-58.

ρ – плотность вещества, г/см^3;

S – Сечение капилляра-дозатора, см^2;

t – время, за которое мениск жидкости в результате испарения перейдет из положения l_c в положение l, сек.

Сечение капилляра-дозатора (S) определяют, введя в него определенную навеску ртути и измерив длину столбика в капилляре.

$$S = \frac{Q}{\rho' \cdot x}$$, где

Q – вес ртути, г;

ρ' – плотность ртути при температуре измерения, г/см^3;

x – длина столбика ртути, см.

Откалиброванный капилляр помещают в стеклянный цилиндр, через который пропускают воздух с определенной скоростью, регулируемой вентилем и определяемой ротаметром. Перемещая с помощью фторопластового поршня уровень вещества в капилляре и меняя скорость воздуха, получают стандартную смесь дозируемого вещества различной концентрации.

Расчет концентрации (Сст.), создаваемой дозатором, производят по формуле:

$$C_{ст} = 10^3 \frac{A}{l \cdot v}$$ мг/м^3, где

A – постоянная дозатора для данного вещества;

v – скорость воздуха, см^3/сек;

l – расстояние от верхнего конца капилляра до мениска жидкости, см.

Градуировочные смеси вводят в испаритель хроматографа в количестве 2 мл и хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки	- 110°С
Температура испарителя	- 150°С
Скорость потока газа-носителя /азота/	- 30 мл/мин
Скорость потока водорода	- 36 мл/мин
Скорость потока воздуха	- 300 мл/мин
Скорость протяжки ленты	- 200 мм/ч
Масштаб шкалы чувствительности	- 1:3
Время удерживания: бензола	- 2 мин
толуола	- 2 мин 55 с
этилбензола	- 4 мин 9 с
изо-пропилбензола	- 5 мин 2 с
н-пропилбензола	- 5 мин 54 с
стирола	- 7 мин 35 с
α -метилстирола	- 10 мин 30 с
бензальдегида	- 16 мин 50 с.

Для построения градуировочных графиков проводят по пять серий измерений градуировочных смесей. По средним данным строят графики зависимости площади пика от содержания вещества в хроматографируемом объеме (мкг). При использовании диффузионного дозатора градуировочный график выражает зависимость площади пика от концентрации вещества в воздухе (мг/м^3).

Проведение измерения

Пипетки с отобранными пробами воздуха подогревают в термостате при температуре 70-80°С в течение 5-10 мин. По 2 мл паровоздушной смеси из пипеток вводят в испаритель хроматографа и проводят анализ в тех же условиях, что и при измерении градуировочных смесей. Измеряют площади пиков и по градуировочному графику находят содержание веществ в хроматографируемом объеме (мкг) или концентрацию (мг/м^3).

Расчет концентрации

Концентрацию каждого компонента в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}$$

q - количество вещества, найденное по графику, мкг;

V - объем пробы воздуха, взятый для анализа, мл;

1000 - коэффициент пересчета.

При использовании дозатора концентрацию бензола в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q_{ст} \cdot V_{ст} \cdot H_x}{V_x \cdot H_{ст}}$$

$q_{ст}$ - концентрация бензола в градуировочной смеси, мг/м^3;

$V_{ст}$ - объем градуировочной смеси, л;

$H_{ст}$ - высота пика бензола в градуировочной смеси, мм;

H_x - высота пика в исследуемой пробе, мм;

V_x - объем исследуемой пробы, л.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[I]

Вводная часть

Определение основано на нитровании бензола и толуола с образованием окрашенного в сиренево-розовый цвет продукта реакции нитропроизводных с гидроокисью натрия в толуольно-ацетоновом растворе.

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 540 нм и 490 нм.

Пределы измерения бензола в анализируемом объеме раствора - 0,5 мкг, толуола - 2,5 мкг.

Предел измерения бензола в воздухе - 0,5 мг/м^3, толуола - 2,5 мг/м^3 (при отборе 5 л).

Диапазон измеряемых концентраций бензола от - 0,5 до 50 мг/м^3, толуола - от 2,5 до 50 мг/м^3.

Погрешность измерения $\pm$ 25%.

Измерению бензола не мешают: гомологи бензола до 50 мг, эфиры, спирты и карбонильные соединения (устраняются при окислении). Мешают: хлорбензол, нитробензол, дифенилоксид, динил.

Измерению толуола не мешают: стирол, ксилол, бензол, ацетон, бутанол, бутилацетат до 25 мкг. Мешают: этилбензол, изопропилбензол, нафталин.

Время проведения измерения, включая отбор проб, для бензола - около 60 мин, для толуола - 40 мин.

Предельно допустимая концентрация бензола - 5 мг/м^3, толуола - 50 мг/м^3.

[I] Методические указания на определение вредных веществ в воздухе, М., ЦРИА "Морфлот", 1981.

Приборы, посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.
Аспирационное устройство.
Водяная баня.
Поглотительные сосуды Зайцева.
Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25 мл.
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл.
Колориметрические пробирки высотой 150 мм и внутренним диаметром 15 мм с притертыми пробками.
Мерные цилиндры, ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 25, 50 и 100 мл.
Делительные воронки, вместимостью 50 и 100 мл.

Реактивы растворы

Бензол, чда, ГОСТ 5955-68.
Толуол, чда, ГОСТ 5789-69.
Серная кислота, чда, ГОСТ 4204-77.
Хлористоводородная кислота, хч, ГОСТ 3118-67, 0,1 н раствор.
Уксусная кислота, ГОСТ 61-75; 10%-ный раствор и разбавленная 1:1.
Азотнокислый калий, чда, ГОСТ 4217-65.
Тетраборнокислый натрий (10 H_2O), хч, ГОСТ 4199-66, 0,1 н раствор.
Ацетон, хч, ГОСТ 2603-71.
Двухромовокислый калий, ГОСТ 4220-65, 10%-ный раствор.
Углекислый натрий, хч, ГОСТ 8363, 1%-ный раствор, к которому добавлен фенолфталеин до розового цвета.
Фенолфталеин.
Гидроксид натрия, хч, ГОСТ 4328-66, 40%-ный и 0,1 н растворы.

Отбор проб воздуха

5 л воздуха аспирируют со скоростью 0,4 л/мин через два поглотительных сосуда с 5 мл поглотительного раствора (приготовление см.ниже). Для определения 1/2 ПДК бензола достаточно отобрать 1 л воздуха, для толуола - 0,5 л воздуха. Пробы анализируют в день отбора.

А. Измерение концентрации бензола

Подготовка к измерению

Поглотительный раствор - нитрационная смесь - готовят растворением 10 г высушенного азотнокислого калия в 100 мл серной кислоты.

Ацетон перед работой очищают от кислых примесей и воды. С этой целью 0,5 л ацетона встряхивают с 50 мл 40%-ного гидроксида натрия. После отделения от водного слоя ацетон фильтруют через ватный тампон.

Исходный стандартный раствор бензола готовят растворением точной навески бензола в нитрационной смеси в мерной колбе на 25 мл.

Стандартный раствор бензола № 1 с содержанием 1000 мкг/мл готовят разбавлением исходного раствора нитрационной смесью.

Стандартный раствор бензола № 2 с содержанием 50 мкг/мл готовят следующим образом: пробирку с 2 мл стандартного раствора с содержанием бензола 1 мг/мл и 1 мл раствора двухромовокислого калия помещают в кипящую водяную баню на 30 мин. По охлаждении раствор переносят в делительную воронку, омывая стенки пробирки 3 раза водой по 5 мл. Затем в воронку вносят 40 мл толуола и

экстрагируют 4 мин. После расслаивания водный слой сливают, а экстракт промывают 5 мл раствора углекислого натрия, подкрашенного фенолфталеином. При обесцвечивании раствора углекислого натрия проводят повторную промывку. Отделив слой раствора углекислого натрия, экстракт переносят в сухую склянку с притертой пробкой. Раствор в темном месте устойчив несколько месяцев.

Стандартный раствор бензола № 3 с содержанием 5 мкг/мл готовят разбавлением в 10 раз раствора № 2 толуолом.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл.8).

С этой целью в колориметрические пробирки вводят от 0,1 до 1 мл стандартных растворов бензола № 2 и № 3 и доводят объем до 1 мл толуолом. Во все пробирки добавляют по 9 мл ацетона, 0,5 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия и перемешивают. Через 20 мин. вносят 0,05 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты для стабилизации окраски и устранения мутности раствора.

Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре, светофильтр № 6, (или спектрофотометре при длине волны 540 нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к "холостой" пробе. Последнюю готовят одновременно со шкалой стандартов.

По средним данным измерений 5 шкал стандартов строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания бензола (мкг).

