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
"__" _____ 1983 г.
№ 2992-83

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Mn — M = 54,93

Fe — M = 55,85

Марганец - серовато-белый металл. Плотность 7,4; т.пл.1250°С т.кип. 2150°С; растворяется в минеральных кислотах.

Железо - серовато-белый металл. Плотность 7,9; т.пл. 1539°С, т.кип. 2740°С; растворяется в минеральных кислотах.

I. Характеристика метода

Определение основано на восстановлении марганца и железа на ртутно-капельном катоде в переменнотоковом режиме на фоне, содержащем 0,5 М едкий натр и 2%-ный раствор триэтаноламина. Потенциалы восстановления пиков марганца и железа равны, соответственно, -0,5 и -1,0 В относительно насыщенного каломельного электрода сравнения.

Отбор проб проводится с концентрированием на фильтр .

Предел измерения: железа - 1,0 мкг, марганца - 2,0 мкг в анализируемом объеме пробы.

Пределы измерения в воздухе: для марганца - 0,025 мг/м^3(при отборе 400 л воздуха), для железа - 0,2 мг/м^3(при отборе 25 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций: для марганца от 0,025 до 6,25 мг/м^3, для железа от 1,0 до 40 мг/м^3.

Граница суммарной погрешности измерения не превышает ±25%.

Определению марганца не мешает присутствие хрома, железа, титана, никеля, кобальта, молибдена.

Определению железа не мешает марганец, медь, никель, свинец, кадмий, титан, кобальт. Определению железа мешает хром (VI).

Предельно допустимые концентрации в воздухе:
марганца окислов (в пересчете на MnO_2): аэрозоля дезинтеграции - 0,3 мг/м^3, аэрозоля конденсации - 0,05 мг/м^3;
железа окиси с примесью окислов марганца до 3% - 6 мг/м^3,
железа окиси с примесью фтористых или от 3 до 6% марганцевых соединений - 4 мг/м^3.

2.Реактивы, растворы и материалы

Марганец(II) сернокислый 5-водный, ГОСТ 435-77, чда.

Основной раствор марганца с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением 4,388 г марганца сернокислого в воде в мерной колбе емкостью 1 л. Раствор устойчив более года.

Стандартный раствор марганца с концентрацией 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением водой основного раствора. Применяют свежеприготовленным.

Железа окись, ГОСТ 4173-77, чда.

Основной раствор железа с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением 1,4296 г окиси железа в 100 мл концентрированной соляной кислоты при нагревании и доводят объем раствора водой до 1 л. Раствор устойчив более года.

Стандартный раствор железа с концентрацией 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением основного раствора водой. Применяют свежеприготовленным.

Натрий углекислый безводный, ГОСТ 83-79, хч.

Калий азотнокислый, ГОСТ 4217-77, хч.

Плавень: готовят растиранием в ступке двух весовых частей натрия углекислого и одной весовой части калия азотнокислого. Плавень хранят в склянке с притертой пробкой.

Кислота серная, ГОСТ 4204-77, уд.веса I,84 и I0%-ный раствор.

Кислота азотная, ГОСТ 4461-77, хч.,уд.веса I,40.

Кислота соляная, ГОСТ 3II8-77, хч, уд.веса I,I9.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328-77, хч, 5 М раствор.

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

Триэтаноламин, МРТУ 6-02-497-68, чда, I0%-ный водный раствор.

Индикаторная бумага универсальная.

Фильтры АФА-ХА-20.

Азот газообразный ГОСТ 9293-74

3.Приборы и посуда

Полярограф ППТ-I с ртутным капельным электродом с записью полярограмм в переменнотоковом режиме.

Аспирационное устройство.

Фильтродержатели.

Баня песчаная.

Печь муфельная.

Ступка фарфоровая.

Тигли фарфоровые с крышками.

Колбы мерные, ГОСТ I770-74 , емкостью 25, 50, I00, 500 и I000 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74 , емкостью I, 2, 5 и I0 мл.

Цилиндры мерные, ГОСТ I770-74 , емкостью I0 и I5 мл.

Воронки стеклянные, ГОСТ 8613-75, диаметром 56 мм.

4. Проведение измерения

Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью I0 л/мин аспирируют через фильтр АФА-ХА-20, укрепленный в фильтродержателе. Для определения I/2 ПДК марганца

(0,05 мг/м^3) необходимо отобрать 400 л воздуха, железа (4 мг/м^3) - 2 5 л воздуха.

Условия анализа

Фильтр с отобранной пробой переносят в фарфоровый тигель, добавляют по 0,2 мл серной и азотной концентрированных кислот и выпаривают на песчаной бане. Затем озоляют пробы в муфельной печи (закрыв тигли крышками) в течение I часа при постепенном повышении температуры до 500°С. Зольный остаток тщательно смешивают с ~0,2 г плавня, помещают в муфельную печь (~300°С), температуру которой постепенно повышают до 500°С и оставляют на 30 мин до полного сплавления смеси. Затем плав растворяют в I0%-ной серной кислоте при нагревании (дважды упаривая до влажных солей). Содержимое количественно переносят в мерную колбу, доводя объем пробы водой до 25 мл.

Для одновременного определения содержания марганца и железа из анализируемого раствора отбирают аликвотную часть объемом 0,5-5 мл, после нейтрализации аммиаком (по универсальной индикаторной бумаге) добавляют 2 мл I0%-ного раствора триэтаноламина, I мл 5 М раствора едкого натра и доводят водой до объема I0 мл. Подготовленный раствор заливают в электролизер, продувают инертным газом в течение 5-7 мин и полярографируют. Режим полярографирования переменнотоковый: поляризующее напряжение от -0,2 до -I,3 В; скорость развертки 4 мВ/с; амплитуда I2 мВ; период капания 3-4 с; диапазон тока (0,5 ÷ 40)хI00; скорость диаграммной ленты 720 мм/час. Высоты пиков измеряют для марганца при -0,5 В, для железа при -I,0 В.

