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.ЗАИЧЕНКО
"06" сентября 1983 г.
№ 1962-83

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

CO M = 28,01

Окись углерода - бесцветный газ без запаха и раздражающих свойств. Плотность 0,967. Т.кип. -190°С, т.пл. -205°С. Вес 1 л газа при 0°С и 760 мм.рт.ст. 1,25 г. Малорастворим в воде, растворим в этиловом спирте, хлористом метилене, в соляной кислоте. Пределы воспламеняемости в смеси с воздухом 12,5-74% по объему.

I. Характеристика метода

Определение основано на использовании метода реакционной газовой хроматографии, который включает: отделение окиси углерода от сопутствующих компонентов на колонке с молекулярными ситами, конверсию окиси углерода до метана на никелевом катализаторе и детектирование последнего пламенно-ионизационным детектором.

Отбор проб проводится без концентрирования.

Предел измерения - 0,0002 мкг в анализируемом объеме пробы.

Предел измерения в воздухе - 0,1 мг/м^3 (при вводе 2 мл воздуха)

Диапазон измеряемых концентраций: от 0,1 до 300 мг/м^3.

Граница суммарной погрешности измерения не превышает ± 25%.

Метод специфичен для окиси углерода. Определению не мешают другие вещества, присутствующие в пробе.

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

2. Реактивы, растворы и материалы

Молекулярные сита марки СаА, ТУ 38401 231-78, фракция 0,25+0,5мм

Аскарит, ТУ 6-09-4128-75.

Проволока нихромовая марки Х20Н80, ГОСТ 12766-67, диаметром 0,15+0,25 мм.

Воздух газообразный, ГОСТ 17433-72, водород, ГОСТ 3022-70 в баллонах с редукторами.

Баллоны с аттестованными градуировочными смесями окиси углерода в воздухе с концентрациями от 10 до 40 мг/м^3 (выпускает Балашихинский кислородный завод по ТУ 6-21-31-78).

3. Приборы и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая стальная длиной 3м и диаметром 3 мм.

Реактор - И-образная трубка из нержавеющей стали длиной 0,35 м и диаметром 3 мм (рис.1).

Аспирационное устройство.

Пипетки газовые, емкостью 250 и 500 мл.

Поглотительный патрон длиной 0,2 м и диаметром 4 мм.

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

Посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9147-73.

Линейка измерительная, ГОСТ 427-75.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Секундомер, ГОСТ 5072-57.

Набор сит "Физприбор".

4. Проведение измерения

Условия отбора проб воздуха

Воздух отбирают в шприцы или газовые пипетки, через которые пропускают десятикратный объем анализируемого воздуха.

Условия анализа

Приготовление насадки для хроматографической колонки.

Для приготовления адсорбента молекулярные сита СаА измельчают

в фарфоровой ступке, отсеивают фракцию 0,25÷0,5 мм, прокаливают при 350°С и охлаждают в эксикаторе. Охлажденным адсорбентом механически заполняют колонку.

Для приготовления катализатора нихромовую проволоку нарезают кусочками длиной до 3 мм, прокаливают в муфельной печи при 1000°С в течение 2 часов, после чего засыпают в реактор, концы которого закрывают пробками из стекловаты. Реактор устанавливают в испаритель (рис.1), собирают газовую схему (рис.2), выставляют параметры согласно условиям анализа и проводят восстановление катализатора в течение 5–6 часов в токе газа-носителя-водорода. Срок службы катализатора при постоянной работе хроматографа не менее 4-х лет.

Ввод пробы в хроматограф осуществляют краном-дозатором через поглотительный патрон с аскаритом для улавливания кислых газов и паров воды. В случае отбора пробы в газовую пипетку, вытеснение ее в дозу осуществляют насыщенным раствором хлористого натрия.

Количественное определение проводят методом абсолютной градуировки при условии строгого соблюдения идентичности параметров градуировки и анализа.

Скорость потока газа-носителя (водорода)	40 мл/мин
Скорость потока воздуха	300 мл/мин
Температура термостата колонки	80°С
Температура реактора	325°С
Объем дозы	2 мл
Время удерживания окиси углерода	4 мин 12 с

Для нахождения градуировочного коэффициента хроматографируют 5 градуировочных смесей с различной концентрацией окиси углерода в воздухе. Градуировочную смесь не менее 5 раз подают в хроматографическую колонку и на полученных хроматограммах определяют значения высот пиков. Рассчитывают приведенные значения высот пиков $h_{пр}$ по формуле: $h_{пр} = \bar{h}_i \cdot M$, (I)

где: $\bar{h}_i$ – среднее значение высоты пика;

M - масштаб ослабления выходного сигнала.