Таблица 8

Шкала стандартов для измерения бензола

№ стандарта	Ст.р-р № 3, мл	Ст.р-р № 2, мл	Толуол, мл	Ацетон, мл	Гидроксид натрия, 0,1н р-р мл	Укс. к-та, 10% р-р мл	Содержание бензола, мкг
I	0,0	-	I,0				0,0
2	0,I	-	0,9				0,5
3	0,2	-	0,8				I,0
4	0,5	-	0,5	по 9,0	по 0,5	по 0,5	2,5
5	I	-	-				5,0
6	-	0,2	0,8				I0,0
7	-	0,5	0,5				25,0
8	-	I,0	-				50,0

Проведение измерения

Исследуемую пробу в количестве 2 мл переносят в пробирку, добавляют I мл I0%-ного раствора двухромовокислого калия, перемешивают и помещают на 30 мин. в кипящую водяную баню. Если при этом раствор принимает зеленый цвет (восстановление двухромовокислого калия), необходимо еще добавить I00-200 мг соли и продолжить нагревание. По охлаждении раствор переносят в делительную воронку, промывают пробирку 3 раза по 5 мл водой, добавляют 2 мл толуола и экстрагируют 2 мин. После расслаивания удаляют водный слой, а экстракт промывают 5 мл I%-ного раствора углекислого натрия, подкрашенного фенолфталеином. При обесцвечивании раствора углекислого натрия проводят повторную промывку до неисчезающей окраски раствора. Небольшая мутность экстракта не влияет на результат анализа.

Дальше проводят анализ как описано при приготовлении шкали стан-

дартов.

Одновременно в этих же условиях готовят "холостую" пробу, по отношению к которой измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. По градуировочному графику находят содержание бензола в пробе (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию бензола (X) в мг/м^3 в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q \cdot V_2 \cdot V}{V_1 \cdot V_3 \cdot V_{20}}$$

q – количество бензола в анализируемом объеме раствора, мкг;

V_2 – объем толуола, взятый для экстрагирования пробы, мл;

V – общий объем пробы, мл;

V_3 – объем экстракта, взятый для анализа, мл;

V_1 – объем пробы, взятый для анализа, мл;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа, л.

Б. Измерение концентрации толуола

Подготовка к измерению

Боратно-щелочной реактив. 3 мл 0,1 н раствора тетраборнокислого натрия и 7 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия вносят в мерную колбу на 50 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 2 мес.

Исходный стандартный раствор толуола готовят в мерной колбе на 25 мл, содержащей 5 мл нитрационной смеси. Колбу взвешивают,

добавляют толуол и вновь взвешивают. Затем колбу помещают на 30 мин. в кипящую водяную баню, предохраняя раствор от попадания водяных паров. По охлаждении раствор доводят до метки нитрационной смесью.

Стандартный раствор толуола № I с содержанием 1000 мкг/мл готовят разбавлением исходного стандартного раствора нитрационной смесью.

Стандартный раствор толуола № 2 с содержанием 50 мкг/мл готовят следующим образом: в делительную воронку с 10-15 мл воды вносят I мл раствора № I, 20 мл толуола и экстрагируют 2-3 мин. Отделяют водную фазу, а экстракт 3 раза промывают 5 мл 1%-ного раствора углекислого натрия, подкрашенного фенолфталеином. При обесцвечивании раствора углекислого натрия проводят повторную промывку. Водную фазу удаляют, а экстракт переносят в склянку с притертой пробкой. Раствор устойчив в темном месте несколько месяцев.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл.9). Берут аликвотные части стандартных растворов, доводят объем до I мл толуолом, добавляют 10 мл ацетона, 2 мл воды и I мл боратнощелочного реактива. Через 5 мин. вносят 0,05-0,I мл уксусной кислоты (I:I), I мл 0,I н раствора хлористоводородной кислоты и вновь перемешивают. Пробы выдерживают 10 мин.

Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре, светофильтр № 5, (или спектрофотометре при длине волны 490 нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к "холостой" пробе. Последнюю готовят одновременно со шкалой стандартов. Окраска растворов устойчива 30 мин.

Измеряют оптические плотности растворов пяти шкал стандартов и по средним данным строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания толуола (мкг).

Таблица 9

Шкала стандартов для измерения толуола

№ стандарта	Ст. р-р № 2, мл	Толуол, мл	Ацетон, мл	Дист. вода, мл	Боратно-щелочн. р-р, мл	Укс. к-та мл	Хлористоводородн. к-та 0,1 н мл	Содержание толуола, мкг
1	0,00	1,00						0,00
2	0,05	0,95						2,5
3	0,10	0,90						5,0
4	0,20	0,80	по 10,0	по 2,0	по 1,0	по 0,05-0,1	по 1,0	10,0
5	0,40	0,60						20,0
6	0,60	0,40						30,0
7	0,80	0,20						40,0
8	1,00	-						50,0

Проведение измерения

3 мл исследуемой пробы в поглотительном сосуде помещают в кипящую водяную баню на 30 мин, присоединив к обоим концам сосуда стеклянные трубки длиной 10 см (во избежание попадания влаги). По охлаждении пробу переносят в делительную воронку с 5 мл воды. Сосуд промывают 3 раза по 5 мл воды, сливая ее в ту же воронку. Затем вносят 3 мл толуола и экстрагируют 3 мин. Водный слой сливают, а экстракт промывают 5 мл 1%-ного раствора углекислого натрия, как описано (см. "Измерение концентрации бензола").

I мл толуольного экстракта переносят в пробирку. Проводят реакцию, как описано при построении градуировочного графика. Одновременно в этих же условиях готовят "холостую" пробу, по отношению к которой измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. По градуировочному графику находят содержание толуола в пробе (мкг).

Расчет концентрации

См. "Измерение концентрации бензола".

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТИРОЛА И БЕНЗАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ[1,2]

А. ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТИРОЛА

Вводная часть

Определение основано на измерении оптической плотности спиртового раствора стирола в УФ-области спектра при длине волны 246 нм.

Предел измерения стирола в анализируемом объеме раствора – 0,2 мкг/мл.

Предел измерения стирола в воздухе – 0,2 мг/м^3 / при отборе 5 л воздуха/.

Диапазон измеряемых концентраций – от 0,2 до 25 мг/м^3.

Погрешность измерения не превышает – ± 25%.

Измерению стирола не мешают бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол, акрилонитрил. Мешают – α-метилстирол, бензальдегид.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 15 мин.

Предельно допустимая концентрация стирола и бензальдегида – 5 мг/м^3.

Приборы, посуда

Спектрофотометр.

Аспирационное устройство.

Поглотительные сосуды Рыхтера.

---

[1] "Санитарно-химический анализ пластмасс". Л., "Химия", 1977.

[2] Гигиена и санитария, 1969, № 6, с. 105.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25-50 мл.
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,2,5 и 10 мл.
Пробирки с притертыми пробками.

Реактивы, растворы

Стирол, ч, МРТУ 6-09-3838-67, перегнанный при 145,2°С.
Этиловый спирт, ректификат, перегнанный.

Отбор пробы воздуха

5 л воздуха аспирируют со скоростью 0,5 л/мин через два последовательно соединенных поглотительных сосуда, содержащих по 5 мл этилового спирта, при охлаждении. Для определения 1/2 ПДК достаточно отобрать 0,4 л воздуха. Пробы анализируют в день отбора.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор стирола готовят растворением точной навески его в этиловом спирте в мерной колбе 25 мл.

Стандартный раствор с содержанием стирола 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного раствора этиловым спиртом.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 проб стандартов (табл.10).

Таблица 10

Шкала стандартов для измерения стирола

Номер стандарта	Ст. р-р стирола 0,01 мг/мл, мл	Этиловый спирт, мл	Концентрация стирола, мкг/мл
1	0,00	5,00	0,0
2	0,10	4,90	0,2
3	0,25	4,75	0,5
4	0,50	4,50	1,0
5	1,00	4,00	2,0
6	1,50	3,50	3,0
7	2,00	3,00	4,0
8	2,50	2,50	5,0

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 246 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм по отношению к этиловому спирту.

По средним данным измерений 5 шкал стандартов строят график зависимости оптической плотности растворов от концентрации стирола (мкг/мл).

Проведение измерения

Содержимое поглотительных сосудов переливают в отдельные градуировочные пробирки, доводят объем раствора до 5 мл спиртом и проводят анализ в тех же условиях, что и при измерении шкалы стандартов. Концентрацию стирола определяют по градуировочному графику (мкг/мл).

Расчет концентрации

Концентрацию стирола в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{y \cdot V}{V_{20}}$$

y - концентрация стирола, мкг/мл;

V - общий объем пробы в каждом поглотителе, мл;

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

Б. ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТИРОЛА И БЕНЗАЛЬДЕГИДА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Вводная часть

Метод основан на измерении суммарной оптической плотности спиртовых растворов стирола и бензальдегида при 246 нм с последующим связыванием бензальдегида метабисульфитом натрия и повторного измерения оптической плотности, обусловленной присутствием только стирола. Оптическую плотность бензальдегида вычисляют по разности.

Предел измерения стирола в анализируемом растворе - 0,2мкг/мл, бензальдегида - 0,5 мкг/мл.

Предел измерения в воздухе - 0,4 мг/м^3 и 0,5 мг/м^3, соответственно /при отборе 5 л воздуха/.

Диапазон измеряемых концентраций соответственно - от 0,4 до 8 мг/м^3 и от 0,5 до 6 мг/м^3.

Погрешность измерения не превышает - $\pm$ 25%.

