

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР**  
**ГЛАВНОЕ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ**

---

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**  
**ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ**  
**ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ**

(приложение № 1 к списку ПДК № 3086-84  
от 27 августа 1984 г.)

Москва, 1985

" УТВЕРЖДАЮ "

ЗАМ. ГЛАВНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
САНИТАРНОГО ВРАЧА СССР

*В. З. Кошкино*  
В. З. Кошкино

№ ВУТ-85

" 22 " июля 1985 г.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРНОМ  
ВОЗДУХЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ

№1  
(приложение к списку ЦДК № 3086-84  
от 27 августа 1984 г.)

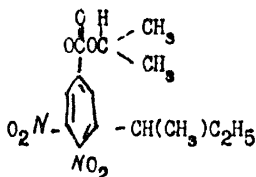
Подготовлено к изданию сотрудниками Ордена Трудового  
Красного Знамени научно-исследовательского института общей  
и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР к.б.н. Н. И. Кавниной,  
к.б.н. И. А. Пинягиной, к.м.н. Л. А. Тепикиной,

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Акрекс.....	5
Бариевый феррит.....	9
Бромистый водород.....	14
I,3-Ди(2,4-ксимино(-2-метил-2-азопропан), (митак)).....	20
N,N-Диметил-N-(3-тетрафторэтоксифення)мочевина, (то- милон).....	25
4,4-Дихлордифенилтрихлорметилкарбинол, (кальтам, аларин, катан, дикофол, хлорэтанол, ДТМС).....	28
Марганец-цинковый феррит.....	32
Метан, этан, пропан, этилен, пропилен, n-Бутан, изобу- тан.....	38
4-Метил-5,6-дигидро- $\alpha$ -пиран, (МДП).....	43
4-Метилентетрагидропиран, (МТП).....	51
Монометиламин, (метиламин, аминометан).....	57
Никель-цинковый феррит.....	61
Оксид углерод.....	67
Ртуть.....	72
Самец и его соединения.....	77
Терефталевая кислота.....	81
Углен, (метил I-(бутил-карбонил)-2-бензимидазолкар- бамаг).....	86
Фенол.....	91
Формальдегид.....	97
Хлоропрен.....	101
Хлорциклогексамтиофаламид, (СХ-ЦГФ).....	109
-Циклогексамтиофаламид, (ЦГФ).....	112

## А К Р Е К С х)

(О-изопропил-(2,4-динитро-6-изобутилфенил)карбонат)

Мол. масса  
326,31

Твердое кристаллическое вещество светло-желтого цвета с температурой плавления 62°C. Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей, плохо растворимо в воде.

В воздухе может находиться в виде паров и аэрозоля.

## I. Принцип и характеристика метода

Определение акрекса основано на использовании газожидкостной хроматографии с применением детектора по захвату электронов. Отбор проб с концентрированием.

Нижний предел измерения акрекса 0,0005 мкг

Диапазон измеряемых концентраций в атмосферном воздухе от 0,004 до 6мг/м<sup>3</sup>

Определению акрекса не мешают тиодан, которан, ДНОК, ДДТ, ГХЦГ

## 2. Аппаратура

Хроматограф с детектором по захвату электронов

Колонка хроматографическая стеклянная, длиной 1м и внутренним диаметром 3,5мм

Аспирационное устройство

Патроны металлические для закрепления фильтров

---

х) Саидова Т.Х., Убайдулаев Р.У., Узбекский НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, г.Ташкент

Трубки гофрированные стеклянные длиной 55мм

Микрошприцы МШ-10, емкости 10мкл

Ротационный испаритель, ИР-1

Прибор для отгонки растворителей, МРТУ 25-11-67-77

Посуда лабораторная, ГОСТ 1770-74

Линейка и лупа измерительные

### 3. Реактивы и растворы

Акрекс, х.ч.

n-Гексан

Хроматон *N-AW*-ИМД, зернением 0,16-0,2мм (твёрдый носитель)

Метилсилоксан SE-30 (неподвижная фаза)

Насадка для хроматографической колонки состоит из SE-30, нанесенной в количестве 5% (от веса твёрдого носителя) на хроматон.

Силикагель марки АСМ, КСМ, МСМ с величиной зерен 0,5-1,0 мм, обработанный минеральными кислотами (соляной и азотной, разбавленными 1:1), отмытый водой и проактивированный в течение 4-х часов при 400°C

Азот газообразный в баллоне с редуктором

Основной стандартный раствор с содержанием акрекса 100мкг/мл готовят перед употреблением растворением 0,0025г акрекса в гексане в мерной колбе емкостью 25мл

Рабочий стандартный раствор с содержанием акрекса 2мкг/мл готовят из основного стандартного раствора соответствующим разбавлением гексаном.

### 4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации акрекса воздух аспирируют через фильтр АФА-ВП-20 и последовательно соединенную гофрированную трубку, заполненную 3г силикагеля со скоростью 2л/мин в течение 30 минут

### 5. Ход анализа

Фильтр с пробой дважды промывает (малыми порциями) по 10 мл гексана. К гофрированной трубке с пробой присоединяют стеклянную воронку и промывает адсорбированный акрекс 25-ю мл гексана (против потока поглощения). Экстракты объединяют, гексан отгоняют с помощью ротационного испарителя до до 0,2-0,3 мл и далее упаривают на воздухе досуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл гексана.

Прибор включают в соответствии с инструкцией и выводят на следующий режим:

температура термостата колонок	200°C
температура испарителя	250°C
температура термостата детектора	220°C
скорость потока газа-носителя (азота)	60 мл/мин
скорость диаграммной ленты	600 мм/час
объем вводимой пробы	2 мкл
ток усилителя	$1 \times 10^{-10}$ А
время удерживания акрекса	6 мин 45 сек

В испаритель через уплотнение вводят 2 мкл пробы. На полученной хроматограмме определяют высоты пиков проб. Количественное определение акрекса проводят методом расчета соотношения высот пиков пробы и стандарта, введенных в прибор при анализе пробы. По полученным средним данным из 3-5 определений вычисляют количество акрекса.

### 6. Расчет анализа

Содержание акрекса ( $\text{Смг/м}^3$ ) в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot H_2 \cdot V_2}{H_1 \cdot V_1 \cdot Y} \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

A-количество акреса в стандарте, мкг

$H_1$ - высота пика стандарта, мм

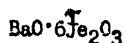
$H_2$ - высота пика пробы, мм

$V_1$ - объем пробы, введенной в хроматограф, мл

$V_2$ - общий объем пробы, мл

У- объем анализируемого воздуха , л





Мол. масса IIII,56

Твердое кристаллическое вещество коричневого цвета, температура плавления  $\geq 1500^\circ\text{C}$ , температура кипения  $\geq 2000^\circ\text{C}$ , ферромагнитная точка Кюри на уровне  $450^\circ\text{C}$ . Не растворяется в воде, не летуч и не имеет запаха.

### I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на образовании двух окрашенных соединений при взаимодействии железа с 0-фенантролином и бария при взаимодействии с сернистой кислотой.

Нижний предел обнаружения железа - 2,0 мкг, бария - 2,0 мкг в анализируемом объеме.

Диапазон измеряемых концентраций для железа от 0,01 до 0,4 мг/м<sup>3</sup> для бария - от 0,0033 до 0,12 мг/м<sup>3</sup>.

Суммарная погрешность результатов измерений составляет 10% для железа и 22% для бария при доверительной вероятности 0,95.

Определению бария не мешают титан, цирконий, железо. Определению железа не мешают барий, титан, алюминий, висмут. Определению железа мешают медь, осмий, рутений.

### 2. Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для измерения скорости и объема аспирируемого воздуха

Пластикладовый патрон для закрепления фильтров

Колбы мерные, ГОСТ 1770-64, емкостью 25, 50; 100 мл

Тигли фарфоровые емкостью 10-20 мл

Фотоэлектроколориметр с максимумом пропускания при длине волны 500 нм, кюветами длиной 50 и 10 мм и погрешностью определения  $\pm 1,0\%$

Пипетки, ГОСТ 20292-74

Колбы мерные, ГОСТ 1770-64

x) Модификация Ройзенблат Е.Н., Ивановой К.П., Ермищенко Т.П.

Видеоактивизатор, Донецкий гос. медицинский институт им. М. Горького

Печь муфельная

Фильтры АФА-ВП-10

### 3. Реактивы и растворы

Аммоний серноокислый, ГОСТ 10873-73, хч, 20% раствор

Буферный раствор pH 5,5 готовят следующим образом: 150 г аммония уксуснокислого растворяют в воде, прибавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и доводят до 1 л водой

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Гидроксид аммиака солянокислый, ГОСТ 5456-65, чда, 10% раствор

Крахмал растворимый, 1%-ный раствор, свежеприготовленный

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, хч, разбавленная 1:1,0 и 0,01 н.

растворы

Трилон Б, ГОСТ 10652-73, чда, 1%-ный раствор

0-фенатролин, индикатор, 2%-ный раствор в 0,1 н. соляной кислоте

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл бария, готовят растворением 0,1778 г соли  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в воде и доводят объем до 100 мл водой

Раствор, содержащий 10 мкг Ва в 1 мл, готовят соответствующим разбавлением водой стандартного раствора

Стандартный раствор, содержащий 1 мг/мл железа, готовят растворением 0,1430 г оксида железа в 10 мл разбавленной 1:1 кислоты. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой до метки

Раствор, содержащий 10 мкг железа в 1 мл, готовят разбавлением 0,01 н. соляной кислотой стандартного раствора

### 4. Калибровочный график определения железа и бария

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. Для этого чистые фильтры извлекают из пакета, обрезают край и помещают в фарфоровые чашки. Затем на фильтры наносят рабочий стандартный раствор в соответствии с таблицами 1 и 2 и обрабатывают аналогично пробам.

Таблица I

Стандартные растворы для определения железа

Растворы	№ стандартов								
	I	2	3	4	5	6	7	8	9
Рабочий стандартный раствор с содержанием железа 0,01 мг/мл, мг	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	
Содержание железа, мкг	0	2,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0	

Таблица 2

Стандартные растворы для определения бария

Растворы	№ стандартов								
	I	2	3	4	5	6	7	8	9
Рабочий стандартный раствор с содержанием бария 0,01 мг/мл, мл	0	0,2	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
Содержание бария, м.г	0	2,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0

По полученным средним данным из 6 проб строят калибровочный график в координатах "концентрация - оптическая плотность".

#### 5. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации воздух аспирирует через фильтр со скоростью 40 л/мин в течение 25 минут. В зоне отбора пробы замеряют температуру и барометрическое давление.

#### 6. Ход анализа

После отбора пробы фильтр вынимают из патрона, обрезают прессо-

данные края и помещают в фарфоровый тигель. Тигель ставят в холодную муфельную печь, постепенно поднимая температуру, озоляют и прокаливают пробу при температуре 600–700°C в течение 30 минут. Охлаждают тигель, прибавляют 2 мл конц. HCl и растворяют сухой остаток при нагревании до 80°C. Содержимое тигля переносят в колбу емкостью 25 мл, тигель ополаскивают водой, которую переносят в ту же колбу (раствор "А"). Аналогично и одновременно готовят контрольную пробу, используя для этой цели чистый фильтр.

#### 6.1. Определение железа в пробе

В мерные колбы емкостью 25 мл помещают по 5 мл раствора А и контрольной пробы, прибавляют по 5 мл воды, по 1 мл 1% раствора трилона Б, по 1 мл 10% раствора калий-натрия виннокислого, по 2 мл 10% раствора гидроксилamina, по 2 мл 0,2% 0-фенатролина и по 5 мл буферного раствора pH 5. Растворы доводят водой до метки и перемешивают. Через 10 мин замеряют оптическую плотность относительно контрольной пробы на фотоэлектроколориметре в кюветках с рабочей длиной 10 мм, при длине волны 500 нм.

