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.ЗАЙЧЕНКО
"23" сентября 1980 г.
№ 2218-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БРОМИСТОГО ИЗОПРОПИЛА, БРОМИСТОГО ПРОПИЛА, БРОМИСТОГО ИЗОБУТИЛА, БРОМИСТОГО БУТИЛА, БРОМИСТОГО ИЗОАМИЛА, БРОМИСТОГО АМИЛА, БРОМИСТОГО ГЕКСИЛА, БРОМИСТОГО ГЕПТИЛА, БРОМИСТОГО ДЕЦИЛА В ВОЗДУХЕ.

Физико-химические свойства определяемых веществ представлены в таблице 6.

Таблица 6

Физико-химические свойства бромированных алкилов

Вещества	М.м.	d_4^{20}	Т.пл.	Т.кип.	Раст.в воде	Растворим. в орг.раст.
Бромистый изопропил	123,0	1,3523	-89,0°	+59,4°	0,32	сп.эф.
Бромистый пропил	123,0	1,3523	-109,9°	+70,8°	0,25	сп.эф.
Бромистый изобутил	137,0	1,2720	-113,5°	+91,5°	р	
Бромистый бутил	137,0	1,2580	-112,3°	+101,3°	н	
Бромистый изоамил	151,0	1,2010	-121,0°	+120,6°	н	
Бромистый амил	151,0	1,2227	-95,3°	+129,7°	н	
Бромистый гексил	165,1	1,1725	-85,0°	+156,0°	н	
Бромистый гептил	179,1	1,1453	-58,9°	+178,0°	н	
Бромистый децил	241,3	1,0753	-	+245,0°	н	

Агрегатное состояние в воздухе – пары

I. Общая часть.

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

2. Предел обнаружения, чувствительность метода, погрешность определения, диапазон измеряемых концентраций представлен в таблице 7.

Таблица 7

Предел обнаружения исследуемых веществ, погрешности определения и диапазон определяемых концентраций бромированных алкилов.

Вещества	Предел обнаружения в мкг	Предел обнаружения в мг/м³ (расчетный	Погрешность определения в ± %	Диапазон измеряемых концентраций в мг/м³
Бромистый изопропил	0,006	0,I	3	0,I-2
Бромистый пропил	0,007	0,I	3	0,I-2
Бромистый изобутил	0,009	0,I	5	0,I-2
Бромистый бутил	0,0I	0,I	5	0,I-2
Бромистый изоамил	0,0I5	0,I	7	0,I-2
Бромистый амил	0,0I8	0,I	7	0,I-2
Бромистый гексил	0,025	0,I	8	0,I-2
Бромистый гептил	0,04	0,I	8	0,I-2
Бромистый децил	0,I5	0,I5	I0	0,I5-2

3. Предельно допустимая концентрация бромистого бутила и бромистого гексила в воздухе - 0,3 мг/м³.

II. Реактивы и аппаратура.

4. Применяемые реактивы.

Для приготовления эталонных смесей используются бромистый изопропил "ч", МРТУ-6-09-1696-64, бромистый пропил "ч", МРТУ-6-09-446-63, бромистый изобутил "ч", МРТУ-6-09-982-63, бромистый бутил "ч", ТУ-6-09-240-70, бромистый изоамил "ч", МРТУ-6-09-380-63, бромистый амил "ч", МРТУ-6-09-419-63, бромистый гексил "ч", МРТУ-6-09-188-63, бромистый гептил "ч", МРТУ-6-09-189-68, бромистый децил "ч", МРТУ-6-09-6300/69.

Серный эфир "ч", перегнанный и обезвоженный хлористым кальцием, ГОСТ 4460-66.

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

Полифенилметилсилоксановая жидкость ПФМС-4, ч.д.а.

Газообразный гелий, водород, воздух в баллонах с редукторами.

5. Применяемые посуда и приборы.

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором и колонками из нержавеющей стали длиной 4 м и внутренним диаметром 3 мм.

Концентрационные трубки для отбора проб. Изготовлены из молибденового стекла. Рабочий объем от 3 до 5 $см^3$. Сорбент - диатомитовый кирпич ИНЗ-600 + 25% ПФМС-4.

Сосуд Дьюара на 1-2 литра.

Электрическая печь для термической десорбции проб.

Аспирационное устройство

Диффузно-динамический дозатор

Набор сит "Физприбор"

Пипетки газовые ГОСТ 18954-73, емкостью 250-500 мл

Микрошприцы емкостью 1 и 10 мкл

Медицинские шприцы на 1,2,5 мл с силиконовой прокладкой.

Линейка и лупа измерительные

Секундомер

Ш. Отбор проб воздуха

6. Пробу воздуха отбирают в газовые пипетки емкостью 250–500 $см^3$ Десятикратный объем воздуха протягивают с помощью аспиратора со скоростью 0,5 л/мин. Пипетки закрывают заглушками или перекрывают краны. Срок хранения отобранных проб не более суток при комнатной температуре.

IУ. Описание определения.