Измерению стирола и бензальдегида не мешают бензин, толуол, этилбензол, изопропилбензол, акрилонитрил, изопентан; мешает α -метилстирол.

Время проведения измерения, включая отбор проб, 20-25 мин.

Реактивы, растворы

Бензальдегид, чда, ГОСТ 157-69.

Метабисульфит натрия, чда, ГОСТ 10575-63, 2,5%-ный раствор, свежеприготовленный.

Отбор проб воздуха

5 л воздуха аспирируют со скоростью 0,5 л/мин через два поглотительных сосуда с 5 мл этилового спирта при охлаждении.

Пробы анализируют в день отбора.

Подготовка к измерению

Стандартные растворы бензальдегида готовят аналогично растворам стирола.

Для построения градуировочных графиков готовят не менее 5 шкал стандартов (табл. II и I2).

Таблица II

Шкала стандартов для измерения стирола

Номер стандарта	Ст.р-р стирола, I0 мкг/мл, мл	Этиловый спирт, мл	Дист. вода, мл	Раствор метабисульфита, мл	Концентрация стирола, мкг/мл
I	0,0	5,0			0,0
2	0,2	4,8			0,2
3	0,5	4,5	по 2	по 3	0,5
4	I,0	4,0			I,0
5	2,0	3,0			2,0
6	4,0	I,0			4,0

Таблица I2

Шкала стандартов для измерения бензальдегида

Номер стандарта	Ст. р-р бензальдегида, I0 мкг/мл	Этиловый спирт, мл	Концентрация бензальдегида, мкг/мл
I	0,00	5,0	0,0
2	0,25	4,75	0,5
3	0,50	4,50	I,0
4	I,00	4,00	2,0
5	2,00	3,00	4,0
6	3,00	2,00	6,0

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 246 нм в кюветах с толщиной слоя 10 мм. При определении стирола - в контрольную кювету берут "холостую" пробу, при определении бензальдегида - этиловый спирт.

По средним данным измерений 5 шкал стандартов строят график зависимости оптической плотности от концентрации вещества в растворе (мкг/мл).

Проведение измерения

Исследуемый раствор из каждого поглотительного сосуда переносят в отдельные пробирки с притертыми пробками. Если поглотительный раствор частично испарился, объем доводят спиртом до 5 мл. Вначале измеряют суммарную оптическую плотность растворов при 246 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм (кюветы должны быть закрыты). Затем растворы помещают в те же пробирки, прибавляют по 2 мл дистиллированной воды и по 3 мл 2,5%-ного раствора метабисульфита натрия. Пробирки закрывают пробками, перемешивают содержимое и оставляют на 10 мин. Вновь измеряют оптическую плотность при той же длине волны. Полученное значение оптической плотности обусловлено только присутствием стирола.

Оптическую плотность бензальдегида вычисляют по разности: $Д_{бенз.} = Д_{сумма} - 2Д_{стирола}$ (оптическая плотность стирола удвоена, так как при повторном измерении оптической плотности раствор разбавлен в 2 раза).

Концентрации стирола и бензальдегида в растворе определяют по градуировочным графикам (мкг/мл).

Расчет концентрации

Концентрацию стирола и бензальдегида в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{ч \cdot V}{V_{20}},$$

$ч$ - концентрация вещества, найденная по графику, мкг/мл;

V - общий объем пробы, мл /в случае определения стирола - 10 мл, в случае бензальдегида - 5 мл/;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СТИРОЛА МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ[1,2]

Вводная часть

Определение основано на переведении стирола в нелетучее ртуть-органическое соединение при взаимодействии стирола с ацетатом ртути и выделении полученного соединения на бумаге способом нисходящей хроматографии в системе растворителей бутанол-вода-диэтиламин.

Отбор проб проводится с концентрированием в спиртовой раствор ацетата ртути.

Предел измерения стирола в анализируемом объеме пробы - I мкг.

Предел измерения стирола в воздухе - I мг/м^3 /при отборе 2 л воздуха/.

Диапазон измеряемых концентраций - от I до I0 мг/м^3.

Погрешность измерения не превышает - $\pm$ 25%.

Измерению не мешают дивинил, бензол, толуол. Мешает - α-метилстирол.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 20 ч.

Предельно допустимая концентрация стирола - 5 мг/м^3.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматографическая камера, размером 24 х 60 см с лодочкой и подставкой для лодочки.

Аспирационное устройство.

Фотоэлектроколориметр.

---

[1] Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе, вып. IX, М., I973.

[2] Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Л., Гидрометеоиздат, I979.

Теплоэлектровентилятор.

Стеклянный распылитель.

Поглотительные сосуды с пористой пластинкой.

Делительные воронки, вместимостью 100-150 мл.

Фарфоровые чашки, ГОСТ 9147-80 Е, вместимостью 10 мл.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25,50 мл.

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

Реактивы, растворы и материалы

Стирол, ч, МРТУ 6-09-3838-67, перегоняют при 145,2°С /собирают среднюю фракцию, не дающую опалесценции в очищенном спирте/.

Этиловый спирт, ректификат.

Бутиловый спирт, чда, ГОСТ 6006-73.

Уксусная кислота, ледяная, ГОСТ 61-75.

Дифенилкарбазид, чда, ГОСТ 5859-70, 0,1%-ный раствор в этиловом спирте. Готовят перед употреблением.

Диэтиламин, хч, ГОСТ 13279-67.

Уксуснокислая ртуть /двухвалентная/, чда, ГОСТ 15509-51.

Гидроксид калия, хч, ГОСТ 4203-65.

Хроматографическая бумага марки "медленная".

Подготовка к измерению

Спирт этиловый очищенный: к 1 л спирта добавляют 200 г гидроксида калия и оставляют на 2 ч при периодическом встряхивании. Затем спирт сливают и перегоняют на водяной бане при температуре 78,4°С. /При перегонке можно использовать резиновые пробки, предварительно прокипяченные в спирте в течение 3 ч в колбе с обратным холодильником/.

Этиловый спирт, подкисленный ледяной уксусной кислотой из расчета 5 мл на I л спирта.

Поглотительный раствор - 0,I%-ный раствор уксуснокислой ртути в очищенном этиловом спирте. Готовят растворением 0,I г соли в 0,5 мл ледяной уксусной кислоты с последующим добавлением I00 мл этилового спирта.

Система растворителей: в делительной воронке смешивают н-бутиловый спирт, дистиллированную воду и диэтиламин в соотношении 5:4:I и встряхивают в течение I0 минут. Нижний водный слой используют для насыщения камеры парами растворителей, смачивая им фильтровальную бумагу. Верхний слой используют в качестве подвижной фазы.

Исходный стандартный раствор стирола готовят растворением точной навески его в очищенном этиловом спирте в мерной колбе 25 мл.

Стандартный раствор с содержанием I00 мкг/мл готовят разбавлением исходного раствора 0,I%-ным раствором уксуснокислой ртути. Раствор устойчив до 3-х месяцев.

Отбор пробы воздуха

2 л воздуха протягивают через один поглотительный сосуд с 3 мл поглотительного раствора со скоростью 0,5 л/мин. Для определения I/2 ПДК достаточно отобрать 0,8 л воздуха. Пробы могут храниться в холодильнике в течение 3 месяцев.

Проведение измерения

Пробу переносят в фарфоровую чашку. Поглотительный сосуд промывают I мл подкисленного этилового спирта и сливают в ту же

чашку. Раствор упаривают при температуре не выше 50°С до влажного остатка. Затем остаток растворяют 0,3 мл подкисленного этанола /дробными порциями/ и сливают в пробирку, доводя объем до 0,3 мл.

В хроматографическую камеру помещают вдоль стенок фильтровальную бумагу. Для насыщения камеры бумагу смачивают водным слоем системы растворителей. Верхним слоем /подвижная фаза/ системы растворителей заполняют лодочку на 1/3 объема. Насыщение камеры проводят за 3-4 ч до хроматографии.

На листе хроматографической бумаги размером 16 х 40 см /размер зависит от размера лодочки/ на расстоянии 6 см от нижнего края проводят линию старта, на которой намечают точки, расположенные в 2-3 см друг от друга. На одну из точек микропипеткой наносят 0,02 мл стандартного раствора с содержанием 0,1 мг/мл /свидетель/, на другие - по 0,15 мл пробы. Желательно, чтобы пятна не превышали 5 мм в диаметре. Для этого растворы наносят малыми порциями и при подсушивании электровентилятором. Затем край бумаги погружают в лодочку с подвижной фазой, закрепляют бумагу стеклянными пластинками и камеру плотно закрывают крышкой. Место соединения камеры с крышкой герметизируют клейкой лентой. Разделение длится 15-16 ч. После этого хроматограмму извлекают из камеры и сушат при комнатной температуре в вытяжном шкафу. Затем орошают раствором дифенилкарбазида и помещают на 1-2 мин в сушильный шкаф с температурой 65-70°С. Производное стирола проявляется на хроматограмме в виде фиолетового пятна с R_f = 0,8. Качественное определение проводят сравнением расположения пятен проб и свидетеля.

Количественное определение стирола проводят визуально или фотометрически. При визуальном определении интенсивность окраски пятен проб сравнивают с интенсивностью окраски пятен стандартной шкалы.