#### 6.2. Определение бария в пробе

В мерные колбы емкостью 25 мл помещают 15 мл раствора "А" и 15 мл контрольной пробы, прибавляют по 1 мл крахмала, 1 мл трилона Б, 5 мл буферного раствора и 3 мл аммония сернокислого. Растворы доводят до метки водой и перемешивают. Через 30 мин замеряют оптическую плотность относительно контрольной пробы на ФЭК в кюветках с толщиной поглощающего слоя 50 мм при длине волны 500 нм.

Расчет результатов анализа

Содержание железа С и бария  $C_I$  вычисляют по формулам:

$$C = \frac{a \cdot 25}{V \cdot V_{20}}, \text{ мг/м}^3; \quad C_I = \frac{a_I \cdot 25}{V \cdot V_{20}}, \text{ мг/м}^3$$

где а ( $a_I$ ) – содержание железа (бария), найденное по калибровочному графику, мкг; V – объем раствора, взятый для анализа, мл;  $V_{20}$  –

объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

В бариевом феррите соотношение железа к барию должно быть близким к 4,3. Если найденное соотношение железа к барию ( $\frac{C}{C_I}$ ) больше 4,3, то это свидетельствует о наличии в исследуемом воздухе наряду с ферритом других соединений железа. В этом случае содержание феррита в воздухе (X) в мг/м<sup>3</sup> определяют по найденному содержанию бария  $C_I$  по формуле:

$$X = C_I \cdot 7,14,$$

где 7,14 - коэффициент пересчета бария на бариевый феррит. Если найденное соотношение железа к барию меньше 4,3, что возможно при загрязнении воздуха солями бария, расчет содержания феррита в воздухе (X) в мг/м<sup>3</sup> производят по найденному содержанию железа (C), используя формулу:

$$X = C \cdot 1,67$$

где 1,67 - коэффициент пересчета железа на бариевый феррит.

## БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД х)

НВч

Мол. масса  
80,9

Бесцветный газ с резким запахом, плотность 2,16 (по воздуху)  
Хорошо растворим в воде.

## I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на полярографическом определении бромистого водорода путем перевода его в бромид с последующим окислением гипохлоритом калия до бромата. Регистрируется полярографическая волна отвечающая переходу 6 электронов при восстановлении бромата при  $E_{1/2} = 1,7$  в. Режим работы прибора переменный. Скорость развертки напряжения 5 в/с, период кипения ртути 2-3 сек. Переключатель чувствительности I:10.

Предел обнаружения бромистого водорода в воздухе 0,04 мг/м<sup>3</sup>

Погрешность определения  $\pm 15\%$

Диапазон измеряемых концентраций от 0,04 до 0,6 мг/м<sup>3</sup>

Определению бромистого водорода не мешают бром, иод, хлориды, гипохлориды, хлораты, перхлораты, кислород. Определению мешают катионы, образующие с бромидом нерастворимые соединения.

## 2. Аппаратура

Полярограф ППТ

Аспирационное устройство

Поглотительные приборы с пористой пластинкой, ТУ 25-111081-75

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74

Пипетки, ГОСТ 20292-74

Барфовые чашки емкостью 25мл

## 2. Реактивы и растворы

Калий гидроокись, чда., ГОСТ 4283-65

Калий бромид, х.ч., ГОСТ 4160-74

Натрий сульфит, чда, ГОСТ 5644-75

Кислота уксусная, ледяная, х.ч., ГОСТ 61-275

Калий гипохлорит, кристал., 1М раствор. При отсутствии гипохлорита калия можно использовать раствор, полученный насыщением на холоду 2М раствора гидроокиси калия газообразным хлором.

Магний перхлорат, ч., ТУ 6-09-388-7.

Калий иодид, х.ч., ГОСТ 4232-74

Вода дистиллированная в стеклянной аппаратуре, ГОСТ 3160-51

Рабочий раствор гидроокиси калия, 1м. 56г гидроокиси калия растворяют в дистиллированной воде в колбе емкостью 1л

Рабочий раствор уксусной кислоты 1м. 67,6мл концентрированной уксусной кислоты растворяют в дистиллированной воде в колбе емкостью 1л.

Насыщенный раствор сульфита натрия готовят растворением 30г сульфита натрия в дистиллированной воде в колбе емкостью 100мл при 20°C.

Основной стандартный раствор бромидка калия с содержанием 0,1мг брома в 1мл готовят растворением 0,0744г бромидка калия в дистиллированной воде в колбе емкостью 1л.

Рабочий стандартный раствор  $\Gamma$  бромидка калия с содержанием 0,002мг/мл бром-иона готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора бромидка калия водой.

#### 4. Отбор проб

Воздух со скоростью 1л/мин аспирируют через два последовательно соединенных поглотительных прибора с пористой пластинкой, содержащих по 5мл 1М раствора гидроокиси калия. Перед поглотительными приборами устанавливается стеклянная трубочка с ангидроном и стеклянная трубочка объемом 2см<sup>3</sup> с иодидом калия, просушенным при 180-200°C.

Содержимое поглотительных приборов переносят в фарфоровую чашечку,

приборы ополаскивают водой, которую также переносят в чашечку. Щелочную реакцию пробы нейтрализуют добавлением 10 мл 1М раствора уксусной кислоты. Затем пробу выпаривают при 180°C и к остатку добавляют 2 мл 1М раствора гипохлорита калия для растворения сухого остатка и окисления бромидов до броматов. Пробу оставляют на 5 минут. По истечении этого времени к раствору добавляют 5 мл 1М раствора едкого калия и 2 мл свежего насыщенного раствора сульфита натрия и выдерживают в течение 5 минут. После этого пробу переносят в электролизер, продувают азотом в течение 5 минут и полярографируют. На полярограмме отмечают волну, соответствующую потенциалу восстановления броматов ( $E_{1/2} = -1,7$  в). Содержание бром-иона определяют по градуировочному графику.

#### 5. Калибровочный график

Для приготовления смеси бромистого водорода с воздухом рекомендована установка, схема которой приведена на рисунке 1. Устройство состоит из емкости заданного объема, изготовленной из дюралюминия и снабженной образцовым манометром для точного измерения избыточного давления (3), вентилем тонкой регулировки (2) и устройством для ввода проб шприцем. В емкости посредством вакуумного насоса создается вакуум и вентилем (2) перекрывается выходное отверстие. Шприцем отбирают необходимое количество чистого бромистого водорода и вводят в вакуумированную емкость, в которой разбавляют бромистый водород азотом особой чистоты посредством подключения через редуктор баллона с азотом к вакуумированной емкости. Давление в емкости доводят до 2-3-х избыточных атмосфер. Контроль за давлением ведется по манометру (3). Через 10 минут полученная смесь может использоваться для следующего разбавления. Для этого вентилем тонкой регулировки создается необходимый расход смеси, который регулируется ленточным расходомером (5). Разбавление смеси проводят очищенным возду-



хом. Перемешивание происходит в смесительной камере (7). Смеси применяют через 15-20 минут после установления заданного режима разбавления. В зависимости от необходимой концентрации бромистого водорода устанавливаются следующие расходы согласно таблице I.

Приготовление смеси бромистого водорода с воздухом  
путем разбавления исходной смеси

Таблица I

Концентрация $HBr$ в исходной смеси, мг/л	Расход исходной смеси, мл/мин	Расход воздуха для разбавления, л/мин	Концентрация $HBr$ в разбавленной смеси, мг/м <sup>3</sup>
0,475	2	20	0,047
(2мл $HBr$ в ёмкости объемом 5л и давлении 2атм)	4	20	0,095
	8	20	0,190
	20	20	0,475
	40	20	0,93

Для построения калибровочного графика можно использовать стандартные растворы бромида калия в соответствии с таблицей 2.

Стандарты обрабатывают и анализируют в условиях анализа проб (п.4). Калибровочный график строят в координатах "высота полярографического пика, мм - содержание бромистого водорода, мкг/мл анализируемого раствора".

#### 6. Расчет анализа

Концентрацию бромистого водорода в атмосферном воздухе ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле

$$C = \frac{I,01 \cdot C_0 \cdot V_p}{K \cdot V_{асп}} \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

$I,01$  - коэффициент пересчета бром-иона в бромистый водород

$C_0$  - концентрация брома в растворе, мкг/мл

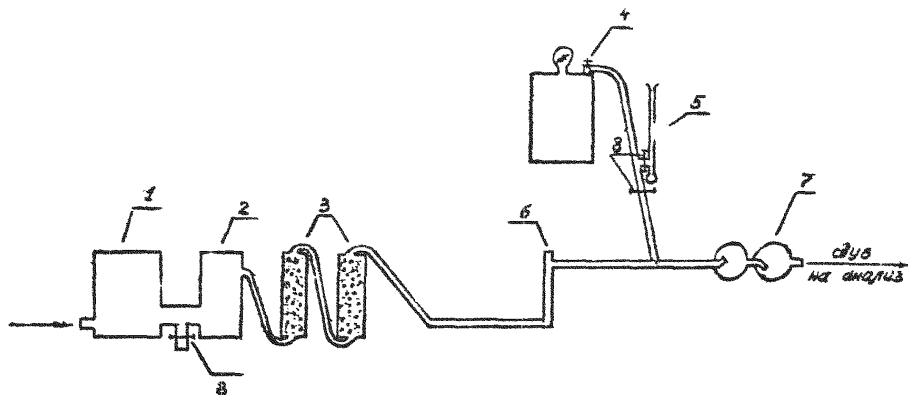


Рис.1 Схема установки для приготовления стандартной смеси бромистого водорода с воздухом

- 1 - Побудитель расхода воздуха
- 2 - Фильтр противогаса марки В (ТУ 6-16-1976-75)
- 3 - Фильтр с силикагелем марки РСР (ГОСТ 3956-76)
- 4 - Дозирующее устройство с бромистым водородом
- 5 - Пенный расходомер
- 6 - Ротаметр
- 7 - Смеситель
- 8 - Зажимы

$U_p$  - общий объем раствора анализируемой пробы, мл

$U_{асп}$  - объем аспирируемого воздуха на анализ, л

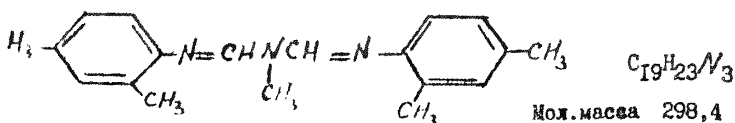
$K$  - коэффициент для приведения анализируемого воздуха к нормальным условиям

Шкала стандартов для построения калибровочного графика

Таблица 2

Растворы	Номера стандартов								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Основной стандартный раствор бромиды калия, мл	-	-	-	-	-	-	0,5	1,0	2,0
Рабочий стандартный раствор бромиды калия, мл	-	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	-	-	-
Калия гидроксид ИМ, мл	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
искусная кислота ИМ, мл	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Калия гипохлорит ИМ, мл	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Калия гидроксид ИМ,	Во все стандарты по 6 мл								
Сульфит натрия, насыщенный раствор, мл	Во все стандарты по 2мл								
Содержание бром-иона, мкг/мл	0	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

1,3-ДИ(2,4-КСИЛИМИНО(-2 МЕТИЛ-2-АЗОПРОПАН )  
( МИТАК ) \*)



Митак - белое кристаллическое вещество. Температура плавления 86-87°C. Растворимость в воде - 1 мг/л, в ацетоне и толуоле - 300 г/л. При взаимодействии с разбавленными кислотами образует соли. Сильные кислоты быстро разрушают митак. Выпускается в виде мульса, содержащей 200 г/л действующего вещества.

