МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Выпуск XIX

Москва, 1984 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Москва, 1983 г.

Сборник методических указаний составлен методической секцией по промышленно-санитарной химии при проблемной комиссии "Научные основы гигиены труда и профессиональной патологии".

Настоящие методические указания распространяются на определение содержания вредных веществ в воздухе промышленных помещений при санитарном контроле.

Выпуск XIX

Редакционная коллегия: Кузьминых А.И., Македонская Р.Н., Овечкин В.Г.

Л-79263 от 28.10.83г. Зак. 1943 Тир. 1000

Типография Министерства Здравоохранения СССР.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР
_____ А.И.ЗАЙЧЕНКО
"08" сентября 1983 г.
№ 2015-83

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРЭНДИКОВОГО АНГИДРИДА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

$C_9Cl_6H_2O_3$ М = 370,81

Хлорэндиковый ангидрид (ХЭД-ангидрид) - I,4,5,6,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,I)-5-гептен-2,3-дикарбоновый ангидрид - кристаллическое вещество белого цвета с Т.плавления 238°С. Летучесть незначительна. ХЭД-ангидрид растворим в большинстве органических растворителей, гигроскопичен, полностью гидролизуется горячей водой с образованием хлорэндиковой кислоты. В воздухе рабочей зоны находится в виде аэрозоля, пыли.

I. Характеристика метода

Определение основано на превращении хлорэндикового ангидрида в хлорэндиковую кислоту и образовании соединения последней с азотнокислым серебром, окрашенного на тонком слое силикагеля в серо-черный цвет.

Отбор проб проводится с концентрированием на фильтр .

Предел измерения - 2 мкг в анализируемом объеме пробы.

Предел измерения в воздухе - 0,I мг/м^3(при отборе 20 л воздуха)

Диапазон измеряемых концентраций: от 0,I до I,0 мг/м^3.

Граница суммарной погрешности измерения не превышает ±25%.

Определению не мешают малеиновый ангидрид и гексахлорбутадиен.

Предельно допустимая концентрация хлорэндикового ангидрида в воздухе - I мг/м^3.

2.Реактивы, растворы и материалы

Кислота хлорэндиковая, хч.

Стандартный раствор хлорэндиковой кислоты с концентрацией I00 мкг/мл готовят растворением I0 мг вещества в диэтиловом эфире в мерной колбе на I00 мл. Раствор устойчив в течение года.

н-Гексан, ТУ 6-09-3375-73, хч.

Натрий сернокислый безводный, ГОСТ 4I66-76, чда.

Натрий хлористый, ГОСТ 4233-77, чда.

Кальций сернокислый, ГОСТ 4203-75, чда, прокаленный при I60^{0}С в течение 6 часов.

Эфир для наркоза, перегнанный.

Серебро азотнокислое, ГОСТ I277-75, чда.

Аммиак водный, ГОСТ 3760-79, чда, 25%-ный раствор.

Ацетон, ГОСТ 2603-79, хч.

Кислота уксусная ледяная, ГОСТ 6I-75, хч.

Хлороформ, ГОСТ 3I60-5I, хч.

Кислота соляная, ГОСТ 3II8-77, хч.

Подвижная фаза: н-гексан-диэтиловый эфир-уксусная кислота (50:50:2) по объему.

Проявляющий реактив: в мерную колбу на I00 мл помещают 0,5 г азотнокислого серебра, 5 мл дистиллированной воды, 7 мл аммиака и доводят до метки ацетоном.

Силикагель КСК, ГОСТ 3956-76, или №2, ТУ 6-09-2523-72.

Пластинки для тонкослойной хроматографии типа "Силуфол"(ЧССР), размерами I5xI6 см.

Фильтры АФА-ХА-20.

3.Приборы и посуда

Аспирационное устройство.

Фильтродержатели.

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Баня водяная, ТУ 46-22-603-75.

Холодильник стеклянный лабораторный, ХПТ, ГОСТ 9499-70.

Воронки делительные, емкостью 250 мл.

Насос вакуумный стеклянный водоструйный, ГОСТ 10696-75.

Камера хроматографическая, ГОСТ 10565-63.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74 , емкостью 100 мл.

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

Шприцы медицинские, емкостью 1 мл.