Для фотометрического определения окрашенные пятна вырезают, измельчают, переносят в пробирку и заливают 5 мл этилового спирта. Содержимое пробирок тщательно встряхивают и через 15 мин. измеряют оптическую плотность экстракта при 570 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм /для ФЭК - 56 светофильтр № 7/ относительно воды. Одновременно с анализом проб готовят контрольный раствор. Для этого из участка хроматограммы, свободного от пятен, вырезают кружок, равный наибольшему по размеру пятну пробы, и обрабатывают аналогично пробам. Количество стирола в пробе определяют с помощью градуировочного графика по разности результатов измерений оптической плотности растворов проб и контрольного раствора.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл. 12).

Таблица 12

Шкала стандартов для измерения стирола

№ стандарта	Ст. р-р, мл	Погл. р-р мл	Содержание стирола в 0,15 мл станд. р-ра, мкг
1	0,00	5,00	0
2	0,33	4,67	1
3	1,00	4,00	3
4	1,66	3,34	5
5	3,33	1,67	10
6	5,00	0,00	15

По 0,15 мл каждого стандарта наносят на линию старта и проводят анализ, как описано выше. По средним значениям измерений 5 шкал стандартов строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания стирола (мкг).

Проявленная хроматограмма шкалы стандартов может быть использована для визуального определения стирола. В этом случае шкала стандартов начинается с 0,5 мкг.

Расчет концентрации

Концентрацию стирола в воздухе /X/ в мг/м^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{q \cdot V_1}{V \cdot V_{20}}$$

q – количество стирола, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;

V_1 – общий объем пробы, мл;

V – объем пробы, взятый для анализа, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДИБУТИЛ- И ДИОКТИЛФТАЛАТА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[I]

Вводная часть

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

Отбор проб проводится с концентрированием фталатов в этиловый спирт.

Предел измерения дибутилфталата /ДБФ/ в хроматографируемом объеме пробы - 0,005 мкг, диоктилфталата /ДОФ/ - 0,01 мкг.

Предел измерения ДБФ в воздухе - 0,15 мг/м^3, ДОФ - 0,25 мг/м^3 /при отборе 8 л воздуха/.

Диапазон измеряемых концентраций ДБФ - от 0,15 до 5 мг/м^3, ДОФ - от 0,25 до 10 мг/м^3.

Погрешность измерения не превышает - $\pm$ 15%.

Измерению не мешают бутилбензоат, диметилфталат, бензол, толуол, стирол.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 45 мин.

Предельно допустимая концентрация дибутилфталата - 0,5 мг/м^3, диоктилфталата - 1 мг/м^3.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Стальная колонка, /1 м х 0,3 мм/.

Аспирационное устройство.

Поглотительные сосуды с пористой пластинкой.

Фарфоровые чашки, ГОСТ 9147-80 Е, вместимостью 20-30 мл.

[I] Методика рекомендована в сб. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе". В.19.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25,50 мл.

Круглодонные пробирки с пробками высотой 60-80 мм, и внутренним диаметром 10-15 мм.

Микрошприцы, вместимостью 10 мкл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1-10 мл.

Реактивы, материалы

Дибутилфталат, хч, ГОСТ 2102-67.

Диоктилфталат, хч, ГОСТ 6-09-851-63.

Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78.

Хлороформ, хч, ГОСТ 3160-51.

Этиловый спирт, ректификат, ГОСТ 5962-67.

Твердый носитель - целит 545 /фр. 0,18-0,25/.

Жидкая фаза - силикон ОВ-17 или Е-301.

Отбор пробы воздуха

8 л воздуха аспирируют со скоростью 0,5 л/мин через два поглотительных сосуда с 5 мл этилового спирта в каждом при охлаждении водой со льдом. Пробы можно хранить несколько дней.

Подготовка к измерению

Для приготовления насадки силиконовый эластомер в количестве 3% от веса носителя растворяют в хлороформе. Полученным раствором заливают твердый носитель. Хлороформ испаряют при осторожном перемешивании смеси с помощью стеклянной палочки. Остатки растворителя удаляют при нагревании в термостате при 50-60°С. Приготовленным сорбентом заполняют колонку и кондиционируют ее при температуре 240°С в течение 6-10 ч.

Исходные стандартные растворы ДБФ и ДОФ готовят растворением точной навески веществ в гексане или хлороформе в мерной колбе 25 мл.

Стандартные растворы с содержанием ДБФ от 5 до 100 мкг/мл и ДОФ от 10 до 100 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного раствора. При хранении в холодильнике растворы устойчивы несколько дней.

Для построения градуировочного графика берут по 1 мкл стандартных растворов и хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки : для ДБФ	- 180°С
для ДОФ	- 220°С
Температура испарителя	240°С
Скорость потока газа-носителя	- 60 мл/мин
Скорость потока водорода	- 45 мл/мин
Скорость потока воздуха	- 300 мл/мин
Масштаб шкалы электрометра	- 5 . 10^{-11}
Скорость диаграммной ленты	- 200 мм/ч
Время удерживания: ДБФ	- 5 мин 32 с
ДОФ	- 6 мин 6 с.

По средним данным измерений пяти шкал градуировочных смесей строят график зависимости площади пика от содержания вещества /мкг/.

Проведение измерения

Содержимое поглотительных сосудов сливают вместе в фарфоровую чашку и упаривают на водяной бане /температура 40-50°С/ до объема 0,2-0,3 мл. Остаток переносят в пробирку и упаривают досуха. К сухому остатку приливают 0,2 мл гексана или хлороформа и

закрывают пробкой. Для анализа берут 1 мкл раствора и хроматографируют при двух режимах температуры. Вначале при 180° - определяют ДБЭ. Затем температуру повышают до 220°С, вновь вводят 1 мкл пробы и определяют ДОЭ. Условия анализа те же, что и при хроматографировании градуировочных смесей. Измеряют площадь пика и по градуировочному графику находят содержание веществ в хроматографируемом объеме (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию веществ в воздухе /X/ в мг/м³ рассчитывают по формуле

$$X = \frac{q \cdot V_1}{V \cdot V_{20}}$$

q - количество вещества, найденное по графику, мкг;

V_1 - общий объем пробы /после упаривания/, мл;

V - объем пробы, взятый для анализа, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАНА, ЭТАНА, ПРОПАНА, БУТАНА, ИЗОБУТАНА, ПЕНТАНА, ИЗОПЕНТАНА И ИХ СУММЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[I]

Вводная часть

Определение основано на использовании газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором. Отбор проб проводится без концентрирования.

Пределы измерения каждого из веществ в хроматографируемом объеме пробы (I мл) - 0,03 мкг, суммы веществ - 0,15 мкг.

Пределы измерения каждого вещества в воздухе - 30 мг/м^3, суммы веществ - 150 мг/м^3 /при вводе I мл пробы/.

Диапазон измеряемых концентраций каждого вещества - от 30-1500 мг/м^3, суммы веществ - от 150 до 1500 мг/м^3.

Погрешность измерения веществ - $\pm$ 5%.

Измерению не мешают метанол, этанол, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол, толуол.

Время проведения измерения, включая отбор, около 10 мин.

Предельно допустимая концентрация для суммы углеводородов $C_I - C_{10}$ - 300 мг/м^3 (в пересчете на углерод).

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Стальные колонки /2м x 3 мм и 2 м x 3 мм/.

Роторный испаритель.

Медицинские шприцы цельностеклянные, вместимостью I мл.

Микрошприцы, вместимостью 10 мкл.

[I] Методика рекомендована в сб. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе", вып. XIX.

Бутыль для приготовления калибровочной смеси, вместимостью 10 л.

Газовые пипетки ГОСТ 18954-78, вместимостью 0,2-0,5 л.

Реактивы, материалы

Метан, этан, пропан, бутан, изобутан химически или хроматографически чистые.[1]

Пентан и изопентан, хч, ТУ 6-09-3661-74.

Четыреххлористый углерод, хч, ГОСТ 20228-74.

Адсорбент - силохром С-120 /0,25-0,5 мм/.

Твердый носитель - целит 545 /0,1-0,3 мм/.

Жидкая фаза - полиэтиленгликоль 20М /ПЭГ 20 М/.

Газообразные аргон, водород, воздух в баллонах с редукторами.

Отбор пробы воздуха

Пробы воздуха отбирают в газовые пипетки, которые предварительно продувают 5-10-кратным объемом исследуемого воздуха. После отбора концы сосудов закрывают стеклянными заглушками с помощью резиновой трубки. Пробы хранят 1-2 дня.

Подготовка к измерению

В случае определения суммы углеводородов для приготовления насадки берут ПЭГ-20М в количестве 5% от массы твердого носителя, растворяют в хлороформе и полученным раствором заливают целит 545.

---

[1] Выпускаются Институтом химии при Горьковском университете им. Н.И.Лобачевского в виде набора углеводородов для хроматографии.