Применяется как акарицид против большинства видов растительных клещей.

Агрегатное состояние в воздухе - пары и аэрозоль.

### 1. Принцип и характеристика метода.

Определение основано на концентрировании паров и аэрозоля митака из воздуха путем его аспирации через фильтр и жидкую поглощающую среду, экстракции препарата из фильтра этанолом, упаривании растворителя и последующем хроматографическом анализе с использованием термоионного детектора.

Минимально определяемое количество в анализируемом объеме 0,002 мкг в мкл.

Диапазон измеряемых концентраций 0,008-0,1 мг/м<sup>3</sup>.

Определению не мешают: фозалон, рогор, алтио, базудин.

### 2. Аппаратура.

Хроматограф с термоионным детектором

\*) Ахунова Н.Ш., Агзамова А.М. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, г.Ташкент

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 1 м и внутренним диаметром 3,0 мм.

Микрошприцы типа МШ-10

Аспирационное устройство с расходомером

Фильтродержатель для фильтров, диаметром 70 мм

Поглотительные приборы с пористой пластинкой № 1

Ротационный испаритель ИР-1

Посуда лабораторная, ГОСТ 1770-74

3. Реактивы, растворы, материалы

Митак, х.ч.

Исходный стандартный раствор с содержанием 100 мкг/мл митака готовят растворением 10 мг митака в ацетоне в мерной колбе емкостью 100 мл. Рабочие стандартные растворы с содержанием 0,5-1-2-3-4-5-6 мкг/мл, готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора ацетоном в мерной посуде.

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79

Этанол, ч.тУ 19-11-39-69

Хроматон N-AW, силианизированный НМДС, зернением 0,16-0,2мм (твердый носитель)

SE-30 (жидкая фаза)

Насадка для заполнения хроматографической колонки -5% SE-30 на хроматоне N-AW-НМДС (может быть использована продажная)

Лед

Поваренная соль

Бумажные фильтры "синяя лента" размером 70мм ТУ 6-09-1678-77

Фильтры АФА-ВП-20

#### 4. Отбор проб

Исследуемый воздух со скоростью 1 л/мин аспирируют в течение 30 минут через последовательно соединенные фильтродержатель с фильтром "синяя лента" (или АФА-ВП-20) и поглотительный прибор, заполненный 10 мл этанола, погруженного в смесь льда и поваренной соли (в соотношении 3:1).

После заполнения поглотительного прибора, отмечают уровень жидкости (оставят метку на приборе) и в процессе отбора пробы, по мере испарения жидкости, в поглотительный прибор добавляют спирт.

#### 5. Условия и режим работы хроматографа

Хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, затем тщательно отмывают сначала холодной водопроводной водой, затем дистиллированной, ополаскивают этанолом, сушат, продувают азотом. Подготовленную колонку заполняют насадкой (хроматон М-АУ, силианизированный ИМЦС с 5% СБ-30) и кондиционируют в токе газ-носителя при температуре 240°C в течение 20-24 часов (термостата прибора, предварительно "заглушив" дататор) до получения стабильной нулевой линии. Подготовленную колонку подсоединяют к детектору. Включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на следующий режим:

температура колонки	- 230°C
температура испарителя	- 270°C
расход азота	- 40 мл/мин
расход водорода	- 15 мл/мин
расход воздуха	- 300 мл/мин
скорость диаграммной ленты	- 240 мм/час
рабочая шкала электрометра	- $5 \times 10^{-11}$ а

Объем вводимой пробы - 4 мкл. При указанном режиме время удерживания митака - 7 мин 30 сек, растворителя (ацетона) - 10 сек.

#### 6. Ход анализа

Фильтр, содержащий пробу, вынимают из пакета, обрезают опресованные края и помещают в химический стакан. Заливают фильтр 10 мл этанола и экстрагируют препарат в течение 15 минут. Раствор количественно переносят в колбу ротационного испарителя. Фильтр тщательно отжимают стеклянной палочкой и повторяют операцию еще раз. Объединяют экстракты с содержанием поглотительного прибора и отгоняют растворитель на ротационном испарителе до объема, примерно, 0,3-0,5 мл, а затем, подсушивают остаток до суха на воздухе. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона и 4 мкл вводят в испаритель хроматографа.

На полученной хроматограмме измеряют площадь пика анализируемого вещества. Количество вещества в пробе определяют по калибровочному графику.

#### 7. Калибровочный график<sup>\*</sup>

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. С этой целью в испаритель хроматографа вводят при рабочем режиме по 4 мкл стандартных растворов, содержащих 0,5-1,0-2,0-4,0-5,0-6,0 мкг/мл, что соответствует 0,002-0,004-0,008-0,016-0,02-0,024 мкг митака. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков стандартных растворов и по средним данным из 5-ти определений строят калибровочный график зависимости площади пика от количества вещества

---

<sup>\*</sup> Экспериментально установлено, что митака извлекается из фильтров полностью.

### В. Расчёт анализа

Концентрация митака в воздухе определяется по формуле:

$$C = \frac{A \times B}{V \times U_{20}}, \text{ где:}$$

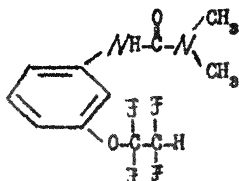
B—количество раствора, взятого для анализа, мл

E—объём всей пробы, мл

A—количество митака, найденное в анализируемом объёме пробы по калибровочному графику, мкг

$U_{20}$ —объём воздуха, взятый для анализа и приведённый к нормальным условиям, л.



*N,N*-диметил-*N*-(3-тетрафторэтоксифенил) мочевины<sup>Х</sup> (Томилон)

Мол. масса

280,0

Белое кристаллическое вещество с температурой плавления 115-117°C. Растворяется в воде - 225 мг/л при 25°C. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Выпускается в виде 65% смачивающегося порошка. Применяется как гербицид для обработки хлопчатника. Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

## I. Принцип и характеристика метода

Определение основано на концентрировании томила на воздухе на бумажный фильтр, последующей экстракции этилацетатом, упариванием последнего и ГХХ разделением с применением детектора электронного захвата.

Нижний предел обнаружения - 0,004 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций 0,005-0,5 мг/м<sup>3</sup>.

Определению не мешают: изомеры ГХЦГ, анто, олуин, болстар.

## 2. Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб

Хроматограф с детектором по захвату электронов и разделительной стеклянной колонкой длиной 1 м и внутренним диаметром 3,5 мм

Микрошприцы МШ-10

Ротационный испаритель ИР-1

Секундомер

Аспирационное устройство с расходомером для отбора проб

<sup>Х</sup>Чупрунов А.Б., Шарипов И.М. - Узбекский НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний МЗ Уз ССР

Посуда лабораторная, ГОСТ 1770-74, 20292-74

Патрон плексигласовый для закрепления фильтра, диаметром 7,0 см

### 3. Реактивы, растворы, материалы

Томилон, х.ч.

Стандартные растворы томилона в этилацетате, содержащие 100, 10, 0 и 1,0 мкг/мл

Хроматон *N*-AW-ДМСС размером 0,16-0,2 мм (носитель для неподвижной фазы)

Силикон эластомер -5E-30 (неподвижная фаза)

Азот особой чистоты в баллонах с редукторами

Этилацетат, х.ч., ГОСТ 22300-76

Фильтры бумажные "сила лента" диаметром 7,0 мм, ТУ 6-09-1678-77

### 4. Отбор проб

Для определения разовой концентрации исследуемый воздух аспирируют со скоростью 5 л/мин через бумажный фильтр, укрепленный в фильтродержателе. Продолжительность отбора проб 20 минут.

После отбора пробы фильтр вынимают из патрона, складывают загрязненной стороной внутрь и помещают в бумажный пакет, доставляя в лабораторию.

### 5. Ход анализа

Промытую хроматографическую колонку заполняют готовой насадкой (*N*-AW-ДМСС с 5% 5E-30). Колонку кондиционируют при температуре 160°C в течение 10 часов в токе азота со скоростью 1 л/час при отсоединенном детекторе.

Включают хроматограф согласно инструкции и выводят на рабочий режим:

температура термостата колонок	130°C
температура испарителя	150°C
температура детектора	230°C

Скорость газа-носителя	3 л/час
Показатель электрометра усилителя	$1,0 \times 10^{-10}$ А
Объём вводимой пробы	4 мкл
Время удерживания томплона	2 мин 03 сек

Фильтр вынимают из пакета, обрезают опрессованные края, помещают в химический стакан ёмкостью 100 мл, обрабатывают 10 мл этилацетата, помешивая стеклянной палочкой. Обработку повторяют трижды. Экстракты объединяют и упаривают с использованием ротационного испарителя до объёма, примерно 0,2 мл. Далее пробу испаряют досуха, к сухому остатку добавляют 0,5 мл этилацетата. 4 мкл раствора вводят в испаритель хроматографа.

#### 6. Калибровочный график<sup>X</sup>

Для построения калибровочного графика в испаритель хроматографа вводят по 4 мкл стандартного раствора с содержанием томплона 100, 10 и 1 мкг/мл, что соответствует 0,4-0,04-0,004 мкг томплона в анализируемом объёме пробы раствора. Анализ проводят 3-5 раз в режиме, рекомендованном для анализа проб. Вычисляют среднее значение площадей пиков и строят калибровочный график в координатах "площадь пика-количество томплона".

#### 7. Расчёт анализа

Концентрацию томплона ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в атмосферном воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V \cdot 10^{-3}}{U \cdot a} \quad \text{мг}/\text{м}^3, \text{ где:}$$

$a$  - анализируемый объём пробы, мкл

$A$  - количество томплона в анализируемом объёме пробы, мкг

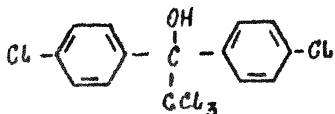
$V$  - объём всей пробы, мл

$U$  - количество анализируемого воздуха, л

<sup>X</sup> Экспериментально доказано отсутствие потерь и хорошая воспроизводимость результатов при обработке стандартных растворов аналогично обработке проб.

4,4-ДИХЛОРДИФЕНИЛТРИХЛОРМЕТИЛКАРБИНОЛ<sup>X</sup>

(Кельтан, акарик, катан, дикофол, хлоретанол, ДТМС)

 $C_{14}H_9OCl_5$ 

Мол. масса 370,49

Кельтан — бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 104–105°C. В воде практически не растворим. Растворяется в бензоле, этаноле и гексane. В присутствии щелочей постепенно разрушается. Выпускается в форме 20% эмульсии и 18,5% смачивающего порошка. Агрегатное состояние в воздухе — пары, аэрозоль.

Кельтан относится к средне-токсичным веществам, обладает выраженными кумулятивными свойствами.

## I. Принцип и характеристика метода

Определение кельтана основано на его концентрировании из воздуха путем аспирации последнего через слой силикагеля, десорбции препарата бензолом, упаривании последнего, и хроматографическом анализе раствора препарата в гексane с использованием детектора по захвату электронов.

Минимально определяемое количество — 0,001 мкг в 2 мкл хроматографируемого объема.

Диапазон измеряемых концентраций при отборе 30 л воздуха составляет 0,013 — 0,2 мг/м<sup>3</sup>.

## 2. Аппаратура и посуда

Хроматограф с детектором по захвату электронов и со стеклянной колонкой длиной 150 см и внутренним диаметром 3,5 мм

<sup>X</sup> Убадуллаев Р.У., Саидова Т.Х. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, Г.Ташкент

Аспирационное устройство с расходомером

Трубки стеклянные гофрированные, длиной 55мм, заполненный I,8-2,0 граммами силикагеля.