Пластинки стеклянные размером 9х12 см.

Сито капроновое, 100 меш.

Пульверизатор стеклянный.

Источник УФ света ВИО-1, ТУ 3-3-1304-75.

4.Проведение измерения

Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 1 л/мин аспирируют через фильтр АФА-ХА-20, укрепленный в фильтродержателе. Для определения 1/2 ПДК необходимо отобрать 4 л воздуха. Срок хранения проб - 3 суток.

Условия анализа

Приготовление хроматографических пластинок

10 г измельченного и просеянного через сито (100 меш) силикагеля и 1 г сернокислого кальция смешивают с 50 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. 5-7 г сорбционной массы равномерно наносят на одну пластинку, которую затем сушат при комнатной температуре в течение 12 часов, активируют в сушильном шкафу при 120°С в течение 1 часа и хранят в эксикаторе над слоем хлористого кальция.

Фильтр извлекают из держателя, переносят в стакан или фарфоровую чашку, заливают 10 мл смеси хлороформа и эфира (1:1) и оставляют на 10 мин, помешивая стеклянной палочкой. Растворитель сливают

в колбу на 150 мл,а фильтр еще раз промывают (10 мл) смесью растворителей. Затем растворители упаривают в токе воздуха досуха. В колбу приливают 20 мл дистиллированной воды, 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 0,5 часа. Затем после охлаждения холодильник смывают 10 мл эфира и смесь эфира и воды количественно переносят в делительную воронку. ХЭД-кислоту экстрагируют эфиром (5х40 мл). Эфирный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия (5-10 г) в течение 30 минут при периодическом встряхивании,отфильтровывают и упаривают растворитель на ротационном испарителе до объема 0,3-0,5 мл. Остаток количественно переносят на хроматографическую пластинку с помощью микропипетки или медицинского шприца на 1 мл. На эту же пластинку наносят 1, 5 и 10 мкг ХЭД-кислоты в виде стандартного раствора (0,01, 0,05 и 0,1 мл) и хроматографируют в системе растворителей н-гексан-диэтиловый эфир-уксусная кислота (50:50:2). Для хроматографирования используют насыщенную камеру. Для насыщения стенки камеры обкладывают фильтровальной бумагой, которая касается смеси растворителей и пропитывается. Через 2 часа быстро открывают крышку камеры и помещают пластинку для развития хроматограммы. После окончания процесса хроматографирования пластинку извлекают из хроматографической камеры и сушат на воздухе в вытяжном шкафу.

Для обнаружения ХЭД-кислоты пластинку обрабатывают проявляющим реактивом, сушат и облучают УФ светом в течение 10-15 минут. При наличии в пробе ХЭД-кислоты на пластинке проявляется перо-черное пятно на белом фоне с величиной R_f=0,32±0,01. Хроматограмма устойчива в течение 3-5 суток.

Оценку количества ХЭД-кислоты на хроматограмме проводят путем сравнения площади пятен стандарта с пятном пробы (определяют с использованием промасленной миллиметровой бумаги). Для количест-

венного определения ХЭД-кислоты на хроматограммах может быть использован денситометр либо спектрофотометр для хроматограмм фирмы "Оптон" (ФРГ). Для получения хроматограмм могут быть использованы также пластинки с тонким слоем силикагеля ЛС 5/40 μ или пластинки "Силуфол".

Содержание ХЭД-ангидрида в мг/м^3 воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{S_2 \cdot a}{S_1 \cdot V_{20}};$$

где: S_1- площадь пятна стандарта ХЭД-кислоты, мм^2;

S_2- площадь пятна ХЭД-кислоты в пробе, мм^2;

a - количество стандарта ХЭД-кислоты, мг;

V_{20}- объем воздуха, л, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле (см.приложение I)

Приложение I

Приведение объема воздуха к стандартным условиям проводят по следующей формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t(273 + 20)\cdot P}{(273 + t^\circ) \cdot 101{,}33};$$

где: V_t - объем воздуха, отобранный для анализа, л.