Растворитель отгоняют под вакуумом на водяной бане с использованием роторного испарителя, либо смесь переносят в фарфоровую чашку и испаряют растворитель на открытом воздухе при осторожном помешивании смеси. Сухой насадкой под давлением или под вакуумом заполняют колонку длиной I м и кондиционируют ее в токе газа-носителя /аргона/ при температуре 200°С в течение I2 ч.

В случае раздельного определения углеводородов колонку длиной 2 м заполняют одним силохромом и кондиционируют в тех же условиях.

Градуировочные смеси исследуемых веществ готовят в бутылях вместимостью I0 л, путем внесения определенных количеств исследуемых веществ. Зная плотность веществ и объем бутыли, рассчитывают концентрации веществ в воздухе. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Для этого в хроматограф вводят различные количества градуировочной смеси шприцем на I мл.

При суммарном определении углеводородов градуировочную смесь можно готовить из одного из компонентов. Для этой же цели можно использовать стандартные растворы пентана или изопентана в четыреххлористом углероде с содержанием от I00 до 500 мкг/мл. /Растворитель выходит из колонки после углеводородов/.

Градуировочные смеси хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки с силохромом	- 50°С
Температура колонки с целитом	- 40°С
Температура испарителя	- I50°С
Скорость потока газа-носителя /аргона/ через колонку с силохромом	- 30 мл/мин
Скорость потока газа-носителя через колонку с целитом	- I0 мл/мин
Скорость потока водорода	- 30 мл/мин

Скорость потока воздуха	- 300 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	- 600 мм/ч
Время удерживания на колонке с силохромом:	
метан	- I мин 6 с
этан	- I мин 30 с
пропан	- 2 мин I2 с
изобутан	- 4 мин
бутан	- 4 мин I8 с
изопентан	- 8 мин I2 с
пентан	- 8 мин 54 с
Время удерживания на колонке с целитом:	
суммарный пик углеводородов	- I мин

Для построения градуировочного графика проводят пять серий измерений градуировочных смесей. По средним данным строят градуировочный график зависимости площади пика от содержания вещества (мкг).

Проведение измерений

Исследуемую пробу в количестве I мл вводят в хроматограф через мембрану испарителя. Условия анализа те же, что и при измерении градуировочных смесей.

Измеряют площадь пика и по градуировочному графику находят содержание вещества в хроматографируемом объеме (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию вещества в воздухе (X) в мг/м^3 рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{y \cdot 1000}{V_{20}}$$

y - количество вещества, найденное в анализируемом объеме

пробы, мкг;

V_{20} - объем пробы воздуха, взятый для анализа, мл.

1000 - коэффициент пересчета.

Измерение концентрации окиси углерода газохроматографическим методом см. приложение I.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ФЕНОПЛАСТОВ

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФЕНОЛА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

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

Отбор проб проводится с концентрированием в четыреххлористый углерод.

Предел измерения фенола в хроматографируемом объеме (I мкл) – – 0,001 мкг.

Предел измерения фенола в воздухе – 0,12 мг/м^3 при отборе 7,5 л воздуха.

Диапазон измеряемых концентраций – от 0,12 до 1,2 мг/м^3.

Погрешность измерения – ± 10%.

Измерению не мешают бензол, толуол, ксилол, крезолы, спирты жирного ряда, альдегиды, ацетон, формальдегид. Время проведения измерения, включая отбор проб, примерно 30 мин.

Предельно допустимая концентрация фенола – 0,3 мг/м^3.

Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и стальной колонкой (3 м х 3 мм).

Аспирационное устройство.

Поглотительные сосуды Рыхтера или с пористой пластинкой.

Пробирки конические, емкостью 5 мл (цена деления 0,1 мл) с пришлифованными пробками.

---

1. НИИТЭХИМ, экспресс-информация, серия "Охрана окружающей среды и очистка промышленных выбросов", № 12. 1981.

Колбы мерные ГОСТ 1770-74, вместимостью 25,50 мл.
Термометр.
Электроплитка.
Генератор водорода ГГС-2.
Микрошприц, вместимостью 10 мкл.

Реактивы, материалы

Фенол, ГОСТ 6417-72, перегнанный при температуре 182°С.
Твердый носитель - хроматон N-AW (0,25 - 0,315 мм).
Жидкая фаза - полиметилфенилсилоксановое масло.
Четыреххлористый углерод, хч, ГОСТ 5827-71.
Хлористый натрий, хч, ГОСТ 4233-76.
Баллоны с газами (азот, воздух) с редукторами.

Отбор проб воздуха

7,5 л воздуха аспирируют со скоростью 0,5 л/мин через два последовательно соединенных поглотительных сосуда, содержащих по 5 мл четыреххлористого углерода при охлаждении (лед с хлористым натрием). Пробы анализируют в день отбора.

Подготовка к измерению

Стальную колонку (3 м х 3 мм) заполняют хроматоном N-AW (0,25 - 0,315 мм) с 15% полиметилфенилсилоксанового масла. Затем колонку кондиционируют в токе газа-носителя при 170°С в течение 10 часов.

Исходный стандартный раствор фенола готовят растворением точной навески фенола в 25 мл четыреххлористого углерода. Соответствующим разбавлением готовят стандартный раствор, содержащий

10 мкг в 1 мл четыреххлористого углерода.

Шкалу стандартов готовят согласно таблице 14.

Таблица 14

Шкала стандартов для измерения фенола

№ стандарта	Ст.р-р, мл	Четыреххлор. углерод, мл	Концентрация фенола, мкг/мл
0	-	5,0	0
1	0,5	4,5	1
2	1,0	4,0	2
3	2,0	3,0	4
4	4,0	1,0	8
5	5,0	0,0	10

Вводят в испаритель хроматографа 1 мкл каждого раствора и хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки - 140°С.

Температура испарителя - 200°С.

Скорость потока газа-носителя (азот) - 30 мл/мин.

Скорость потока водорода - 45 мл/мин.

Скорость потока воздуха - 375 мл/мин.

Скорость диаграммной ленты - 240 мм/час.

Время удерживания фенола - 9 мин.

Для построения градуировочного графика хроматографируют растворы пяти шкал стандартов. По средним данным строят график зависимости высот пика от концентрации фенола.

Проведение измерения

Отобранная проба из поглотительного сосуда переносится в кони-

ческую мерную пробирку и упаривается на водяной бане при температуре 70-75°С до объема I мл. После этого I мкл пробы вводится микрошприцем в испаритель хроматографа и хроматографируется в тех же условиях, что и шкала стандартов. Измеряют высоту полученного пика фенола и по градуировочному графику находят его концентрацию в пробе (мкг/мл).

Расчет концентрации

Концентрацию фенола в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{q}{V_{20}}$$

q - концентрация фенола, найденная по графику, мкг/мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

Определение основано на реакции взаимодействия фенола с диазотированным пара-нитроанилином в щелочной среде с образованием соединения, окрашенного в желто-зеленый цвет (при малых концентрациях) или красно-коричневый (при больших концентрациях).

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 500 нм.

Предел измерения фенола в анализируемом объеме раствора - 0,2 мкг.

Предел измерения фенола в воздухе - 0,03 мг/м^3 (при отборе 7,5 л).

Диапазон измеряемых концентраций составляет - от 0,03 до 1,5 мг/м^3.

Погрешность измерения - $\pm$ 8,5%.

Измерению мешают крезолы.

Время проведения измерения, включая отбор проб, - около 50 мин.

Предельно допустимая концентрация фенола - 0,3 мг/м^3.

Приборы, посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Аспирационное устройство.

Поглотительные сосуды Рихтера или с пористой пластинкой № I.

---

[1] Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. М., ЦРИА, "Морфлот", 1979, В.13.

Мерные колбы ГОСТ 1770-74, вместимостью 25,50 и 100 мл.
Конические колбы, ГОСТ 10394-72, вместимостью 50,100 мл.
Пипетки ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,2,5 и 10 мл.
Колориметрические пробирки высотой 150 мм и внутренним диаметром 15 мм с пришлифованными пробками.

Реактивы, растворы

Фенол, ГОСТ 6417-72, свежеперегнанный при температуре 182°С.
Пара-нитроанилин, ТУ 6-09-258-70.
Углекислый натрий, хч, ГОСТ 83-63, 0,8%-ный раствор.
Хлористоводородная кислота, хч, уд.веса 1,16, ГОСТ 3118-67.
Азотистокислый натрий, хч, ГОСТ 4197-74, 25%-ный раствор.

Отбор пробы воздуха

7,5 л воздуха аспирируют со скоростью 0,5 л/мин через поглотительный сосуд с 6 мл 0,8%-ного раствора углекислого натрия. Для определения 1/2 ПДК достаточно отобрать 1,5 л воздуха. Пробы анализируют в день отбора.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор готовят растворением точной навески фенола в 0,8%-ном растворе углекислого натрия в мерной колбе на 50 мл. Раствор применяют свежеприготовленным.

Стандартный раствор с содержанием 0,01 мг/мл фенола готовят разбавлением исходного стандартного раствора 0,8%-ным раствором углекислого натрия. Раствор применяют свежеприготовленным.