Микрошприцы МШ-10 (емкостью 10 мкл)

Вакуумный ротационный испаритель

Лупа и линейка измерительные

Баня водяная

Набор лабораторных сит "Физприбор" или аналогичного типа

Посуда лабораторная стеклянная, ГОСТ 1770-74 и 20292-74

### 3. Реактивы, растворы, материалы

Кальтан, х.ч.

Н-гексан, ТУ 6-09-3379-78

Ацетон, ГОСТ 2603-71

Бензол, х.ч., ГОСТ 5955-75

Азотная кислота, конц., ГОСТ 701-78

Хроматон *N* - SUPER, зернением 0,16-0,20 мм (носитель неподвижной фазы)

Полиметилфенилсилоксановая жидкость OV-17 (неподвижная фаза)

Насадка для хроматографической колонки (5% OV-17 на хроматоне *N* - SUPER). Готовят следующим образом: В выпарительной чашке взвешивают 30 г носителя, добавляют 1,5 г OV-17, растворенной в ацетоне (объем достаточный для того, чтобы покрыть весь сорбент), аккуратно помешивая, испаряют ацетон на водяной бане. Чашку с насадкой помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры 110-120°C и выдерживают примерно 30 минут, до полного исчезновения запаха ацетона.

Силикагель марки КСМ, измельченный, просеянный через сита размером 1,0-1,5мм, промытый разбавленной азотной кислотой (1:1),

затем водой до нейтральной реакции, высушенный и проактивированный при температуре  $250^{\circ}\text{C}$  в течение 3-х часов. Хранят в посуде с крышкой.

Газообразный азот, ГОСТ 9293-74, в баллонах с редуктором.

Исходный стандартный раствор кельтана с содержанием 100мкг/мл готовят растворением 10 мг кельтана в мерной колбе емкостью 100мл.

Рабочие стандартные растворы с содержанием кельтана 0,5-2,0-4,0-7,5мкг/мл. Готовят в мерной посуде соответствующим разбавлением исходного раствора гексаном.

#### 4. Отбор проб

Воздух со скоростью 1 л/мин аспирируют через трубку гофрированную, заполненную 2,0-1,8г промытого и высушенного силикагеля. Продолжительность отбора пробы -30 минут.

#### 5. Условия и режим работы хроматографа

Хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, тщательно отмывают водопроводной, затем дистиллированной водой, ополаскивают гексаном, сушат, продувают азотом. Подготовленную колонку заполняют насадкой и кондиционируют в токе азота при температуре  $230^{\circ}\text{C}$  в течение 8-10 часов.

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура колонки -	$220^{\circ}\text{C}$
температура детектора -	$230^{\circ}\text{C}$
температура испарителя -	$250^{\circ}\text{C}$
скорость потока газа-носителя -	40 мл/мин
скорость продувочного газа -	120 мл/мин
скорость диаграммной ленты -	600 мм/час
шкала усилителя -	$2 \cdot 10^{-10}\text{a}$

При указанном режиме работы хроматографа время удерживания кельтана — 2 мин 36 сек, растворителя — 5 секунд.

#### 6. Ход анализа

Трубку с отобранной пробой доставляют в лабораторию и извлекают кельтан, пропуская через неё 10–15 мл бензола, вводя его пипеткой против потока воздуха (при отборе пробы). Раствор собирают в чашку выпарительную и испаряют бензол на водяной бане досуха. К сухому остатку приливают 0,8 мл гекса и 2 мкл раствора вводят в испаритель хроматографа.

Количественное определение проводят путем сравнения площадей пиков стандартных растворов и проб, и их концентраций. Для этой цели до и после анализа проб в испаритель хроматографа вводят по 2 мкл стандартных растворов кельтана, содержащих 0,5–2,0–4,0–7,5 мкг/мл, что соответствует 0,001–0,004–0,008–0,015 мкг<sup>х</sup>. Вычисляют среднее из 5 определений.

#### 7. Расчет анализа

Содержание кельтана в воздухе (мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot S_2 \cdot V_2}{S_1 \cdot V_1 \cdot V_{20}}, \text{ где:}$$

A — количество кельтана в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг.

$S_1$  — площадь пика стандартного раствора, введенного в хроматограф мм<sup>2</sup>.

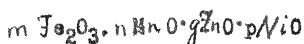
$S_2$  — площадь пика полученного при анализе пробы кельтана, мм<sup>2</sup>

$V_1$  — объем пробы, вводимой в хроматограф, мл

$V_2$  — общий объем пробы, мл

$V_{20}$  — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

<sup>х</sup> Экспериментально установлено, что кельтан десорбируется полностью в условиях, предложенных в инструкции



Мол. масса 235±240

где  $m = 64$  моль% $p = 1,5$  $n = 33$  $q = 11,5$ 

Кристаллическое вещество, темно-коричневого цвета, температура кипения 1000°C, не растворяется в воде, не имеет запаха, не летуч.

### 1. Принцип и характеристика метода

Метод основан на образовании двух окрашенных комплексных соединений при взаимодействии железа с 0-фенантролином и марганца с реагентом I-(2-пиридилазо)-нафтолом (ПАН) /I/.

Нижний предел обнаружения железа и марганца - 1,0 мкг в анализируемом объеме.

Диапазон измеряемых концентраций для железа - 0,01-0,4 мг/м<sup>3</sup>, для марганца - 0,0016-0,02 мг/м<sup>3</sup>.

Суммарная погрешность результатов измерений составляет 20% при вероятности 0,95.

Определению железа в присутствии трилона Б не мешают барий, титан, алюминий, висмут, цинк, никель, марганец, кадмий.

Определению марганца в присутствии тартрата и роданида калия не мешают железо, никель, алюминий, хром, индий, висмут, цинк.

### 2. Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для измерения скорости и объема аспирируемого воздуха.

Плексиглазовый патрон для закрепления фильтра.

Фильтры АБА-ВП-10

Секундомер, ГОСТ 6072-79

Барометр, ГССТ 23696-79

<sup>х</sup>) Модификация Ро-зентблат Е.Н., Ивановой К.П., Ермаченко Т.П. ВНИИреативэлектрон, Донецкий гос.мединститут им.М.Горького



Фотозенитроколориметр, с погрешностью измерения  $\pm 1,0\%$ , со свето-  
фильтром с максимумом пропускания 500 и 564 нм и кюветами длиной 10 мм.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, (100 и 25 мл)

Пипетки, ГОСТ 20292-74

Цилиндр, ГОСТ 1770-74, на 10,0 и 50 мл с ценой деления 0,1 мл

Цилиндр, ГОСТ 1770-74, на 1000 мл

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 1949-74

Тигли фарфоровые

Печь муфельная

Делительная воронка, емкостью 50 мл.

### 3. Реактивы и растворы

Калий-натрий аниноокислый, ГОСТ 5845-70, хч, 10% раствор

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, хч

Гидроксиамин солянокислый, ГОСТ 5453-65, чда, 10% раствор

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, хч, конц. и 0,1 н. раствор

1-(2-пиридилазо)-нафтол, индикатор; 0,2% раствор (спиртовой)

Хлороформ, ГОСТ 20015-74

Марганец сернистый безводный, ГОСТ 435-41, хч

Тыялон В, ГОСТ 10659-73, чда; 1% раствор

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773-72, хч

Аммиачный уксуснокислый, ГОСТ 3117-68, хч

Аммиак водный, ГОСТ 3760-64, хч

Уксусная кислота, ГОСТ С 1-75, хч

О-фенатролин - индикатор, 0,2% раствор в 0,1 н. соляной кислоте

Квасцы железосамонийные, ГОСТ 4206-48, хч

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Исходный стандартный раствор  $Mn^{+2}$  с содержанием 0,1 мг/мл готовят растворением 0,0275 г соли  $MnSO_4$  в воде в мерной колбе емкостью 100 мл содержащей 0,1 мл конц. серной кислоты.

Рабочий стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл  $Mn^{+2}$  гото-  
вят разбавлением исходного раствора водой в 10 раз. Готовят перед

использованием.

Исходный стандартный раствор  $Fe^{+3}$  с содержанием 0,1 мг/мл готовят растворением в мерной колбе емкостью 100 мл 0,0864 г соли железосаммонийных квасцов  $Fe/(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  в воде, содержащей 1 мл конц.серной кислоты

Рабочий стандартный раствор железа с содержанием 10 мкг  $Fe^{+3}$ /мл готовят разведением в 10 раз исходного раствора 0,01 н. раствором  $H_2SO_4$ . Готовят перед использованием

Буферный раствор pH 5. Готовят растворением в воде 150 г уксуснокислого аммония. К раствору прибавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и объем доводят до 1000 мл водой.

Буферный раствор с pH 10. Готовят растворением в воде 54 г хлористого аммония. К раствору прибавляют 350 мл аммиака и объем доводят до 1000 мл водой.

#### 4. Калибровочные графики для определения железа и марганца

Для построения калибровочных графиков готовят соответствующие шкалы стандартов. Для этого чистые фильтры вывлекают из пакетов, обрезают опресованные края и помещают в фарфоровые чашки. Затем на фильтры наносят стандартные растворы в соответствии с таблицами I и 2 и обрабатывают аналогично пробам (п.6.8).

Таблица I  
Стандартные растворы для определения железа

Растворы	№№ стандартов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный раствор с содержанием железа 0,01мг/мл, мл	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Содержание железа, мкг	0	2,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0

Таблица 2  
Стандартные растворы для определения марганца

Растворы	№ стандартов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандарт- ный раствор с содержанием марганца 0,01 мг/мл, мл	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,9	1,2
Содержание мар- ганца, мкг	0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	9,0	12,0

По полученным средним данным из 6 проб строят калибровочные гра-  
фики в координатах "концентрация - оптическая плотность".

#### 5. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации исследуемый  
воздух аспирирует через фильтр со скоростью 40 л/мин в течение 25  
минут. В зоне отбора пробы замеряют температуру и барометрическое  
давление.

#### 6. Ход анализа

После отбора пробы фильтр вынимает из патрона, обрезает опрессо-  
ванные края и помещает в фарфоровый тигель. Тигель ставят в холодную  
муфельную печь, постепенно поднимают температуру, озоляют и прокали-  
вают пробу при температуре 600-700°C в течение 30 минут. Тигель охлаж-  
дают, прибавляют 2 - 3 мл конц. соляной кислоты и растворяют сухой  
остаток при нагревании до 80°C. Раствор переносят в мерную колбу ем-  
костью 25 мл. Тигель ополаскивают водой, которую переносят в ту же  
колбу (раствор А).

Аналогично и одновременно готовят контрольную пробу, используя  
для этой цели чистый фильтр.

#### 6.1. Определение железа в пробе

В мерные колбы емкостью 25 мл помещают по 5 мл раствора А и ком-

контрольной пробы, прибавляют по 5 мл воды, по 1 мл 1% раствора трилона Б, по 1 мл 10% раствора калий-нитрий виннокислого, по 2 мл 10% раствора гидроксилamina, по 2 мл 0,2% 0-фенантролина и по 5 мл буферного раствора с рН 5. Растворы доводят водой до метки и перемешивают. Через 10 минут замеряют оптическую плотность пробы на ФЭК в кюветках с рабочей длиной 10 мм при длине волны 500 нм.