7. Для приготовления насадки колонки и концентрационной трубки диатомитовый кирпич просеивают, выделяют фракцию 0,25–0,5 мм, отмывают от пыли дистиллированной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты (I:I), нейтрализуют ион хлора, высушивают при температуре II0°С в сушильном шкафу и прокаливают в муфельной печи при температуре II00°С в течение 3-х часов.

Полифенилметилсилоксановую жидкость в количестве I0% от веса твердого носителя растворяют в перегнанном и обезвоженном этиловом эфире и заливают раствором сорбент. Осторожно перемешивают при комнатной температуре до удаления основного количества эфира, а затем на песочной бане при температуре 80–I00°С до полного его испарения. Приготовленным сорбентом заполняют колонку и кондиционируют при I70°С 24 часа в токе гелия при отсоединенном детекторе.

Аналогично готовят насадку для концентрационных трубок, на подготовленный диатомитовый кирпич наносят полифенилметилсилоксановую жидкость в количестве 25% от веса сорбента, продувают 2 часа при 200°С.

Из газовых пипеток анализируемый воздух вытесняют насыщенным раствором поваренной соли и пропускают со скоростью I00 мл/мин

через концентрационную трубку, которая присоединена к дозирующему устройству хлоратографа. Концентрационная трубка предварительно охлаждается в смеси снег(толченый лед) + поваренная соль(содержание 5-10%) до температуры - 2-5°С.

Проба вводится в хроматографическую колонку после нагревания концентрационной трубки при температуре 180°С в течение 5 минут с помощью электрической печи для десорбции. Скорость ввода должна быть постоянной.

Условия анализа:

Длина колонки	4 м
Диаметр колонки	3 мм
Твердый носитель	ИНЗ-600
Жидкая фаза	ПФМС-4(10%)
Температура колонки	145°С
Температура испарителя	175°С
Скорость потока газа-носителя(гелия)	- 3,7 л/час
Скорость потока водорода	2,5 л/час
Скорость потока воздуха	22,5 л/час
Скорость диаграммной ленты	600 мм/час
Объем вводимой пробы	5 мл

Время удерживания бромированных алкилов:

Бромистый изопропил	1 мин 5 сек
Бромистый пропил	1 мин 22 сек
Бромистый изобутил	1 мин 36 сек
Бромистый бутил	1 мин 55 сек
Бромистый изоамил	2 мин 26 сек
Бромистый амил	2 мин 57 сек
Бромистый гексил	4 мин 44 сек
Бромистый гептил	7 мин 25 сек
Бромистый децил	24 мин 43 сек

Приготовление калибровочных смесей можно осуществлять двумя способами:

а/ Калибровка методом отдельных навесок.

Калибровочные смеси готовят в стеклянных бутылях объемом 20 л. Исследуемые вещества отбирают в стеклянные ампулы и запаивают. Определяют навески компонентов, которые должны быть в диапазоне от 10 до 100 мг. Стеклянные ампулы разбиваются, смесь тщательно перемешивается с помощью тефлонового диска, находящегося в бутыли. Для получения стабильных результатов бутыли выдерживают при комнатной температуре 2–4 часа.

Микроконцентрации соединений получают путем разбавления парогазовых смесей в калибровочных газовых пипетках. Расчет концентраций в газовых пипетках проводят путем сопоставления объемов и количества внесенного вещества. Концентрации веществ при калибровке составляют 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; мг/м^3. Приготовленные калибровочные смеси используют для концентрирования вещества.

Калибровочные графики строят по высотам пиков; построение кривой необходимо проводить по 5 точкам, проводя 5 параллельных определений для каждой концентрации.

б/ Калибровка диффузионно-динамическим методом.

Стандартные смеси готовят с помощью диффузионно-динамического дозатора. Предварительно производят калибровку капилляра дозатора и расчитывают постоянную дозу по формуле:

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

ρ – плотность вещества, г/см^3;

S – сечение капилляра дозатора, см^2;

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

Во время калибровки капилляр термостатируется в термостате при температуре 20°С.

Сечение капилляра (S) определяют, заполнив его определенной навеской ртути и измерив длину столбика ее в капилляре; сечение находят по формуле:

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

Q – вес ртути, г

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

L – длина столбика ртути, см.

Откалиброванный капилляр, заполненный исследуемым веществом, помещают в стеклянный резервуар дозатора. Воздух в дозатор 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 $C_{см}$ на выходе дозатора производят по формуле:

$$C_{см} = 10^9 \frac{A}{\ell \cdot V}$$ мг/м^3, где:

А – постоянная дозатора для данного вещества;

V – скорость воздуха в см^3/сек;

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

Для бромированных алкилов при проведении калибровки создают концентрации на выходе дозатора от 0,1 до 1,5 мг/м^3. Пробы воздуха на выходе диффузионно-динамического дозатора отбираются в газовые пипетки. Концентрирование производят по выше описанному способу в стеклянных концентрированных трубках. Строят калибровочные графики зависимости высот пиков от количества вещества.

Концентрация каждого компонента в мг/м^3 воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{g}{V} \text{ мг/м}^3\text{, где}$$

g – количество вещества в мкг;

V – 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