Для приготовления раствора диазотированного п-нитроанилина

(ДПНА) в 10 мл дистиллированной воды в мерной колбе на 50 мл растворяют 0,01 г *п* -нитроанилина, добавляют 2,5 мл хлористоводородной кислоты и охлаждают водой со льдом в течение 10 мин. Затем добавляют 2,5 мл раствора азотистокислого натрия и через несколько минут объем раствора доводят до метки водой. Раствор устойчив не более 5 суток при температуре 0 - +4°С.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл.15). С этой целью в колориметрические пробирки вводят от 0,02 до 1 мл раствора фенола и доводят объем до 5 мл 0,8%-ным раствором углекислого натрия и выдерживают пробы в ледяной воде в течение 5 мин, затем добавляют во все пробирки по 0,4мл раствора диазотированного *п* -нитроанилина и через 10 мин. измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре (светофильтр № 5) или спектрофотометре при длине волны 500 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к "холостой" пробе. Последнюю

Таблица 15

№ стандарта	Ст.р-р. мл	Углекисл. натрий, мл	Р-р ДПНА, мл	Содержание фенола, мкг
1	0,00	5,00		0,0
2	0,02	4,98		0,2
3	0,06	4,94		0,6
4	0,10	4,90		1,0
5	0,20	4,80	по 0,4	2,0
6	0,40	4,60		4,0
7	0,60	4,40		6,0
8	0,80	4,20		8,0
9	1,00	4,00		10,0

готовят одновременно со шкалой стандартов. Измеряют оптические плотности растворов пяти шкал стандартов и по средним данным строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания фенола (мкг).

Проведение измерения

Исследуемую пробу в количестве 5 мл переносят в колориметрическую пробирку и проводят анализ как описано при приготовлении шкалы стандартов. Одновременно в этих же условиях готовят "холостую" пробу, по отношению к которой измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. По градуировочному графику находят содержание фенола в пробе (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию фенола (X) мг/м^3 в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\mathcal{Y} \cdot V}{V_1 \cdot V_0}$$

$\mathcal{Y}$ – количество вещества в анализируемом объеме раствора, мкг;

V – общий объем пробы, мл;

V_1 – объем пробы, взятый для измерений, мл;

V_0 – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕНОЛА И АНИЛИНА МЕТОДОМ УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ[1]

Вводная часть

Определение основано на поглощении фенола и анилина в УФ-области спектра и способности щелочных растворов фенола к батохромному смещению максимума поглощения при 235 нм в сторону больших длин волн.

Предел измерения фенола в анализируемом объеме раствора – 1 мкг/мл, анилина – 0,5 мкг/мл.

Предел измерения фенола в воздухе – 0,16 мг/м^3, анилина – 0,08 мг/м^3 (при отборе 30 л).

Диапазон измеряемых концентраций фенола – от 0,16 до 1,6 мг/м^3, анилина – от 0,08 до 1,6 мг/м^3.

Погрешность измерения – ± 10%.

Измерению фенола и анилина не мешают: формальдегид, аммиак, толуол, метанол, бутанол, ацетон, бензол, метиланъ.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 25 мин.

Предельно допустимая концентрация фенола – 0,3 мг/м^3, анилина – 0,1 мг/м^3.

Приборы, посуда

Спектрофотометр (УФ-область спектра).

Кварцевые кюветы с толщиной слоя 10 мм.

Аспирационное устройство.

Поглотительные сосуды Рыхтера.

---

[1] Журнал аналитической химии, 1981, т.XXXVI, в.9, 1808-1811.

Мерные колбы ГОСТ 1770-74, вместимостью 25, 50 мл.

Пипетки ГОСТ 20292-74, вместимостью 1, 2, 5 мл.

Колориметрические пробирки высотой 150 мм и внутренним диаметром 15 мм с пришлифованными пробками.

Реактивы, материалы, растворы

Фенол, ГОСТ 6417-72, свежеперегнанный при температуре 182°С.

Анилин, ГОСТ 5819-70, свежеперегнанный при температуре 184°С.

Углекислый натрий, хч, ГОСТ 83-63, 0,8%-ный раствор.

Хлористоводородная кислота, хч, ГОСТ 3118-67, уд.в. 1,19; 0,5 и 2 н растворы.

Этиловый спирт, ректификат, 20%-ный раствор.

Отбор пробы воздуха

30 л воздуха аспирируют со скоростью 2 л/мин через два последовательно соединенных поглотительных сосуда, содержащих по 5 мл 0,8%-ного раствора углекислого натрия. Пробы анализируют в день отбора.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор фенола готовят растворением точной навески его в 0,8%-ном растворе углекислого натрия в мерной колбе 25 мл. Раствор устойчив в течение дня.

Стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл фенола готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора 0,8%-ным раствором углекислого натрия. Раствор устойчив в течение дня.

Исходный стандартный раствор анилина готовят растворением точной навески анилина в 20%-ном этиловом спирте в мерной колбе на 25 мл. Раствор устойчив в течение месяца. Стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл анилина готовят соответствующим разбавлением дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение дня.

Для построения градуировочных графиков готовят не менее 5 шкал стандартов фенола и анилина (табл.16). С этой целью в колориметрические пробирки вводят от 0,1 до 1 мл фенола или анилина, доводят объем до 5 мл в случае фенола - 0,8%-ным раствором углекислого натрия, в случае анилина - дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при 235 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению, в случае фенола, к 0,8%-ному раствору углекислого натрия, а в случае анилина - к дистиллированной воде.

Измеряют оптические плотности растворов пяти шкал стандартов фенола и анилина и по средним данным строят график зависимости оптической плотности растворов от концентраций фенола и анилина (мкг/мл).

Проведение измерения

Исследуемую пробу из поглотительного сосуда переносят в кварцевую кювету спектрофотометра и измеряют оптическую плотность ($Д_1$) раствора, содержащего фенол и анилин при длине волны 235 нм относительно 0,8%-ного раствора углекислого натрия. Затем проводят нейтрализацию раствора, в зависимости от взятой аликвоты, следующим образом: к 2,5 мл анализируемого раствора добавляют 0,5 мл 0,5н хлористоводородной кислоты и 2 мл дистиллированной воды или к 5 мл анализируемого раствора добавляют 0,2 мл 2 н раствора хлористоводородной кислоты. Измеряют оптическую плотность ($Д_2$) нейтрали-

Таблица I6

Шкала стандартов для измерения фенола и анилина

№ стандарта	Шкала на фенол		Шкала на анилин		Концентрация вещ-ва, мкг/мл	
	Ст. р-р, мл	Углекислый натрий мл	Ст. р-р, мл	Дист.вода, мл	фенола	анилина
I	0,0	5,0	0,0	5,0	0,0	0,0
2	0,I	4,9	0,05	4,95	I,0	0,5
3	0,2	4,8	0,I	4,9	2,0	I,0
4	0,3	4,7	0,2	4,8	3,0	2,0
5	0,4	4,6	0,3	4,7	4,0	3,0
6	0,5	4,5	0,4	4,8	5,0	4,0
7	0,6	4,4	0,5	4,5	6,0	5,0
8	0,7	4,3	0,6	4,4	7,0	6,0
9	0,8	4,2	0,7	4,3	8,0	7,0
I0	0,9	4,I	0,8	4,2	9,0	8,0
II	I,0	4,0	I,0	4,0	I0,0	I0,0

ного раствора анилина в кювете с толщиной слоя 10 мм относительно холостого опыта. Оптическую плотность раствора фенола ($Д_3$) рассчитывают по формулам $Д_3=Д_1-2Д_2$ и $Д_3=Д_1-Д_2$, в случае аликвоты 2,5 и 5 мл соответственно. Зная оптическую плотность растворов анилина ($Д_2$) и фенола ($Д_3$), определяют их концентрации в 1 мл анализируемого раствора по предварительно построенным калибровочным графикам.

Расчет концентрации

Концентрацию фенола и анилина (X) в мг/м^3 в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\gamma \cdot V}{V_{20}}$$

γ - концентрация вещества в анализируемом объеме раствора, мкг/мл;

V - общий объем пробы, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИЛИНА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[I]

Вводная часть

Определение основано на поглощении паров анилина пленкой серной кислоты, нанесенной на сорбент, элюировании анилина спиртом и последующем фотометрическом определении индофенола, образующегося в щелочной среде при окислении анилина хлорамином в присутствии фенола.

Измерение оптической плотности растворов проводят на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 630 нм.

Предел измерения анилина в анализируемом объеме раствора - 0,5 мкг.

Предел измерения анилина в воздухе - 0,05 мг/м^3 при отборе 10 л.

Диапазон измеряемых концентраций - от 0,05 до 1 мг/м^3.

Погрешность измерения - ± 10%.

Измерению мешают другие первичные ароматические амины и аммиак.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 50 мин.

Предельно допустимая концентрация - 0,1 мг/м^3.

Приборы, посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Аспирационное устройство.

Сорбционные трубки из стекла "Пирекс" диаметром 10 мм и длиной 150 мм, в которых между двумя перфорированными перегород-

---

I Методы определения вредных веществ в воздухе, основанные на применении пленочных сорбентов. Методические рекомендации. Л., 1980.

ками помещено 2 мл стеклянной крошки размером 1-2 мм.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25,50 мл.