#### 6.2. Определение марганца в пробе

В одну делительную воронку емкостью 50 мл помещают 15 мл раствора А, в другую – 15 мл контрольного раствора, прибавляют по 1 мл 10% раствора калий-нитрий виннокислого, по 2 мл 5% раствора роданида калия, по 3 мл 10% раствора гидроксилamina, по 5 мл буферного раствора с рН 10 и по 2 мл 0,1% раствора реагента ПАН. Растворы в делительных воронках перемешивают, прибавляют по 10 мл хлороформа и проводят экстракцию. После разделения фаз органический слой обирают в сухую мерную колбу емкостью 25 мл. Экстракции хлороформом повторяют еще 2 раза порциями по 5 мл хлороформа. Органические экстракты объединяют и объем их доводят в мерной колбе до метки хлороформом. Замеряют оптическую плотность полученного раствора на ФЭК при длине волны 564 нм относительно контрольной пробы в кюветках с рабочей длиной 10 мм.

#### Расчет результатов анализа

Содержание железа С (или марганца  $C_{\Gamma}$ ) в мг/м<sup>3</sup> вычисляют по формуле:

$$C = \frac{25 \cdot a}{V \cdot V_{20}}$$

где а – содержание железа (марганца), найденное по калибровочному графику, мкг; V – объем раствора, взятый для анализа, мл;  $V_{20}$  – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

Содержание марганец-цинкового феррита в воздухе (X) в мг/м<sup>3</sup> вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot 2; \quad X_I = C_I \cdot 6,7$$

где  $C$  - содержание железа ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ), а  $C_I$  - содержание марганца ( $\text{мг}/\text{м}^3$ ) в пробе; 2 и 6,7 - соответственно коэффициенты пересчета железа и марганца на феррит. Если содержание феррита, найденное по двум формулам, отличается незначительно, то это служит свидетельством, что в воздухе находится порошок марганец-цинкового феррита.

## МЕТАН, ЭТАН, ПРОПАН, ЭТИЛЕН, ПРОПИЛЕН, н-БУТАН, ИЗОБУТАН x)

Вещество	Формула	Мол. масса	Т <sub>в</sub> мп. кип., °С	Растворимость
Метан	CH <sub>4</sub>	16,04	-161,5	хорошо-в этиловом эфире, в воде почти нерастворим
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	-88,6	хорошо растворим в спирте
Этилен	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	28,05	-103,9	хорошо растворим в спирте, эфире
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,09	- 42,2	растворим в эфире
Пропилен	CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	42,08	- 47,8	растворим в спирте, уксусной кислоте
Изобутан	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	58,12	- 11,7	в эфире, хлороформе, спирте растворим
н-Бутан	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	58,12	- 0,5	растворим в спирте, эфире;

В воздухе вещества могут находиться в газообразном состоянии.

## I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на использовании газодсорбционной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры.

Погрешность определения ±10%

Предел обнаружения при работе на шкале измерителя малых токов  $10 \times 10^{-12}$  А и диапазон измеряемых концентраций:

x) Н. И. Казнина, Н. В. Зябкина, Н. П. Зиновьева, НИИ общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР

Вещества	Предел обнаружения, мкг	Диапазон измеряемых концентраций, мг/м <sup>3</sup>
Метан	0,001	0,2 - 2000
Этан	0,0025	0,5 - 200,0
Этилен	0,0025	0 5 - 200,0
Пропан	0,004	0,8 - 180,0
Пропилен	0,004	0,8- 180,0
н-Бутан	0,0025	0,5 - 200,0
изо-Бутан	0,003	0,6 - 190,0

Не мешают определению сернистый газ, оксид и диоксид углерода, оксиды азота.

## 2. Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали длиной 2м и внутренним диаметром 3мм

Пипетки газовые стеклянные емкостью 0,5-1л, ГОСТ 18954-73

Шприцы медицинские емкостью 100-150мл, ТУ 64-1-295-72

Шприцы медицинские емкостью 1-5мл, МРТУ 64-1-528-67

Секундомер, ГОСТ 5073-72

## 3. Реактивы и растворы

Поралак Q (насадка для хроматографической колонки) 50-80 меш

Метан, ТУ 609

Этилен, СТП 3817452-78

Этан, ТУ 38 101491-74

Пропилен, ТУ 38 101491-74

Пропан, ТУ 38 101490-74

изо-Бутан, ТУ 38 101492-74

н-Бутан, ТУ 38 101497-74

Азот, воздух, водород газообразные в баллонах с редукторами

Перед заполнением хроматографической колонки насадкой её промывают СМС, водой, спиртом, бензолом, четыреххлористым углеродом и высушивают в токе сухого воздуха или азота. Колонки заполняют, используя вакуумный насос (водоструйный). Затем колонку помещают в термостат прибора, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют при температуре 190-200°C в течение 24 часов с одновременной продувкой газом-носителем. По истечении этого времени колонку подсоединяют к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме прибора.

#### 4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации воздух отбирают в газовые пилетки или шприцы емкостью 100-150 мл путем десятикратного воздухообмена в течение 10 минут. Время хранения пробы не более 1 сут<sup>к</sup>

#### 5. Ход анализа

Хроматограф включают в соответствии с инструкцией и устанавливают следующий режим:

температура термостата колонок	25°C
скорость программирования температур	1°C/мин
температурный интервал	25-150°C
скорость подачи газа-носителя (азота)	40 мл/мин
скорость подачи водорода	28 мл/мин
скорость подачи воздуха	280 мл/мин
скорость диаграммной ленты	600 мм/час
времена удерживания:	
метана	1 минута
этилен	3 мин 15 сек
этан	4 мин 5 сек
пропилен	8 мин 55 сек
пропан	9 мин 30 сек
изо-бутан	3 мин 20 сек
н-бутан	4 мин 15 сек



Перед анализом отобранные пробы воздуха в пипетках или шприцах термостатируют при  $25^{\circ}\text{C}$  в течение 5 минут. Затем отбирают 5 мл пробы, и вводят в хроматографическую колонку через испаритель при температуре термостата колонок равной  $25^{\circ}\text{C}$ . и после выхода метана (через 1 мин 30 сек) включают программу температур. На полученной хроматограмме вычисляют площади пиков исследуемых веществ путем умножения высоты пика на ширину, измеренную на середине высоты. Количественную оценку проводят с использованием калибровочного графика.

#### 6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят стандартные газозо-душные смеси. Для чего в вакуумированные газовые пипетки емкостью 0,5 л вводят по 1 мл исследуемых веществ (метана, этана, бутана, пропана, этилена, пропилена, изо-бутана), отобранных из баллонов в шприцы (баллоны должны быть снабжены редукторами). Затем смесь разбавляют чистым воздухом или азотом. Концентрация каждого вещества в смеси составит: для метана—0,00143 мг/мл, этилена—0,0025 мг/мл, этана—0,00268 мг/мл, пропилена—0,00375 мг/мл, пропана—0,00381 мг/мл, изо-бутана—0,00519 мг/мл, Бутана—0,00519 мг/мл.

1 мл смеси вводят в вакуумированную газовую пипетку емкостью 1 л и разбавляют чистым воздухом или азотом. Стандартные газозо-душные смеси с содержанием 0,00143 мкг/мл метана, 0,0025 мкг/мл этилена, 0,00268 мкг/мл этана, 0,00375 мкг/мл пропилена, 0,00381 мкг/мл пропана, 0,00519 изо-бутана, 0,00519 мкг/мл н-бутана используют для калибровки детектора и построения калибровочного графика. Стандартные смеси тер-мостатируют при  $25^{\circ}\text{C}$ . В хроматографическую колонку через испаритель вводят от 1 до 5 мл смеси и на полученной хроматограмме измеряют площа-ди пиков. По полученным средним данным из 3-5-ти определений строят калибровочный график зависимости площади пика от количества вещества.

Пример расчета содержания вещества в стандартной смеси (метан)

1 грамм молекула метана составляет 16,4 г и занимает объем 22,4 л  
 1 мл метана весит 0,716 мг. При введении 1 мг метана в газовую пипетку емкостью 0,5 л концентрация метана составит:

$$0,716 \quad - \quad 500 \text{ мл} \quad \quad \quad X = \frac{0,716}{500} = 0,00143 \text{ мг}$$

1 мл смеси вводят в вакуумированную пипетку емкостью 1 л и разбавляют воздухом. Полученная газозоодушная смесь содержит 0,00143 мг/мл метана .

7. Расчет анализа

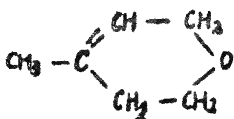
Концентрацию каждого из анализируемых веществ вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A}{Y} \text{ мг/м}^3 \quad , \quad \text{где}$$

C - концентрация вещества в атмосферном воздухе, мг/м<sup>3</sup>

A - количество исследуемого вещества, найденное в пробе воздуха, мкг

Y - объем анализируемого воздуха, л



Мол. масса 98,14

Бесцветная, прозрачная жидкость с температурой кипения 108,8°C. Растворимость в спирте, эфире, хлороформе, ацетоне, диметилаформамиде неограниченная. В воде при 20°C растворяется 2,2 г в 100 г раствора. Плотность при 20°C - 0,916 г/см<sup>3</sup>. Давление насыщенных паров при 20°C - 12 мм рт. ст.

#### I. Принцип и характеристика метода.

Метод основан на отборе проб в заподозленную среду с помощью концентрирующую трубку или газовую пилетку, последующей десорбции диэтилформамидом и газохроматографическом анализе на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Минимально определяемая величина МДП - 0,0025 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций 0,05-0,7 мг/м<sup>3</sup> при условии предварительного концентрирования (из 60 л воздуха) и 0,5 - 5,8 мг/м<sup>3</sup> без концентрирования.

Мешающее влияни. . Метод избирателен в присутствии постоянно содержащихся в воздухе веществ (воды, сернистого газа, аммиака, сероводорода, окислов углерода, озона), а также в присутствии сопутствующих веществ при производстве изопрена при их концентрациях, не превышающих 20 мг/м<sup>3</sup>: изопрена, метанола, 2-метил-2-пропанола, 3-метил-1-бутен-3-ола, 4-метилтетрагидропирана, 3-метил-3-бутен-1-ола, 4,4-диметил-1,3-диоксана.

<sup>х</sup> В.Е.Шефтер, В.А.Ушакова, М.М.Петрушкин, Е.И.Корохъ, Л.К.Вагина, ВНИИВЕТЭКНИ, Л., 1983

Погрешность определения метода 16% (с доверительной вероятностью 0,95).

Продолжительность одного измерения - 15 минут.

## 2. Аппаратура и посуда.

Хроматограф с пламенийонизационным детектором, с разделительной колонкой из нержавеющей стали длиной 3м, внутренним диаметром 3 мм.

Электроаспиратор с расходомером (поверенный по газовым часам или пенному расходомеру).

Шприцы медицинские со стеклянными поршнями емкостью 100 мл, ТУ 6421-1279-75; и емкостью 5 мл, ТУ 64-1-378-73.

Пипетки газовые, ГОСТ 18954-73.

Микрошприц МШ-10.

Секундомер.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Насос водоструйный.

Баня водяная.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74

Пипетки, ГОСТ 20292-74.

Чашка фарфоровая.

Пробирки градуированные на 5 мл, ГОСТ 10615-75.

Концентрирующие трубки стеклянные длиной 120 мм и внутренним диаметром 7-8 мм (рис. 2).

## 3. Реактивы, растворы, материалы.

4-Метил-5,6-дигидро- $\alpha$ -пиран, свежеперегнанный с содержанием основного вещества не менее 99,5%.

Исходный стандартный раствор МДП с концентрацией 600мкг/мл готовят растворением 0,03 г реактива в диметилформамиде в мерной колбе емкостью 50,0 мл. Раствор устойчив в течение 30 дней.