По полученным данным определяют градуировочный коэффициент по формуле:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{5} X_i \cdot h_{np_i}}{\sum_{i=1}^{5} h_{np_i}^2}; \qquad (2)$$

где: X_i - концентрация окиси углерода в воздухе на входе.

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

$$X = a \cdot h_{пр}^{n} \qquad (3)$$

где: a - градуировочный коэффициент;

$h_{пр}$ - высота пика пробы(приведенная).

Примечание: I.* Концентрации аттестованных градуировочных смесей приведены к стандартным условиям, поэтому при рассчете концентраций окиси углерода в анализируемых пробах отпадает необходимость приведения значения объемов к стандартным условиям.

2. Для периодической проверки правильности выполнения измерений через определенное время на вход прибора подают градуировочную смесь одной определенной концентрации CO, измеряют высоту пика $h_т$ и сравнивают полученное значение с первоначальным $h_{гр}$, соответствующим концентрации на градуировочной характеристике хроматографа, и составляют соотношение:

$$A = \frac{(h_т - h_{гр})}{h_{гр}}; \qquad (4)$$

Если A не превышает I,8 $\delta_{гр}$ при доверительной вероятностч P=0,95, то хроматограф можно не переградуировывать. Относительная погрешность градуировки $\delta_{гр}$ для данной методики составляет 7%, при использовании градуировочных смесей с погрешностью аттестации $\leq 5\%$ отн.

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

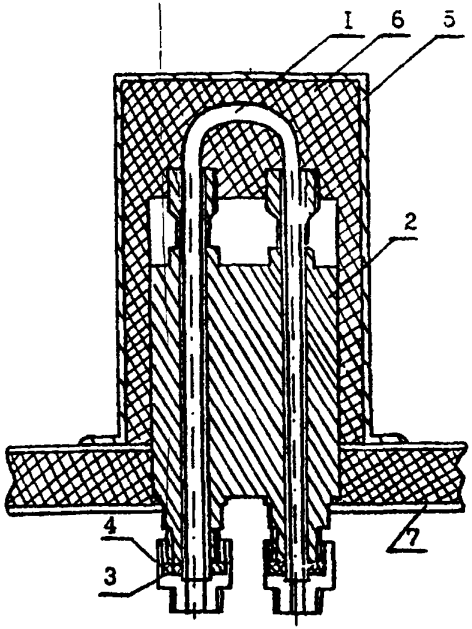

Рис.I. Общий вид установки реактора в испаритель.
I - реактор, 2 - испаритель, 3 - букса, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

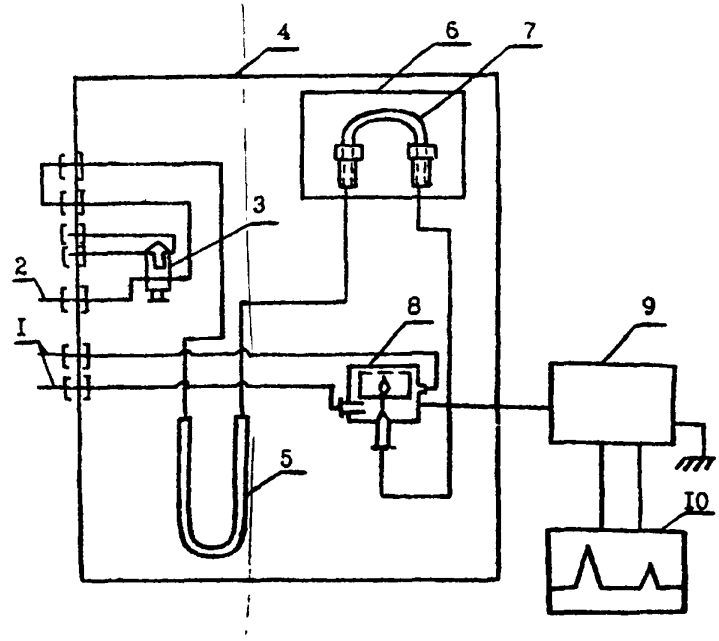

Рис.2. Схема подключения реактора.
I - подача воздуха, 2 - подача водорода, 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора, 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор, 8 - детектор, 9 - усилитель, I0 - потенциометр.

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