Мерные цилиндры, ГОСТ 1770-74, вместимостью 100 и 1000 мл.

Пипетки, ГОСТ 1770-74, вместимостью 1,2,5 и 10 мл.

Колориметрические пробирки, высотой 150 мм и внутренним диаметром 15 мм с притертыми пробками.

Реактивы, растворы

Анилин, чда, ГОСТ 5819-70.

Серная кислота, хч, ГОСТ 4204-66, 0,1 н раствор.

Этиловый спирт, ректификат 40% и 5%-ные растворы.

Сернокислый натрий, чда, ГОСТ 4215-66, 0,1 н раствор.

Гидроксид натрия, хч, ГОСТ 4328-66, 6%-ный раствор.

Фенол, ч. ГОСТ 6417-72, 60%-ный раствор (готовят из свежеперегнанного бесцветного реактива).

Хлорамин Б, ч, ТУ 6-09-3021-73, 6%-ный раствор готовят при нагревании до 40-50°С.

Отбор пробы воздуха

10 л воздуха аспирируют со скоростью 5 л/мин через систему из двух сорбционных трубок, расположенных вертикально входным отверстием вниз. Подготовку трубок см.ниже. Срок хранения отобранных проб - 7 суток.

Подготовка к измерению

Исходный стандартный раствор анилина готовят растворением точной навески анилина в 40%-ном растворе этилового спирта в мер-

ной колбе 25 мл.

Стандартный раствор № I с содержанием 1000 мкг/мл анилина готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора 5%-ным раствором этилового спирта. Раствор устойчив в течение 3-5 суток.

Стандартный раствор № 2 с содержанием 10 мкг/мл анилина готовят разбавлением в 100 раз стандартного раствора № I 5%-ным раствором этилового спирта. Раствор используют свежеприготовленный.

Подготовка сорбционных трубок к отбору проб воздуха.

Трубки промывают с помощью водоструйного насоса или резиновой груши растворами обычных моющих средств, затем водопроводной и дистиллированной водой и сушат при температуре 120-150°С.

Слой стекла в трубке, поставленной входным отверстием вверх, смачивают 0,2 мл 0,1 н раствора серной кислоты. С помощью груши, надетой на входной конец трубки, равномерно распределяют поглотительный раствор на поверхности стеклянной крошки.

Для отбора проб используют систему из 2-х трубок. Для этого выходное отверстие первой соединяют встык с входным отверстием второй трубки с помощью отрезка резинового шланга.

Для построения градуировочного графика готовят не менее 5 шкал стандартов (табл.17). С этой целью в колориметрические пробирки вводят по 0,2 мл 0,1 н раствора серной кислоты, стандартный раствор анилина № 2 от 0,05 до 1 мл и доводят объем до 3 мл 5%-ным раствором этилового спирта. Затем добавляют по 0,5 мл раствора хлорамина. Точно через 5 мин. вносят по 0,1 мл раствора тиосульфата натрия, по 0,1 мл раствора гидроксида натрия и по 0,4 мл раствора фенола. Содержимое пробирок перемешивают и через 30 мин. измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре (светофильтр № 9) или спектрофотометре при длине волны 630 нм в

кювете с толщиной слоя 10 мм по отношению к "холостой" пробе. Последнюю готовят одновременно со шкалой стандартов.

Измеряют оптические плотности растворов пяти шкал стандартов и по средним данным строят график зависимости оптической плотности растворов от содержания анилина (мкг).

Таблица 17

Шкала стандартов для измерения анилина

Стандарта	Сер. к-та, мл	Ст.р-р № 2, мл	Этил. спирт, 5% мл	Хлорамин, мл	Тиосульфат, мл	Гидроксид натрия, мл	Фенол мл	Сод-е анилина, мкг
		0	2,8					0
по	по	0,05	2,75	по 0,5	по	по	по	0,5
0	0,2	0,1	2,7		0,1	0,1	0,4	1
		0,2	2,8					2,0
		0,4	2,4					4,0
		0,6	2,2					6,0
		0,8	2,0					8,0
		1,0	1,8					10

Проведение измерения

Сорбционные трубки анализируют отдельно. Для этого помещают в пробирки и элюируют исследуемое вещество 3 мл 5%-ного раствора этилового спирта. С помощью груши, надетой на трубку, осторожно перемешивают содержимое пробирки, засасывая раствор в трубку и вытесняя обратно в пробирку. Трубку оставляют в элюате на 10-15 минут. Затем исследуемый раствор тщательно вытесняют из трубки

и добавляют к нему 0,5 мл раствора хлорамина. Проводят анализ, как описано при приготовлении шкалы стандартов. Одновременно в тех же условиях готовят "холостую" пробу, по отношению к которой измеряют оптическую плотность исследуемого раствора.

По градуировочному графику находят содержание анилина в пробе (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию анилина (X) в мг/м^3 в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a}{V_{20}}$$

a - количество анилина, найденное в пробе по результатам анализа обеих трубок, мкг;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАНОЛА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1,2]

Вводная часть

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

Отбор проб проводится с концентрированием в воду или на активированный уголь.

Предел измерения метанола в хроматографируемом объеме (10 мкл) пробы - 0,01 мкг.

Предел измерения метанола в воздухе - 0,2 мг/м^3 (при отборе 4,5 л воздуха на уголь) и 1,0 мг/м^3 (при отборе 4,5 л воздуха в воду).

Диапазон измеряемых концентраций - от 0,2 до 2 мг/м^3 (при отборе на уголь) и от 1 до 10 мг/м^3 (при отборе в воду).

Погрешность измерения - $\pm$ 10-15%.

Измерению не мешают формальдегид, предельные и ароматические углеводороды, спирты жирного ряда, фенол.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 20-25 мин.

Предельно допустимая концентрация метанола - 5 мг/м^3.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с детектором ионизационно-пламенным.

Колонка стальная (3 м х 3 мм).

Аспирационное устройство.

Поглотительные сосуды Рыхтера или Зайцева.

---

[1] Сб. научных работ ин-тов Охраны труда ВЦСПС, 1983 г.

[2] Методика рекомендована в сб. "Методические указания на определение вредных веществ в воздухе", вып. XIX.

Конические пробирки мерные, вместимостью 5 мл с пришлифованными пробками.

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 25,50 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 1,5 мл.

Микрошприц, вместимостью 10 мкл.

Пробоотборная трубка из стекла (8 см х 4 мм).

Набор сит "Физприбор".

Реактивы, материалы

Метанол, ГОСТ 6995-67.

Полисорб-1, ТУ 10П-392-69.

Ацетон, ГОСТ 2603-63.

Активированный уголь БАУ, (0,5 - 0;25 мм).

Стекловолокно.

Отбор пробы воздуха

4,5 л воздуха аспирируют со скоростью 0,3 л/мин через два поглотительных сосуда с 5 мл дистиллированной воды или концентрационную трубку с активированным углем БАУ.

Для определения 1/2 ПДК достаточно отобрать 2 л воздуха при отборе в воду и 0,6 л воздуха при отборе на уголь. Пробы, отобранные на уголь, можно хранить в течение месяца при температуре 0°С. Пробы, отобранные в воду, анализируются в день отбора.

Подготовка к измерению

Стальную колонку заполняют полисорбом - 1 под вакуумом и кондиционируют в токе газа - носителя при 150°С в течение 14 часов.

Обработка угля БАУ. Уголь отсеивают, собирают фракцию 0,5-0,25 мм, промывают ацетоном и дистиллированной водой, высушивают вначале на воздухе, затем при температуре 200°С. Далее уголь продувают в токе азота в течение 2 ч. при температуре 200°С. Этим углем (100 мг) заполняют пробоотборные трубки.

Исходный стандартный раствор метанола готовят растворением точной навески метанола в дистиллированной воде. Соответствующим разбавлением готовят стандартный раствор метанола, содержащий 10 мкг/мл.

Шкалу стандартов для измерения метанола готовят согласно табл.18.

Таблица 18

Шкала стандартов для измерения метанола

№ стандарта	Ст. р-р, мл	Дист. вода, мл	Концентрация метанола, мкг/мл
0	-	5	0
1	0,5	4,5	1
2	1,0	4,0	2
3	2,0	3,0	4
4	4,0	1,0	8
5	5,0	0	10

Для анализа берут по 10 мкл раствора и хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки - 100°С

Температура испарителя - 175°С

Скорость потока газа-носителя (азот) - 20 мл/мин

Скорость потока водорода	- 45 мл/мин
Скорость потока воздуха	- 375 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	- 240 мм/час
Время удерживания	- 4 мин.

Для построения градуировочного графика хроматографируют растворы пяти шкал стандартов. По средним данным строят график зависимости высоты пика от концентрации метанола (мкг/мл).

Проведение измерения

Уголь переносят в коническую пробирку с I мл дистиллированной воды и оставляют для экстракции метанола. Экстракцию проводят не более I мин. В случае отбора проб в поглотительные сосуды содержимое их переносят в отдельные колориметрические пробирки. Для анализа отбирают 10 мкл пробы шприцем и вводят в испаритель хроматографа. Хроматографируют в тех же условиях, что и шкалу стандартов. Измеряют высоту полученного пика метанола и по градуировочному графику находят его концентрацию в пробе (мкг/мл).