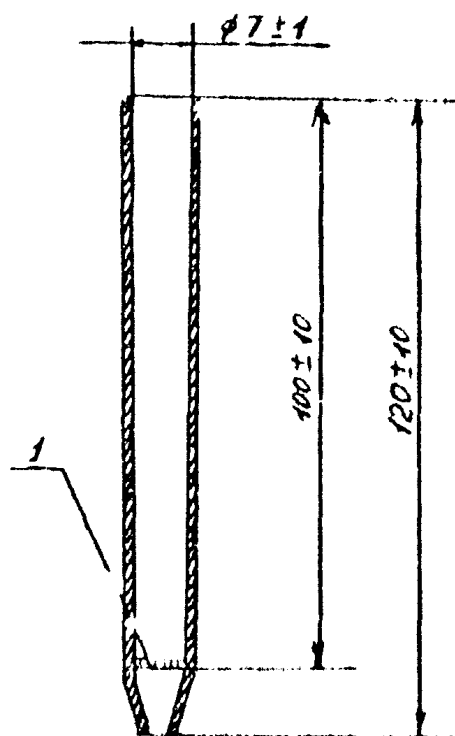


Рис. 2 Концентрационная трубка  
1 - впаивная стеклянная пластинка с отверстиями  
диаметром 1,0 - 1,5 мм

Рабочие стандартные растворы готовят в мерных колбах емкостью 50 мл разведенным диметилформамидом 0,1-0,2-0,5-0,6-0,75-1,2 мл исходного раствора общ. принятым способом. Полученные растворы содержат 1,2-2,4-6,0-7,2-9,0-14,4 мкг/мл МДП соответственно.

Растворы устойчивы в течение 10 дней.

Диметилформамид, ГОСТ 20289-74.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Хлороформ фармакопейный.

Полифениловый эфир БЭ 4Э для хроматографии, ТУ6-09-419-70, Хроматон- $\mathcal{N}$  фирмы "Уаслэкс" (или его отечественный аналог).

Насадка для хроматографической колонки. Готовят нанесением 10% полифенилового эфира БЭ 4Э на хроматон- $\mathcal{N}$  от веса последнего. Для этого навеску БЭ 4Э растворяют в хлороформе. Хроматон помещают в фарфоровую чашку и заливают подготовленным раствором, чтобы последний полностью его покрыл. Далее растворитель выпаривают сначала при комнатной температуре, затем - на водяной бане при постоянном осторожном помешивании стеклянной палочкой до исчезновения запаха.

Все операции проводятся в вытяжном шкафу.

Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118-77, концентрированная и 10%-ный раствор.

Силикагель АСК, фракции 0,5-0,25 мм, ГОСТ 3956-76.

Силикагель обрабатывают концентрированной соляной кислотой, нагретой до 50-60°C, и далее 10% ным раствором соляной кислоты до получения бесцветного раствора. Затем силикагель тщательно промывают водой до удаления хлорид-иона, (ГОСТ 10671.7-78), подсушивают до воздушно-сухого состояния и прокалывают в муфелях при 500°C в течение 3-4 часов. Хранят

смазкагель в банке с притертой пробкой.

Азот, ГОСТ 9293-74

Воздух, ГОСТ 11882-73

Водород технический, ГОСТ 3022-70.

#### 4. Подготовка хроматографической колонки.

Вымытую и высушенную колонку заполняют подготовленной насадкой и помещают в термостат хроматографа, не присоединяя к детектору. Тренируют колонку в потоке газа-носителя (азота) при скорости 40-60 мл/мин сначала по 2 часа при температурах 60-90-120-150-200°C и 5 часов при 250°C. Общая продолжительность тренировки составляет 15 часов. Подготовленную колонку подсоединяют к детектору.

#### 5. Режим работы хроматографа

Температура термостата колонки	-80°C
Температура испарителя	- 200°C
Скорость газа-носителя (азота)	- 30 мл/мин
Скорость воздуха	- 300 мл/мин
Скорость водорода	- 30 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	- 240 мм/час
Предел измерения усилителя ИМТ-0,6мА	- $5 \cdot 10^{-12}$

При указанном режиме достигается четкое разделение компонентов, сопутствующих МДП (см. табл.)

Время удерживания МДП и сопутствующих веществ

Вещество	Время удерживания	
	абсолютное, мин.	относит.
I	2	3
Формальдегид	0,8	0,09
Изопрен	0,8	0,09

I	2	3
Вода	1,5	0,16
Метанол	2,0	0,22
2-метил-2-пропанол	2,6	0,28
3-метил-1-бутен-3-ол	2,9	0,32
4-метилентетрагидропиран	6,7	0,73
4-метил-5,6-дигидро- $\alpha$ -пиран	9,2	1,00
3-метил-3-бутен-1-ол	13,4	1,46
4,4-диметил-1,3-диоксан	14,1	1,53
Диметилформамид	16,0	1,74

#### 6. Определение и расчет градуировочной характеристики.

Включают хроматограф согласно инструкции и выводят на рабочий режим (п.5). Затем анализируют рабочие стандартные растворы. Для этого в испаритель вводят последовательно по 2 мкл каждого стандартного раствора, что соответствует содержанию МДПТ - 0,0024-0,0048-0,012-0,0144-0,018-0,0288 мкг. Каждый раствор анализируют не менее 3х раз. Измеряют высоты пиков на хроматограмме.

Градуировочную характеристику "в" вычисляют по формуле:

$$в = \frac{\sum x_i / y_i}{n} \text{ мкг/мл, где:}$$

$x_i$  - содержание МДПТ в анализируемом объеме раствора, мкг.

$y_i$  - высота пика МДПТ на хроматограмме, мм

$n$  - число определений.

Проверка градуировочной характеристики проводится при изменении условий анализа, но не реже одного раза в квартал.

#### 7. Отбор проб.

Для определения разовой концентрации воздух аспирируют со скоростью 3 л/мин через концентрирующую трубку, заполненную 2 мл силикагеля, в течение 20-30 мин.

При содержании МДПТ в воздухе более 0,5 мг/м<sup>3</sup> пробы можно отбирать в газовые пилетки или шприцы, предварительно "промытые"



исследуемым воздухом не менее 6-10 раз.

После отбора пробы концы концентрирующей трубки и газовой пипетки (шприца) закрывают заглушками.

Срок хранения отобранных проб в концентрирующих трубках не более 3х суток, в шприцах (газовых пипетках) - не более 3х часов.

### 8. Ход анализа.

Включают хроматограф согласно инструкции и выводят его на режим (п.5).

8.1. В концентрирующую трубку с отобранной пробой вводят 6 мл диметилформамида порциями по 0,2-0,3 мл (через отверстие, из которого выходит воздух в процессе аспирации) и собирают первые 3 мл элюата в пробирку с притертой пробкой<sup>х</sup>. Срок хранения элюата не более одного дня.

2 мл элюата вводят в испаритель хроматографа. С момента начала регистрации на хроматограмме пика ДМФА, температуру термостата колонки повышают до 170°C и при достижении ее поддерживают на этом уровне не менее 20 минут. Затем термостат охлаждают и устанавливают рабочую температуру.

8.2. При отборе пробы в газовую пипетку или шприц отбирают 6 мл исследуемого воздуха предварительно "промытым" или медицинским шприцем и вводят в испаритель хроматографа.

В обоих случаях подсчитывают высоту пика на хроматограмме.

### 9. Расчет анализа.

9.1. Концентрацию МДП в газовой пробе "С" рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{V \cdot Q \cdot 10^3}{V} \text{ мг/м}^3, \text{ где:}$$

<sup>х</sup> Экспериментально установлено, что 3 мл ДМФА полностью элюирует МДП из концентрирующей трубки, при концентрациях в пределах 10 ЦДК.

$U$  - высота пика МДП на хроматограмме, мм

$B$  - градуировочная характеристика, выражающая количество МДП, соответствующую 1 мм, мкг/мм

$V$  - объем пробы воздуха, вводимой в хроматограф, мл.

9.2 Концентрация МДП в элюате рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{10^3 \cdot B \cdot U \cdot V_2}{V_1 \cdot V_3} \quad \text{мг/м}^3, \text{ где:}$$

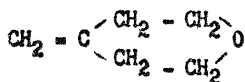
$U$  - высота пика МДП на хроматограмме, мм

$B$  - градуировочная характеристика, мкг/мм

$V_2$  - общий объем элюата, мл

$V_1$  - объем анализируемой пробы, мкл

$V_3$  - объем воздуха, взятого для анализа, л.

4-МЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАН<sup>X</sup> (1ТГП)

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$   
Мол. масса - 98,14

Бесцветная прозрачная жидкость; плотность при 20°C - 0,901 г/см<sup>3</sup>  
 $T_{\text{кип}}$  - 108,8°C; давление насыщенных паров при 20°C - 31,5 мм рт.ст.,  
 растворимость в 100 мл воды при 20°C - 2,2 г; в спирте, эфире,  
 хлороформе, ацетоне растворяется неограниченно.

## 1. Принцип и характеристика метода

Метод основан на отборе проб в заполненную силикагелем концентрированную трубку или газовую пылетку, последующей десорбции диметилформидом и газохроматографическом анализе на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Минимально определяемая величина - 0,003 мкг в анализируемом объеме пробы (2 мкл).

Диапазон измеряемых концентраций 0,075-0,9 мг/м<sup>3</sup> при условии концентрирования и 0,6-36 мг/м<sup>3</sup> без концентрирования.

Мешающие вещества. Вещества, содержащиеся в воздухе производства изопрена (формальдегид, изопрен, метанол, 2-метил-2-пропанол, 3-ие ил-1-бутен-3-ол, 4-метил-5,8-дигидро-1-пирин, 3-метил-3-бутен-1-ол, 4,4-диметил-1,3-диоксан) в количествах, не превышающих 20 мг/м<sup>3</sup> определяются не мешают.

Погрешность определения не превышает 14% относит. в диапазоне измеряемых концентраций (с доверительной вероятностью 0,95)

Продолжительность одного анализа - 20 мин.

## 2. Аппаратура и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, хроматографической колонкой из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диа-

<sup>X</sup>Шефтер В.Е., Ушакова В.А., Вагина Л.К., Петрунин М.М.  
 ВНИИХИТЕХИМ, Л., 1983

метром 3,0 мм

Электроаспиратор с расходомером (поверенный по газовым часам или ланковому расходомеру)

Шприцы медицинские со стеклянными поршнями емкостью 1 и 5 мл  
ТУ 64-I-378-73

Микрошприцы МШ-10

Шприцы со стеклянными поршнями емкостью 100 мл, ТУ 6421-1279-75

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75

Секундомер

Водоструйный насос

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74

Пробирки градуированные, емкостью 5 мл, ГОСТ 10515-75

Пипетки, ГОСТ 20292-74

Концентрирующие трубки (рис. 2, стр. 45)

Чашки фарфоровые

Водяная баня

### 3. Реактивы и растворы

4-метилентетрагидропиран (МТПП) свежеперегнанный, с содержанием основного вещества не менее 99,5%

Исходный раствор МТПП с содержанием 1,2 мг/мл. Готовят разведением 0,12 г реагента диметилформамидом в мерной колбе емкостью 100 мл.

Стандартный раствор с содержанием МТПП 150 мкг/мл готовят разведением исходного раствора диметилформамидом в 8 раз.

Рабочие стандартные растворы МТПП в диметилформамиде с содержанием 1,5-3,0-6-12-18 мкг/мл готовят в мерных колбах емкостью 50 мл разведением 0,5-1-2-4-6 мл стандартного раствора общепринятым методом, что соответствует 3-6-12-24-36 нг в 2 мл.

