МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Выпуск XVI

Москва, 1980

gost.e-ecolog.ru

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

Москва, 1980 г.

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

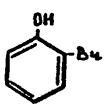
Выпуск XVI

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

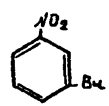
Редакционная коллегия: Тарасов В.В., Бабина М.Д., Набиев М.Н., Дьякова Г.А., Озечкин В.Г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного государственного
санитарного врача СССР
_____ А.И.ЗАИЧЕНКО
"23" декабря 1980 г.
№ 2218-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ О-БРОМФЕНОЛА, М-НИТРОБРОМБЕНЗОЛА В ВОЗДУХЕ



О-бромфенол - 3



М-нитробромбензол

Таблица 8

Физико-химические свойства

Соединения	М.м.	Р-ть в воде	Р-ть в орг. р-лях	Т.кип. °С	Т.пл. °С	Упругость пара (мг/л) 20°С	Агрегатное состояние в воздухе
О-бромфенол	173,0	Н	∞	195,0	-5,6	3,10	пары
М-нитробромбензол	202,0	Н	∞	257,0	52,5	0,25	пары

I. Общая часть

I. Определение основано на использовании газо-жидкостной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором. Отбор проб с концентрированием.

2. Предел обнаружения для обоих веществ – 0,0I мкг в анализируемом объеме.

3. Предел обнаружения каждого из веществ – 0,0I мг/м^3(расчетный)

4. Погрешность определения – О-бромфенола $\pm$ 3,9I%

М-нитробромбензола $\pm$ 4,26%

5. Диапазон измеряемых концентраций при определении О-бромфенола 0,0I – I5,0 мг/м^3,при определении М-нитробромбензола 0,0I – 20,0 мг/м^3.

6. Определению не мешают фенол и бензол.

7. Предельно допустимая концентрация О-бромфенола 0,3 мг/м^3, М-нитробромбензола 0,I мг/м^3.

II. Реактивы и аппаратура

8. Применяемые реактивы.

Для приготовления эталонных смесей применяются: О-бромфенол квалификации "чистый" МРТУ 6-09-I52I-64 при содержании вещества в пробе не менее 97%, М-нитробромбензол квалификации "чистый" с остатком после прокаливания 0,05%.

Ацетон, ч, ГОСТ 2603-7I.

Эфир этиловый, обезвоженный,для хроматографии.

Rysorb ,фракция 0,2-0,3 мм.

Диатомитовый кирпич марки ИНЗ-600, фракция 0,25-0,5 мм.

I,2,3-трис(бета-циан-этокси)пропан,ч.д.а., для хроматографии.

Полифенилметилсилоксановая жидкость(ПФМС-4), ч.д.а., для хроматографии.

Газ-носитель гелий высокой чистоты, водород, воздух в баллонах редукторами.

9. Применяемая посуда и приборы.

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка из нержавеющей стали, длиной I м, диаметром 4 мм.

Концентрационные трубки для отбора проб из стали, объемом I0 $см^3$, заполненные ИНЗ-600 с нанесенной фазой ПЭИС-4 в количестве 25% от веса носителя.

Сосуд Дьюара на 2.

Аспирационное устройство.

Пипетки газовые, ГОСТ I8954-73 емкостью 250-500 мл.

Набор сит "Физприбор"

Печь электрическая для термической десорбции проб.

Шприцы медицинские емкостью I,5,I0 и 20 мл.

Микрошприцы

Секундомер

Линейка и лупа измерительные.

Компрессор

Диффузионно-динамические дозаторы (ампульного и поршневого типов.).

Ш. Отбор проб воздуха

I0. Воздух отбирают в газовые пипетки емкостью 0,5 л способом многократного обмена, пропуская I0-кратный объем воздуха с помощью аспирационного устройства со скоростью 0,5 л/мин. Время отбора пробы I0 минут. Пипетки закрываются заглушками. Хранение проб в пипетках при температуре 20°С - I2 часов.

Воздух из газовой пипетки вытесняют насыщенным раствором поваренной соли со скоростью 0,05 л/мин, пропуская его через концент-

рационную трубку, заполненную диатомитовым кирпичем марки ИНЗ-600, с нанесенной на него ПЭМС-4 в количестве 25% от веса твердого носителя.

Для определения I/2 предельно допустимой концентрации О-бромфенола и М-нитробромбензола следует отобрать соответственно 200 и 250 мл воздуха. На время отбора проб концентрационную трубку охлаждать в сосуде Дьюара смесью поваренной соли и льда.

IУ. Описание определения

II. Для приготовления насадки колонки жидкую фазу I,2,3-трис (бета-циан-этокси)пропан в количестве I0% от веса твердого носителя (Рубсорб) растворяют в ацетоне, тщательно смешивают с носителем и остатки испарителя испаряют на песочной бане при температуре 80-I00°С. Насадку сушат в шкафу при температуре I20°С в течение 2 часов.