Расчет концентрации

Концентрацию метанола в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{\varphi \cdot V}{V_{20}}$$

φ - концентрация метанола, найденная по графику, мкг/мл;

V - общий объем пробы, мл;

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

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТИЛАЛЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ[1]

Вводная часть

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

Отбор проб проводится без концентрирования.

Предел измерения метилаля в хроматографируемом объеме пробы (1 мл) - 0,005 мкг.

Предел измерения метилаля в воздухе - 5 мг/м^3.

Погрешность измерения - ± 10%.

Диапазон измеряемых концентраций метилаля - от 5 до 40 мг/м^3.

Измерению не мешают метанол, формальдегид. Мешает ацетон.

Время проведения измерения, включая отбор проб, около 5 мин.

Предельно допустимая концентрация метилаля - 10 мг/м^3.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка стальная (1 м х 4 мм).

Аспирационное устройство.

Ветеринарные шприцы, цельностеклянные, вместимостью 100 мл.

Медицинские шприцы, цельностеклянные, вместимостью 5 мл.

Газовые пипетки, ГОСТ 18954-78, вместимостью 1000 мл.

Реактивы, материалы

Метилаль, чда, ТУ 6-09-4027-75.

---

[1] Методика рекомендована в сб. "Методические указания по определению вредных веществ в воздухе", в.20.

Твердый носитель – полисорб-I, ТУ-ЮП-392-69, (фр.0,25-0,5мм).
Газообразные азот, водород и воздух в баллонах с редукторами.

Отбор проб воздуха

Пробы воздуха отбирают в ветеринарные шприцы или газовые пипетки, которые предварительно продувают 5-10-кратным объемом исследуемого воздуха. Пробы хранят не более I дня.

Подготовка к измерению

Стальную колонку (I м х 4 мм) заполняют полисорбом – I (0,25-0,5 мм) и кондиционируют в токе азота в течение 18 час при 220°С.

Градуировочные смеси с известной концентрацией метилаля готовят в предварительно вакуумированных газовых пипетках путем внесения в них микрошприцем рассчитанного количества вещества.

Для приготовления шкалы стандартов отбирают объемы воздуха, соответствующие 0,005; 0,01; 0,02; 0,04 мкг метилаля и хроматографируют при следующих условиях:

Температура колонки	– 130°С
Температура испарителя	– 150°С
Скорость потока газа-носителя	– 45 мл/мин
Скорость потока водорода	– 45 мл/мин
Скорость потока воздуха	– 450 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	– 240 мм/час
Время удерживания	– 2 мин 25 с.

Для построения градуировочного графика проводят пять серий измерений градуировочных смесей. По средним данным строят график зависимости высоты пика от количества метилаля (мкг).

Проведение измерения

Пробу исследуемого воздуха объемом I мл вводят в испаритель хроматографа и проводят анализ в тех же условиях, что и при измерении градуировочных смесей. Измеряют высоту пика и по градуировочному графику находят количество метилаля в хроматографируемом объеме пробы (мкг).

Расчет концентрации

Концентрацию метилаля в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{\mathcal{Y} \cdot 1000}{V_{20}}$$

$\mathcal{Y}$ - количество метилаля, найденное по графику, мкг;

V_{20} - объем пробы воздуха, взятой для анализа, мл;

1000 - коэффициент пересчета.

Измерение концентраций формальдегида см. приложение I, бензола - приложение - 2.

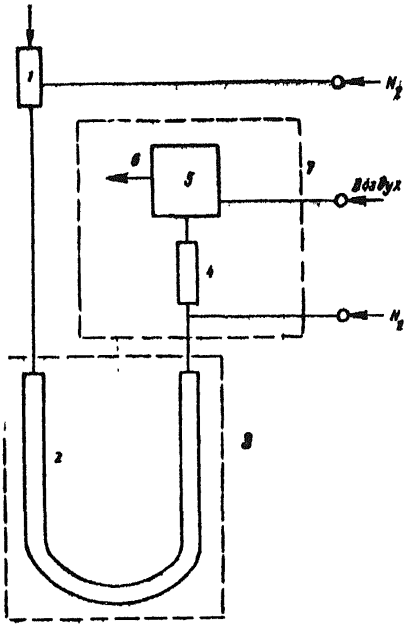

Рис. 1. Схема газовых линий газохроматографической системы:
1 — блок ввода пробы; *2* — хроматографическая колонка; *3* — термостат колонки; *4* — метанатор; *5* — пламенно-ионизационный детектор; *6* — выход детектора; *7* — термостат детектора

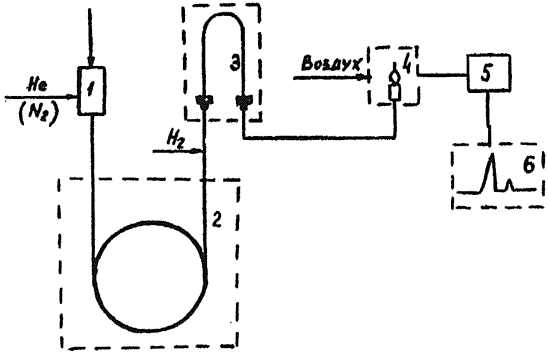

Рис.2. Принципиальная схема газохроматографической системы:

I - кран-дозатор;
2 - хроматографическая колонка;
3 - метанатор;
4 - детектор;
5 - усилитель;
6 - потенциометр.

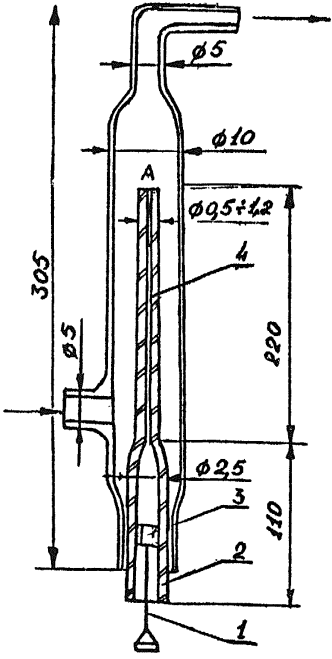

Рис.3. Установка для приготовления эталонных смесей с помощью диффузионного дозатора

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

I. Полиолефины. Производство и переработка 5
I.I. Полиэтилен 5
I.2. Полипропилен 8
I.3. Качественный состав летучих веществ, выделяющихся в воздух при переработке полиолефинов /полиэтилена, полипропилена/ 10
2. Полистирол. Производство и переработка 18
2.I. Качественный состав летучих веществ, выделяющихся в воздух при переработке полистиролов 15
3. Фенопласты. Производство и переработка 17
3.I. Качественный состав летучих веществ, выделяющихся в воздух при переработке фенопластов 22
4. Физико-химические и токсические свойства веществ, выделяющихся при переработке полимерных материалов 24
5. Правила техники безопасности при работе в лаборатории с вредными веществами 82
Приложение I. Методики измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны при переработке полиолефинов 85
Измерение концентраций этилена, пропилена и уксусного альдегида газохроматографическим методом 86
Измерение концентраций этилена фотометрическим методом . . 40
Измерение концентраций пропилена фотометрическим методом . . 45
Измерение концентраций окиси этилена фотометрическим методом 48
Измерение концентрации уксусного альдегида фотометрическим методом 52
Измерение концентраций уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной, валериановой и изовалериановой кислот газохроматографическим методом 56

Стр.

Измерение концентраций укусной кислоты фотометрическим методом 60

Измерение концентраций формальдегида газохроматографическим методом 64

Измерение концентраций формальдегида фотометрическим методом 69

Измерение концентраций окиси углерода газохроматографическим методом 74

Приложение 2. Методики измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны при переработке полистиролов . . 82

Измерение концентраций стирола, α -метилстирола, бензола, толуола, этилбензола, изо- и н-пропилбензола и бензальдегида газохроматографическим методом 83

Измерение концентраций бензола и толуола фотометрическим методом 89

Измерение концентраций стирола и бензальдегида методом УФ-спектрофотометрии 98

Измерение концентраций стирола методом бумажной хроматографии 106

Измерение концентраций дибутилфталата и диоктилфталата газохроматографическим методом 112

Измерение концентраций метана, этана, пропана, бутана, пентана, изобутана, изопентана и их суммы газохроматографическим методом 116

Измерение концентраций окиси углерода газохроматографическим методом 120

Приложение 3. Методики измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны при переработке фенопластов . . 121

Измерение концентраций фенола газохроматографическим методом 122

Измерение концентраций фенола фотометрическим методом 126

Стр.

Измерение концентраций фенола и анилина методом УФ-спектрофотометрии 130
Измерение концентраций анилина фотометрическим методом . . 135
Измерение концентраций метанола газохроматографическим методом. 140
Измерение концентраций метилаля газохроматографическим методом. 144
Измерение концентраций формальдегида 146
Измерение концентраций бензола 148
Приложение 4. Рисунки 147

от. 15.06.84 п. л. Зак. №550 Тир. 700
...лография Министерства здравоохранения СССР

gost.e-ecolog.ru