Насадку для хроматографической колонки готовят нанесением ПЭЭ

на Хроматон -N в количестве 10% от веса последнего. Навеску полифенилового эфира растворяют в хлороформе и заливают этим раствором навеску носителя, помещенного в фарфоровую чашку. Растворитель испаряют <sup>при комнатной температуре, а затем - на водяной бане</sup> в водной бане при осторожном помешивании стеклянной палочкой. Все операции проводятся в вытяжном шкафу.

Кислота серная, х.ч., ГОСТ 4204-77 и 50% раствор

Силикагель марки АСК, фракции 0,5-0,25, ГОСТ 3956-76, предварительно обработанный. Для этого силикагель кипятят в смеси растворов перекиси водорода и серной кислоты (1:5) по объему. Обработку проводят несколько раз до получения бесцветного раствора. Затем силикагель тщательно промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы (ГОСТ 10671-5-78), подсушивают до воздушно-сухого состояния и прокалывают в муфеле при 500°C в течение 3-4 часов. Хранят силикагель в банке с притертой крышкой в эксикаторе.

Азот, ГОСТ 9293-74

Воздух, ГОСТ 11882-73

Водород, ГОСТ 3022-70

Водорода перекись, ч.д.а., ГОСТ 10929-76 и 10-15% раствор.

#### 4. Приготовление хроматографической колонки

Промытую и высушенную колонку заполняют насадкой и тренируют в токе газа-носителя (при скорости 40-60 мл/мин) сначала по 2 часа при температурах 60-90-120-150-200°C и 5 часов - при температуре 250°C. Общая продолжительность тренировки - 15 часов, после чего колонку подсоединяют к детектору.

#### 5. Режим работы хроматографа

Температура термостата колонки	- 80°C
Температура испарителя	- 200°C
Скорость газа-носителя (азота)	- 30 мл/мин

Скорость воздуха	- 300 мл/мин
Скорость водорода	- 30 мл/мин
Скорость движения диаграммной ленты	- 240 мм/час
Предел измерения усилителя ИМТ-0,5, ма	- $5 \cdot 10^{-12}$

При указанных условиях достигается четкое разделение компонентов, сопутствующих МГП. Времена их удерживания приведены в таблице.

Таблица

Вещество	Время удерживания	
	абсолютное, мин	относительное
Формальдегид	0,8	0,10
Изопрен	0,8	0,10
Вода	1,5	0,20
Метанол	2,0	0,30
2-метил-2-пропанол	2,6	0,40
2-метил-1-бутен-3-ол	2,9	0,40
4-метилантетрагидропиран	6,7	1,00
4-метил-5,6-дигидро-4-пирен	9,2	1,40
3-метил-3-бутен-1-ол	13,4	2,00
4,4-диметил-1,3-диоксан	14,1	2,1
Диметилформид	16,0	2,4

#### 6. Определение и расчет градуировочной характеристики

Включают хроматограф согласно инструкции и выводят на рабочий режим (п.5). В испаритель вводят последовательно по 2 мл рабочих растворов, что соответствует содержанию 0,003-0,006-0,012-0,024-0,036-0,072 мкг. Каждый раствор анализируют не менее 3-х раз. Изменяют высоты пиков на хроматограмме. Градуировочную характеристику

"а" вычисляют по формуле:

$$a = \frac{\sum x_i/y_i}{n} \text{ мкг/мл, где}$$

$x_i$  - содержание МТПП в анализируемом объеме раствора, мкг

$y_i$  - высота пика МТПП на хроматограмме, мм

$n$  - число определений

Проверка градуировочной характеристики проводится при изменении условий анализа, но не реже одного раза в месяц.

### 7. Отбор проб

Для определения разовой концентрации воздух аспирируют со скоростью 3 л/мин через концентрирующую трубку, заполненную 2 мл силикагеля, в течение 20-30 минут.

При содержании в воздухе более 0,5 мкг/м<sup>3</sup> пробы можно отбирать в газовые пипетки или шприцы емкостью 100 мл, предварительно "промытые" исследуемым воздухом не менее 10 раз.

После отбора пробы концы концентрирующей трубки и газовой пипетки (шприца) закрывают заглушками.

Срок хранения отобранных проб в концентрирующей трубке не более 3-х суток, в шприцах (газовых пипетках) - не более 3-х часов.

### 8. Ход анализа

8.1. В концентрирующую трубку с отобранной пробой вводят диметилфориамид порциями по 0,2-0,3 мл (через отверстие, из которого выходит воздух в процессе аспирации) и собирают в пробирку с пробкой 3 мл элюата. Срок хранения элюата не более одного дня.

2 мл элюата вводят в испаритель хроматографа, с момента начала регистрации на хроматограмме пика ДМФА температуру термостата колонки повышают до 170°C и по достижении ее поддерживают на этом уровне не менее 20 мин. Затем термостат охлаждают и устанавливают рабочую температуру.

8.2. При отборе пробы в газовую пипетку или в шприц отбирают 5 мл исследуемого воздуха предварительно "промытым" им медицинским шприцом и вводят в испаритель хроматографа 1-5 мл в зависимости от концентрации МТПП.

#### 9. Расчет анализа

Концентрацию МТПП в газовой пробе "С" вычисляют по формуле:

$$C = \frac{v \cdot y \cdot 10^3}{V} \text{ мг/м}^3, \text{ где:}$$

$V$  - объем пробы воздуха, вводимой в хроматограф, мл

$y$  - высота пика МТПП на хроматограмме, мм

$v$  - градуировочная характеристика, выражающая количество МТПП, соответствующее 1 мм, мкг/мм

Концентрацию МТПП в элюате " $C_1$ " рассчитывают по формуле:

$$C_1 = \frac{10^3 \cdot v \cdot y \cdot V_2}{V_1 \cdot V_3}, \text{ где}$$

$y$  - высота пика МТПП на хроматограмме, мм

$v$  - градуировочная характеристика, мкг/мм

$V_2$  - общий объем элюата, мл

$V_1$  - объем анализируемой пробы, мкл

$V_3$  - объем воздуха, взятого для анализа, л



МОНОМЕТИЛАМИН х)  
(метиламин, аминометан)

$\text{CH}_3\text{NH}_2$

Мол. масса  
31,06

Бесцветный газ. Температура плавления  $-92,5^\circ\text{C}$ , температура кипения  $-7,5^\circ\text{C}$ . Хорошо растворим в воде, спиртах, эфире.

Политропный яд, поражающий центральную нервную систему.

I. Принцип и характеристика метода

Метод основан на конденсации амина с п-нитрофенилдиазонием и фотометрическом определении продукта реакции в щелочной среде.

Предел обнаружения  $0,1^{\text{мкг}}$  монометиламина в анализируемом объеме раствора.

Вторичные и третичные алкиламины не мешают определению. Аммиак мешает определению в количестве выше 50 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций составляет от 0,004 до 0,06 мг/л<sup>3</sup>

2. Аппаратура

Поглотительные приборы с пористой пластинкой, ТУ 25-III08I-75

Фотозлектроколориметр со светофильтром с максимумом поглощения при длине волны 510 нм

Колбы мерные, ТУ 1770-74

Фильтры, ГОСТ 202.2-74

Бюреточные чашки емкостью 25 мл

Аспираторное устройство

3. Реактивы и растворы

Монометиламин, 20-30%-й раствор

Основной стандартный раствор монометиламина. Концентрацию амина устанавливают титриметрически. Из исходного монометиламина готовят  
х) В.А.Виноградова, Е.Н.Помазова, Новосибирский ИИИ гигиены МЗ РСФСР

0,3-0,4% водный раствор. Для чего в коническую колбу емкостью 100 мл вносят 10-15 мл воды и точно 10 мл 20-30% раствора монометиламина, добавляют 2 капли 0,1% раствора метилового красного и титруют из бюретки 0,1н раствором серной кислоты до появления розового окрашивания. 1мл 0,1н раствора серной кислоты соответствует 3,1мг монометиламина в мл стандартного раствора

Рабочий стандартный раствор монометиламина с содержанием 1мкг/мл готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора 0,01н раствором соляной кислоты

Кислота соляная, ГОСТ 3118-67, 1 н, 0,01 н растворы

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, 0,1 н раствор

Метиловый красный, 0,1% раствор

Натр едкий, ГОСТ 4203-66, 20% раствор

Калия фосфат однозамещенный, ГОСТ 4198-48

Натрий тетраборнокислый ( $M_2E_4O_7 \cdot 10H_2O$  -бура)

Буферный раствор. 4,08 г фосфата калия и 1,6 г буры растворяют в 80 мл воды, добавляют 6,35 мл 20% раствора едкого натра и доводят объем до 100 мл водой

Натрия нитрит, 1% раствор

п-Нитроанилин, ТУ 6-09-258-70

п-Нитрофенилдиазоний, (готовят перед употреблением)

10 мл 0,1% раствора п-нитроанилина в пробирке с притертой пробкой охлаждают льдом в течение 20 минут. Так же охлаждают небольшое количество (3-4мл) 1% раствора нитрита натрия. После охлаждения к 10 мл п-нитроанилина приливают 1 мл нитрита натрия.

#### 4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации монометиламина воздух со скоростью 2 л/мин аспирируют через поглотительный прибор, заполненный 5-ю мл 0,01 н раствора соляной кислоты.

Для определения среднесуточной концентрации монометиламина отбирают пробу воздуха в течение суток через 12 интервалов, равномерно распределенные в течение суток, в условиях отбора проб при определении максимальной разовой концентрации.

#### 5.Ход анализа

2 мл пробы помещают в колориметрическую пробирку, вносят 4 мл буферной смеси, перемешивают и охлаждают в воде со льдом в течение 5 минут. Затем вносят 0,5 мл п-нитрофен-диазония, перемешивают и оставляют на 15 минут. По истечении этого времени приливают 1 мл раствора едкого натра. Через 15 минут измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов при длине волны 510 нм в кювете с толщиной рабочего слоя 1 см по отношению к контрольной пробе. Количественную оценку проводят с использованием калибровочного графика.

#### 6.Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов (таблица 1). Каждый стандарт обрабатывают в условиях анализа пробы (п.5).

Таблица 1

Шкала стандартов для определения монометиламина

Растворы	Номера стандартов								
	0	1	2	3	4	5	6	7	
Стандартный раствор с содержанием 1мкг/мл монометиламина, мл	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	
Раствор соляной кислоты, 0,01 н, мл	2	1,9	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,5	
Буферная смесь, мл	во все стандарты по 4 мл								
п-Нитрофенилдиазоний	во все стандарты по 0,5 мл								
Раствор едкого натра	во все стандарты по 1 мл								
Содержание монометиламина, мкг	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	

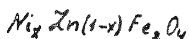
Измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов при длине волны 510 нм и по полученным средним данным из 3-5 определений строят калибровочный график зависимости оптической плотности от количества монометиламина в пробе.

#### 7. Расчет анализа

Концентрации монометиламина в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot v}{y \cdot v_1} \quad \text{мг/м}^3, \quad \text{где}$$

- С – концентрация монометиламина в воздухе, мг/м<sup>3</sup>  
 а – количество вещества, найденное в анализируемом объеме пробы, мг  
 в – общий объем раствора пробы, мл  
 v<sub>1</sub> – объем раствора пробы, взятый для анализа, мл  
 У – объем исследуемого воздуха, л



Мол. масса 238.4 + 239.1

где "x" принимает значения от 0,3 до 0,4 для разных марок феррита

Кристаллическое вещество, температура плавления 1500°C. Не растворяется в воде, не имеет запаха, не летуч.

### 1. Принципы и характеристика метода

Определение основано на образовании двух окрашенных комплексных соединений при взаимодействии железа с О-фенантролином и никеля - с диметилглиоксимом.