Определение содержания металлов в анализируемой пробе проводят методом добавок или по предварительно построенным градуировочным графикам, для построения которых готовят шкалы стандартов согласно таблиц I0 и II . Стандарты шкал обрабатывают аналогично пробам.

Таблица I0

Шкала стандартов для определения марганца

Номер стандарта	I	2	3	4	5	6	7
Стандартный раствор марганца с конц. I0 мкг/мл, мл	0	0,2	0,5	I,5	3,0	4,0	5,0
Вода дистиллированная, мл	7,0	6,8	6,5	5,5	4,0	3,0	2,0
Содержание марганца, мкг	0	2	5	I5	30	40	50

Таблица II

Шкала стандартов для определения железа

Номер стандарта	I	2	3	4	5	6	7
Стандартный раствор железа с конц. I0 мкг/мл, мл	0	0,I	0,5	I,0	2,0	3,0	4,0
Вода дистиллированная, мл	7,0	6,9	6,5	6,0	5,0	4,0	3,0
Содержание железа, мкг	0	I	5	I0	20	30	40

При использовании метода добавок приготовленный к полярографированию раствор заливают в ячейку (объемом V_x), продувают инертным газом, записывают полярограмму (высота пика H_x), затем в ячейку добавляют небольшой объем ($V_{ст}$) стандартного раствора определяемого металла с известной концентрацией ($C_{ст}$) и после продувки инертным газом снова записывают полярограмму (суммарная высота пика H_ε). Стандартный раствор добавляют в таком количестве, чтобы высота пика увеличилась в I,5–2 раза при записи полярограммы на том же диапазоне тока прибора. Концентрацию (C_x) каждого металла в I мл полярографируемого раствора рассчитывают по формуле (I):

$$C_x = \frac{H_x \cdot C_{ст} \cdot V_{ст}}{(H_\varepsilon - H_x) \cdot V_x + H_\varepsilon \cdot V_{ст}} \qquad (I)$$

Концентрацию определяемого металла в мг/м^3 воздуха (X) вычисляют по формуле (2):

$$X = \frac{C_x \cdot V_1 \cdot V_3}{V_{20} \cdot V_2}; \qquad (2)$$

где: C_x - концентрация металла в полярографируемом растворе, мкг/мл;

V_1 - общий объем пробы, мл;

V_2 - аликвотная часть пробы, взятая для подготовки полярографируемого раствора, мл;

V_3 - объем раствора, подготовленный к полярографированию, мл;

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

Для пересчета концентрации железа на окись железа полученный результат умножают на коэффициент К=I,43. Для пересчета концентрации марганца на двуокись марганца полученный результат умножают на коэффициент К= I,58.

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

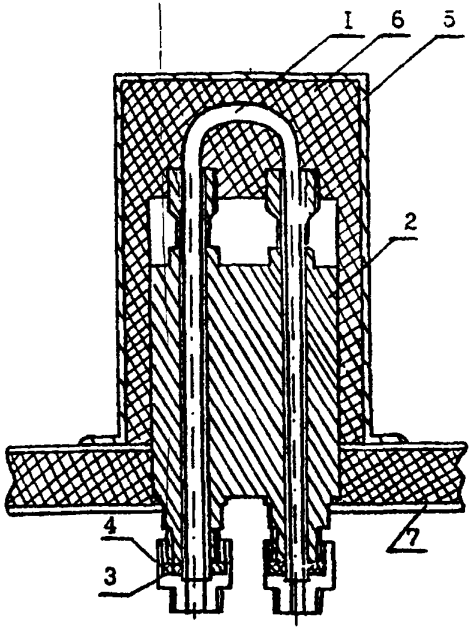

Рис.I. Общий вид установки реактора в испаритель.
I - реактор, 2 - испаритель, 3 - букса, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

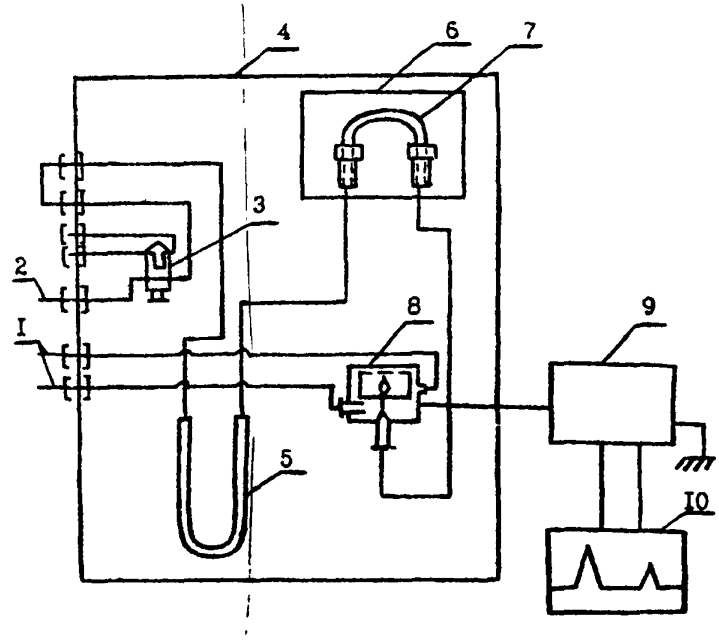

Рис.2. Схема подключения реактора.
I - подача воздуха, 2 - подача водорода, 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора, 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор, 8 - детектор, 9 - усилитель, I0 - потенциометр.

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