P - барометрическое давление, кПа (101,33 кПа=760 мм рт.

t° - температура воздуха в месте отбора пробы, °С

Для удобства расчета V_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов (приложение 2). Для приведения объема воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 2

К О Э Ф Ф И Ц И Е Н Т Ы

для приведения объема воздуха к стандартным условиям: температура +20°С и атмосферное давление 101,33 кПа

°С	Давление Р, кПа										
	97,33	97,86	98,40	98,93	99,46	100	100,53	101,06	101,33	101,86	102,40
-30	1.1582	1.1646	1.1709	1.1772	1.1836	1.1899	1.1963	1.2026	1.2058	1.2122	1.2185
-26	1.1393	1.1456	1.1519	1.1581	1.1644	1.1705	1.1768	1.1831	1.1862	1.1925	1.1986
-22	1.1212	1.1274	1.1336	1.1396	1.1458	1.1519	1.1581	1.1643	1.1673	1.1735	1.1795
-18	1.1036	1.1097	1.1158	1.1218	1.1278	1.1338	1.1399	1.1460	1.1490	1.1551	1.1611
-14	1.0866	1.0926	1.0986	1.1045	1.1105	1.1164	1.1224	1.1284	1.1313	1.1373	1.1432
-10	1.0701	1.0760	1.0819	1.0877	1.0936	1.0994	1.1053	1.1112	1.1141	1.1200	1.1258
-6	1.0540	1.0599	1.0657	1.0714	1.0772	1.0829	1.0887	1.0945	1.0974	1.1032	1.1089
-2	1.0385	1.0442	1.0499	1.0556	1.0613	1.0669	1.0726	1.0784	1.0812	1.0869	1.0925
0	1.0309	1.0366	1.0423	1.0477	1.0535	1.0591	1.0648	1.0705	1.0733	1.0789	1.0846
+2	1.0234	1.0291	1.0347	1.0402	1.0459	1.0514	1.0571	1.0627	1.0655	1.0712	1.0767
+6	1.0087	1.0143	1.0198	1.0253	1.0309	1.0363	1.0419	1.0475	1.0502	1.0557	1.0612
+10	0.9944	0.9999	1.0054	1.0108	1.0162	1.0216	1.0272	1.0326	1.0353	1.0407	1.0462
+14	0.9806	0.9860	0.9914	0.9967	1.0027	1.0074	1.0128	1.0183	1.0209	1.0263	1.0316
+18	0.9671	0.9725	0.9778	0.9830	0.9884	0.9936	0.9989	1.0043	1.0069	1.0122	1.0175
+20	0.9605	0.9658	0.9711	0.9763	0.9816	0.9868	0.9921	0.9974	1.0000	1.0053	1.0105
+22	0.9539	0.9592	0.9645	0.9696	0.9749	0.9800	0.9853	0,9906	0.9932	0.9985	1.0036
+24	0.9475	0.9527	0.9579	0.9631	0.9683	0.9735	0.9787	0.9839	0.9865	0.9917	0.9968
+26	0.9412	0.9464	0.9516	0.9566	0.9618	0.9669	0.9721	0.9773	0.9799	0.9851	0.9902
+28	0.9349	0.9401	0.9453	0.9503	0.9555	0.9605	0.9657	0.9708	0.9734	0.9785	0.9836
+30	0.9288	0.9339	0.9391	0.9440	0.9492	0.9542	0.9594	0.9645	0.9670	0.9723	0.9772
+34	0.9167	0.9218	0.9268	0.9318	0.9368	0.9418	0.9468	0.9519	0.9544	0.9595	0.9644
+38	0.9049	0.9099	0.9149	0.9198	0.9248	0.9297	0.9347	0.9397	0.9421	0.9471	0.9520

Приложение 3

Вещества, определяемые по ранее утвержденным и опубликованным Методическим Указаниям

№ пп	Наименование вещества	Опубликованные МУ
I.	Полиоксиамид	ТУ на метод определения пыли в воздухе промышленных предприятий. Выпуск IУ,1965 г., стр.165.
2.	Полибензоксазол	- " -
3.	Сополимер стирола и метилметакрилата (Инкар-27)	- " -
4.	Сополимер бутилакрилата, стирола, метилметакрилата, аллилметакрилата (Инкар-27а)	- " -
5.	Сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (А-I50М)	- " -
6.	Полиоксадиазол (ПОД-2)	- " -
7.	Сополимер винилхлорида и метилакрилата МА-20	- " -
8.	Летучие вещества, выделяющиеся при вулканизации шинной резины (по сумме аминов)	ТУ на метод определения фенил-β-нафтиламина. Выпуск УП, 1971 г. стр.60.