Приготовленным сорбентом заполняют колонку и кондиционируют при 200°С в течение I8 часов в токе газа-носителя.

Для приготовления сорбента концентрационных трубок диатомитовый кирпич марки ИНЗ-600 просеивают, выделяют фракцию 0,25-0,5 мм, отмывают от пыли дистиллированной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты, нейтрализуют ион хлора, высушивают в сушильном шкафу при I20°, прокаливают в муфельной печи в течение 3-х часов при температуре 900°С.

Полифенилметилсилоксановую жидкость в количестве 25% от веса твердого носителя растворяют в перегнанном обезвоженном этиловом эфире и заливают раствором сорбента. Осторожно перемешивают при комнатной температуре до удаления основного количества эфира. Остатки испарителя удаляются на песочной бане при температуре 80-I00°С. Насадкой заполняют концентрационные трубки, которые затем продувают гелием в течение 2х часов при температуре 200° С и закрывают заглушками.

Проба вводится в хроматографическую колонку после нагрева концентрационной трубки, присоединенной к крану-дозатору хроматографа, электропечи в течение 3 минут при температуре 180°С.

Условия анализа:

Колонка из нержавеющей стали	длина 1 м, диаметр 4 мм
Твердый носитель	Рызорб (фракция 0,2-0,3 мм)
Жидкая фаза	1,2,3-трис(бета-циан-этокси-пропан)
Температура колонки	180°С
Температура испарителя	205°С
Скорость потока газа-носителя гелия высокой чистоты	5,6 л/час
Скорость потока водорода	6,4 л/час
Скорость потока воздуха	22,5 л/час
Скорость диаграммной ленты	600 мм/час
Объем пробы	250 мл
Время удерживания О-бромфенола	2 мин 49 сек
Время удерживания М-нитробромбензола	4 мин 31 сек

Приготовление калибровочных смесей осуществляется двумя способами:

1/ Калибровка методом отдельных навесок

Исследуемые вещества (О-бромфенол в запаянной стеклянной ампуле, М-нитробромбензол в виде строго определенной навески) вносят в откалиброванные объемом 20 л бутыли. Стеклянные ампулы разбивают. Смесь тщательно перемешивают. Для получения стабильных результатов лучшего испарения вещества бутыли термостатируют при температуре + 140° в течение 1 часа. Создают концентрации веществ на уровне равных или ниже концентраций насыщения при 20°С.

Микроконцентрации соединений получают путем последовательного

внесения медицинским шприцом и разбавления определенного количества смеси в частично вакуумированных газовых пипетках. Кратность разбавления смеси учитывается. Калибровка прибора проводится через концентрационные трубки и при введении проб в испаритель прибора. Калибровочные графики строят по площадям пиков.

Концентрации веществ при калибровке составляют: 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 мг/м^3.

2/ Калибровка диффузионно-динамическим методом.

а/ для определения О-бромфенола стандартные смеси готовят с помощью диффузионно-динамического дозатора поршневого типа. Предварительно производится калибровка капилляров дозатора и расчет постоянной дозатора по формуле:

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

ρ – плотность вещества в г/см^3

S – сечение капилляра дозатора в см^2

t – время, в течение которого мениск жидкости перейдет из положения ℓ_0 в положение ℓ (в сек).

Во время калибровки капилляр термостатируется при температуре 20°С. Сечение капилляра (S) определяют, заполнив его определенной навеской ртути и измерив длину столбика ее в капилляре; сечение находят по формуле:

$$S = \frac{V}{L} = \frac{Q}{\rho \cdot L}, \text{ где}$$

Q – вес ртути в гр.

ρ – плотность ртути при температуре измерения (г/см^3)

L – длина столбика ртути (в см).

Откалиброванный капилляр, заполненный исследуемым веществом, помещают в стеклянный резервуар дозатора. Воздух в дозаторе подают

из баллона. Скорость подачи регулируют с помощью редуктора и определяют ее газовыми часами.

Изменяя скорость воздуха и уровень вещества в капилляре, получают стандартную смесь дозируемого вещества различной концентрации.

Расчет концентрации на выходе дозатора производится по формуле:

$$C = 10^9 \frac{A}{\ell \cdot V} \text{ (мг/м}^3\text{), где}$$

A - постоянная дозатора для данного вещества

V - скорость воздуха в см/сек

ℓ - расстояние от верхнего конца капилляра до мениска жидкости(см).

Для О-бромфенола при калибровке создают концентрации на выходе дозатора от 0,01 до 0,5 мг/м^3. Пробы воздуха на выходе диффузионно-динамического дозатора отбирают в газовые пипетки. Концентрирование производят по вышеописанному методу в концентрационных трубках. Измеряют площади полученных пиков и строят калибровочные графики зависимости площадей пиков от количества вещества.

б/ Калибровка прибора по М-нитробромбензолу проводится с помощью ампульного диффузионно-динамического дозатора. Расчет концентрации (С) для ампульного дозатора проводят по формуле:

$$C = 10^3 \frac{J}{V} \text{ (мг/м}^3\text{), где}$$

J - диффузионный поток (в мг/мин),

V - скорость воздуха (в л/мин),

Значение J находят по формуле: $J = \frac{\Delta Q}{t}$, где

ΔQ - изменение веса дозатора (в мг) за время t (в мин).

Концентрацию каждого компонента (Х) в мг/м^3 воздуха вычисляют по формуле:

$$X = \frac{gf}{V_{20}}, \text{ где}$$

Q – количество компонента, найденное по калибровочному графику, мкг.

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

Приложение I

Приведение объема воздуха к стандартным условиям проводят по следующей формуле:

$$V'_{20} = \frac{V_t \, (273 + 20) \cdot P}{(273 + t^\circ) \cdot 101{,}33}, \text{ где}$$

V'_t – объем воздуха, отобранный для анализа, л

P – барометрическое давление, кПа (101,33 кПа=760 мм рт.ст)

t° – температура воздуха в месте отбора пробы, $^\circ C$

Для удобства расчета V'_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов(приложение 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V'_t на соответствующий коэффициент.

К О Э Ф Ф И Ц 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	98,4	98,93	99,46	100	100,53	101,06	101,33	101,86	102,40
0	1,1582	1,1646	1,1709	1,1772	1,1836	1,1699	1,1963	1,2026	1,2058	1,2122	1,2185
6	1,1393	1,1456	1,1519	1,1581	1,1644	1,1705	1,1768	1,1831	1,1862	1,1925	1,1986
2	1,1212	1,1274	1,1336	1,1396	1,1458	1,1519	1,1581	1,1643	1,1673	1,1735	1,1795
8	1,1036	1,1097	1,1158	1,1218	1,1278	1,1338	1,1399	1,1460	1,1490	1,1551	1,1611
4	1,0866	1,0926	1,0986	1,1045	1,1105	1,1164	1,1224	1,1284	1,1313	1,1373	1,1432
0	1,0701	1,0760	1,0819	1,0877	1,0936	1,0994	1,1053	1,1112	1,1141	1,1200	1,1258
	1,0540	1,0599	1,0657	1,0714	1,0772	1,0829	1,0887	1,0945	1,0974	1,1032	1,1089
	1,0385	1,0442	1,0499	1,0556	1,0613	1,0669	1,0726	1,0784	1,0812	1,0869	1,0925
	1,0309	1,0366	1,0423	1,0477	1,0535	1,0591	1,0648	1,0705	1,0733	1,0789	1,0846
	1,0234	1,0291	1,0347	1,0402	1,0459	1,0514	1,0571	1,0627	1,0655	1,0712	1,0767
	1,0087	1,0143	1,0198	1,0253	1,0309	1,0363	1,0419	1,0475	1,0502	1,0557	1,0612
0	0,9944	0,9999	1,0054	1,0108	1,0162	1,0216	1,0272	1,0326	1,0353	1,0407	1,0462
1	0,9806	0,9860	0,9914	0,9967	1,0021	1,0074	1,0128	1,0183	1,0209	1,0263	1,0316
3	0,9671	0,9725	0,9778	0,9830	0,9884	0,9936	0,9989	1,0043	1,0069	1,0122	1,0175
0	0,9605	0,9658	0,9711	0,9763	0,9816	0,9868	0,9921	0,9974	1,0000	1,0053	1,0105
2	0,9539	0,9592	0,9645	0,9696	0,9749	0,9800	0,9853	0,9906	0,9932	0,9985	1,0036
1	0,9475	0,9527	0,9579	0,9631	0,9683	0,9735	0,9787	0,9839	0,9865	0,9917	0,9968
5	0,9412	0,9464	0,9516	0,9566	0,9618	0,9669	0,9721	0,9773	0,9799	0,9851	0,9902
5	0,9349	0,9401	0,9453	0,9503	0,9555	0,9605	0,9657	0,9708	0,9734	0,9785	0,9836
0	0,9288	0,9339	0,9391	0,9440	0,9492	0,9542	0,9594	0,9645	0,9670	0,9723	0,9772

I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0	II	I2
+34	0,9I67	0,92I8	0,9268	0,93I8	0,9368	0,94I8	0,9468	0,95I9	0,9544	0,9595	0,9644
+38	0,9049	0,9099	0,9I49	0,9I98	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,942I	0,947I	0,9520

gost.e-ecolog.ru