Приложение 4

Перечень
учреждений, представивших методические указания в данный сборник

Методические указания	Учреждение, представившее методическое указание
Фотометрическое определение адипиновой и себациновой кислот	Институт гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана
Фотометрическое определение бутилнитрита	Университет дружбы народов им.П.Лумумбы
Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса)	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Полярографическое определение вольфрама	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамина, триэтилентетрамина	Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Полярографическое определение диэтилтеллурида	ЦИУВ, кафедра промгигиены г.Москва
Фотометрическое определение ди(2-этилгексил)фенилфосфата и дифенил(2-этилгексил)фосфата	Институт гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана
Фотометрическое определение 3,4-диметоксифенилацетонитрила (гомонитрила)	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР. г.Москва
Фотометрическое определение 3,4-диметоксибензилхлорида	- " -
Фотометрическое определение 2,3-дибром-2-бутен-1,4-диола	Одесский медицинский институт
Фотометрическое определение 1,2-диметоксибензола (вератрола)	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г."осква
Газохроматографическое определение дибутилсебацината	Белорусский санитарно-гигиенический институт
Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебацината и диоктиладипината	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Газохроматографическое определение изопропилхлорекса	ГОСНИИ ХЛОРПРОЕКТ, г.Киев филиал
Газохроматографическое определение кетоэфира	Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний

1	2
Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды)	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Хроматографическое определение которана	Ташкентский медицинский институт
Фотометрическое определение канифоли	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение летучих жирных кислот	- " -
Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля	ВНИИЖГ, г.Москва
Полярографическое определение марганца и железа	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Полярографическое определение меди	- " -
Газохроматографическое определение метанола из бензометанольной смеси	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Фотометрическое определение метурина	Университет дружбы народов им.П.Лумумбы
Полярографическое определение молибдена	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Газохроматографическое определение метилового, этилового, изопропилового, н-пропилового, н-бутилового, втор-бутилового и изобутилового спиртов	- " -
Газохроматографическое определение 3-нитро-4-хлорбензотрифторида	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Газохроматографическое определение норборнена и норбарнадиена	- " -
Газохроматографическое определение окиси углерода	Казанское пуско-наладочное управление инженерно-производственного треста "Оргнефтехимзаводы"
Полярографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Спектрофотометрическое определение стиромаля	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца	- " -

I	2
Полярографическое определение титана	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Фотометрическое определение тиодифениламина	Донецкий НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилэтаноламина, диэтилэтаноламина, триэтаноламина)	- " -
Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины	Университет дружбы народов им.П.Лумумбы
Хроматографическое определение фенурона	- " -
Фотометрическое определение фенилметилмочевины	- " -
Фотометрическое определение хлористого натрия	Донецкий НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Хроматографическое определение хлорэндикового ангидрида	ВНИИ ГИНТОКС, г.Киев
Полярографическое определение хрома (УI и Ш)	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Фотометрическое определение цианистого водорода	Ленинградский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР г.Москва

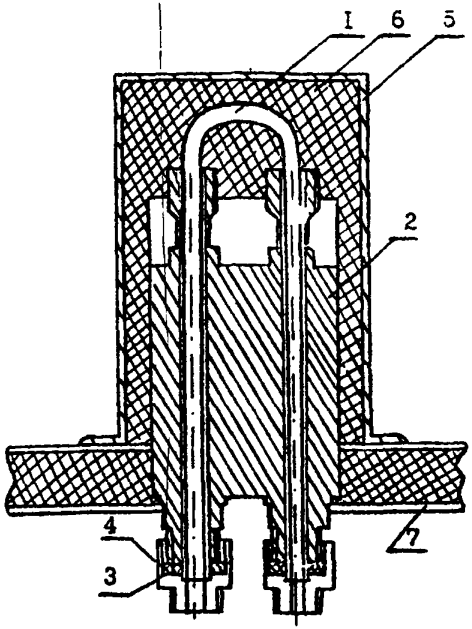


Рис.I. Общий вид установки реактора в испаритель.
I - реактор, 2 - испаритель, 3 - букса, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

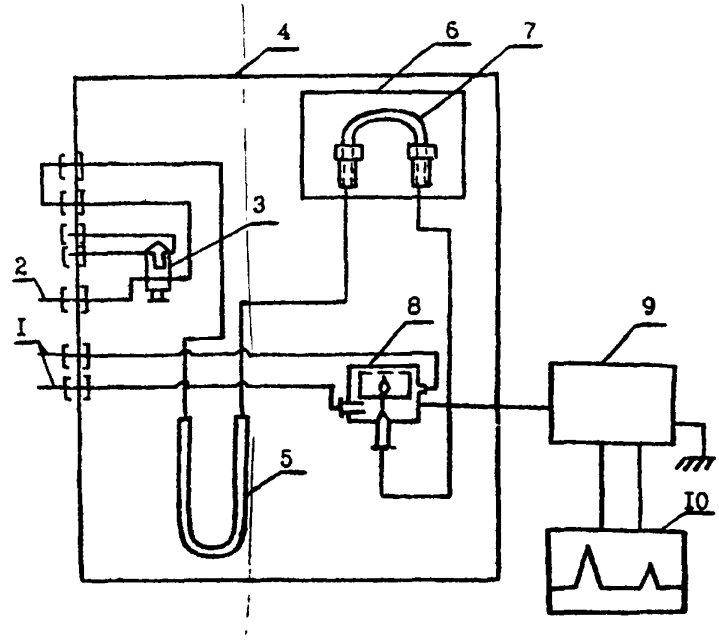


Рис.2. Схема подключения реактора.
I - подача воздуха, 2 - подача водорода, 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора, 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор, 8 - детектор, 9 - усилитель, I0 - потенциометр.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

	стр.
Фотометрическое определение адипиновой и себациновой кислот	3
Фотометрическое определение бутилнитрита	7
Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса)	I0
Полярографическое определение вольфрама	I3
Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамина, триэтилентетрамина	I7
Полярографическое определение диэтилтеллурида	2I
Фотометрическое определение ди(2-этилгексил)фенилфосфата и дифенил(2-этилгексил)фосфата	25
Фотометрическое определение 3,4-диметоксифенилацетонитрила (гомонитрила)	30
Фотометрическое определение 3,4-диметоксибензилхлорида	34
Фотометрическое определение 2,3-дибром-2-бутен-I,4-диола	37
Фотометрическое определение I,2-диметоксибензола (вератрола)	40
Газохроматографическое определение дибутилсебацината	43
Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебацината и диоктиладипината	47
Газохроматографическое определение изопропилхлорекса	52
Газохроматографическое определение кетоэфира	55
Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол,изобутанол,углеводороды)	60
Хроматографическое определение которана	65
Фотометрическое определение канифоли	69
Газохроматографическое определение летучих жирных кислот	72
Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля	76

стр.

Полярографическое определение марганца и железа..... 80

Полярографическое определение меди..... 86

Газохроматографическое определение метанола из бензо-метанольной смеси..... 90

Фотометрическое определение метурина..... 93

Полярографическое определение молибдена..... 97

Газохроматографическое определение метилового, этилового, изопропилового, н-пропилового, н-бутилового, втор-бутилового и изобутилового спиртов..... I02

Газохроматографическое определение 3-нитро-4-хлорбензотрифторида..... I06

Газохроматографическое определение норборнена и норборнадиена..... I09

Газохроматографическое определение окиси углерода..... II3

Полярографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии..... II7

Спектрофотометрическое определение стиромаля..... I22

Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца..... I25

Полярографическое определение титана..... I29

Фотометрическое определение тиодифениламина..... I34

Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилэтаноламина, диэтилэтаноламина, триэтаноламина)..... I37

Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины... I42

Хроматографическое определение фенурона..... I45

Фотометрическое определение фенилметилмочевины..... I50

Фотометрическое определение хлористого натрия..... I53

Хроматографическое определение хлорэндикового ангидрида. I56

Полярографическое определение хрома (УI и Ш)..... I6I

[illegible] определение цианистого водорода..... I67

Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида..... I7I

gost.e-ecolog.ru