Нижний предел обнаружения железа - 2,0 мкг, никеля - 0,5 мкг в анализируемом объеме.

Диапазон измеряемых концентраций для железа от 0,01 до 0,6 мг/м<sup>3</sup>, для никеля от 0,001 до 0,01 мг/м<sup>3</sup>. x) x)

Определение железа в присутствии трилона Б не мешают барий, титан, алюминий, висмут, никель, марганец, кадмий. Определение никеля в присутствии калий-натрий ванадата не мешают железо, цинк.

Погрешность определения ± 20% при доверительной вероятности 0,95.

### 2. Аппаратура и посуда

Аспирационное устройство с расходомером для измерения скорости и объем аспирируемого воздуха.

x) Модификация Розенблат Е.Н., Ивеновой К.П., Ермаченко Т.П. ВНИИРеактивэлектрон, Донецкий Государственный медицинский институт им. М.Горького

x) x) При анализе Ю ПДК и выше следует использовать меньший объем пробы.

Патрон для закрепления фильтров

Фильтры АФА-ВП-Ю

Фотоэлектроколориметр с максимумом пропускания при длине волны 500 нм, кюветами длиной 10 и 30 мм и с погрешностью измерения  $\pm 1,0\%$ .

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74 емкостью 100 и 25 мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74 на 4-2-1 с ценой деления 0,01 мл

Цилиндр емкостью 50 мл, ГОСТ 1770-74 с ценой деления 0,1 мл

Печь муфельная

Тигли фарфор зме

Барометр, ГОСТ 23696-79

Весы аналитические ВЛА-200, ГОСТ 1949-74

### 3. Реактивы и растворы

Калий-натрий виннокислый, ГОСТ 5843-70, 10% раствор

Кислота азотная, ГОСТ 701-74 х.ч., разбавленная 3.2

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, х.ч.

Кислота уксусная, ГОСТ 61-75, ледяная

Гидроксид аммиака, ГОСТ 136-63, 10% раствор

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, х.ч., концентрированная и

0,1 н раствор

Трилон Б, ГОСТ 10652-73, ч.д.а. 1% раствор

Аммоний уксуснокислый, ГОСТ 3117-68, х.ч.

Аммиак водный, ГОСТ 3760-64, ч.д.а.

О-Фенантролин, индикатор, 0,2% раствор в 0,1 н растворе соляной кислоты.

Квасцы железосамочийные, ГОСТ 4206-48, х.ч.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Никель метиллический, ГОСТ 848-56, о.с.ч.

Диметилглиоксим 1% раствор в 5% растворе едкого натра.

Натр едкий, ГОСТ 4328-66, х.ч. 5% раствор

Персульфат калия, ГОСТ 4146-65, ч.д.а., 4% свежеприготов-

ленный раствор.

Исходный стандартный раствор железа с содержанием 0,1 мг/мл готовят растворением в мерной колбе вместимостью 100 мл 0,0864 г соли железаммонийных квасцов  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  в 80 мл воды с добавлением 1 мл концентрированной серной кислоты и до метки доводят водой.

Рабочий стандартный раствор железа с содержанием 10 мкг  $Fe^{3+}$ /мл готовят разведением исходного раствора в 10 раз 0,01 н раствором серной кислоты. Готовят перед использованием.

Исходный стандартный раствор никеля с содержанием 0,1 мг/мл готовят следующим образом: 0,100 г никеля металлического помещают в фарфоровую чашку и растворяют в 30 мл разбавленной (3:2) азотной кислоты при нагревании до  $80^\circ C$  на водяной бане, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и до метки доводят водой. Рабочий стандартный раствор с содержанием никеля 10 мкг/мл готовят разбавлением исходного раствора водой в 10 раз. Готовят перед использованием.

Буферный раствор с pH 5 готовят растворением в воде 150 г уксуснокислого аммония. К раствору добавляют 20 г ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 100 мл водой.

#### 4. Калибровочные графики для определения железа и никеля

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов. Для этого чистые фильтры извлекают из пакета, обрезают край и помещают в фарфоровые чашки. Затем на фильтры наносят рабочий стандартный раствор в соответствии с таблицами 1 и 2 и обрабатывают аналогично пробам (п. 6).

Таблица 1

Стандартные растворы для определения железа

Растворы	№№ стандартов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный раствор с содержанием железа 0,01 мг/мл, мл	0	0,2	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Содержание железа, мкг	0	2,0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0

Таблица 2

Стандартные растворы для определения никеля

Растворы	№№ стандартов						
	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий стандартный раствор с содержанием никеля 0,01 мг/мл, мл	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,6
Содержание никеля, мкг	0	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0

По полученным средним данным на 6 проб отрезт калибровочные графики в координатах "концентрация — оптическая плотность".

### 5. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации воздуха аспирируют через фильтр со скоростью 25 л/мин в течение 25 минут. В зоне отбора пробы замеряют температуру и барометрическое давление.



## 6. Ход анализа

После отбора пробы фильтр вынимают из патрона, обрезают эпрессованные края и помещают в фарфоровый тигель. Тигель ставят в коледную муфельную печь, постепенно поднимают температуру, эзеляют и прокаливают пробу при температуре 600-700° в течение 30 мин. Охлаждают тигель, прибавляют 2-3 мл концентрированной соляной кислоты и растворяют сухой остаток при нагревании до 80°C. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл. Тигель эпласкивают водой, которую переносят в ту же колбу (раствор А). Объем доводят до метки водой. Аналогичные и одновременно готовят контрольную пробу, используя для этой цели чистый фильтр.

### 6.1. Определение железа в пробе

В мерные колбы вместимостью 25 мл помещают по 5 мл раствора "А" и контрольной пробы, прибавляют по 5 мл воды, по 1 мл 1% раствора трилона Б, по 1 мл 1% раствора калий-натрий виннокислого, по 2 мл 10% раствора гидроксилamina, по 2 мл 0,2% 0-фениантролина и по 5 мл буферного раствора с рН 5. До метки растворы доводят водой и перемешивают. Через 10 минут измеряют оптическую плотность эткисительно контрольной пробы на фотекслериметре в кветках с рабочей длиной 10 мм, при длине волны 500 нм.

### 6.2. Определение никеля в пробе

В мерные колбы вместимостью 25 мл помещают по 15 мл раствора "А" и контрольной пробы, прибавляют по 2 мл 10% раствора калий-натрий виннокислого, по 1 мл 1% раствора диметилглиоксима, по 2 мл 4% раствора перосульфата калия, по 4 мл концентрированного аммиака и до метки доводят водой. Измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотэлектрэкслериметре при длине

велины 445 нм относительно контрольной пробы в клетках с рабочей длиной 30 нм.

Расчет результатов анализа

Содержание железа  $C$  (или никеля  $C_I$ ) в  $\text{мг/м}^3$  вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot 25}{V \cdot V_{20}}$$

где  $a$  — содержание железа (никеля), найденное по калибровочному графику,  $\text{мкг}$ ;  $V$  — объем раствора, взятый для анализа,  $\text{мл}$ ;  $V_{20}$  — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям.

Содержание никель-цинкового феррита в воздухе ( $X$ ,  $\text{мг/м}^3$ ) вычисляют по формулам:

$$X = C \cdot 2,2$$

$$X = C_I \cdot 10,5$$

где  $C$  — содержание железа в  $\text{мг/м}^3$ , а  $C_I$  — никеля в  $\text{мг/м}^3$ , найденного в пробе; 2,2 и 10,5 — коэффициенты пересчета железа и никеля на феррит.

Если содержание феррита, найденное по двум формулам, близки, то это служит свидетельством, что в воздухе находится перешок никель-цинкового феррита.

Агрегатное состояние - бесцветный газ без запаха. Окись углерода, связывая гемоглобин крови, нарушает функцию дыхания, затрудняет доставку кислорода к органам и тканям.

Название вещества	Эмпирическая формула	Мол. масса	Т-ра кип., °С	Плотность по возд.	Растворимость
Окись углерода	CO	28,01	-191,5	0,967	растворима в этаноле, бензоле

#### 1. Принципы и характеристика метода.

Определение окиси углерода основано на применении метода реакционной газовой хроматографии, включающего разделение окиси углерода и сопутствующих компонентов на колонке с молекулярными ситами, конверсию окиси углерода в метан в присутствии никромового катализатора и водорода и детектирование метана пламенно-ионизационным детектором (ПИД), без предварительного концентрирования.

Нижний предел обнаружения - 0,0004 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций в воздухе от 0,2 до 30,0 мг/м<sup>3</sup>. Метод избирателен.

Погрешность определения  $\pm$  5 %.

#### 2. Аппаратура.

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Колонка из стали внутренним диаметром 3 мм и длиной 2 м

Метанатор - трубка из нержавеющей стали внутренним диаметром 3 мм и длиной 25 см, изогнутая в виде U-образной петли

Аспирационное устройство

х) И. С. Новикова, Л. М. Кедик, ВНИИ железнодорожной гигиены ГВСУ МПС СССР

Пипетки газовые вместимостью 0,1 - 0,5 л или резиновые  
футбольные камеры.

Шприцы цельностеклянные емкостью 100 мл, ТУ 64-I-1279-75

Муфель электрический, ТУ 16-93I-098-67

Набор сит "Физприбор"

Система газоснабжения СГС-2, ТУ 6-09-I.550.044-72

Микрокомпрессор ВК-I, ТУ 25-06.926-77

Линейка

Секундомер, ГОСТ 5073-72

### 3. Реактивы и материалы

Гелий или азот особой чистоты

Водород газообразный технический, ГОСТ 3022-70 или от системы газоснабжения.

Воздух газообразный, ГОСТ 17433-72 или от микрокомпрессора

Молекулярные сита СаА, ТУ 3840I-2I3-78 - наполнитель колонки

Нихромовая проволока марки Х20Н80, ГОСТ 12766-67

Стандартная аттестованная смесь окиси углерода с воздухом или азотом с концентрациями 1,0 - 20,0 мг/м<sup>3</sup>.

#### Приготовление колонки и метанатора

Стальную колонку перед заполнением промывают несколько раз водой, бензолом, гексаном, ацетоном, после чего окончательно высушивают колонку гелием или азотом для удаления из нее паров. Молекулярные сита СаА измельчают, отсеивают фракцию 0,25-0,5 мм и прокалывают в течение 4-х часов при температуре 350°C. Охлажденным в эксикаторе адсорбентом механически заполняют колонку. Нихромовую проволоку диаметром 0,15-0,25 мм нарезают кусочками длиной до 3-х мм, прокалывают в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 2-х часов. Охлажденным в эксикаторе катализатором заполняют метанатор, концы которого закрывают пробками

из стекловаты. Концы метанатора, согнутого в виде U-образной петли, помещают в полые трубки испарителя. Верхнюю часть метанатора изолируют стекловатой и закрывают металлическим кокухом. Собирают газовую схему согласно рис. 3, для чего к выходу колонки подсоединяют тройник из нержавеющей стали (для подвода водорода), который соединяют с одним из концов метанатора. Второй конец метанатора соединяют с детектором. Перед началом работы адсорбент активируют пропуская через олонку газа-носителя при температуре 250°C, а катализатор активируют в токе водорода при температуре 325°C в течение 6 часов (нагрев метанатора обеспечивается термостатом испарителя).

#### 4. Отбор проб.

Пробы воздуха отбирают в газовые пипетки, через которые прокачивают десятикратный объем анализируемого воздуха, или в резиновые футбольные камеры с помощью резиновой груши или насоса. Пробы с концентрациями окиси углерода до 5,0 мг/м<sup>3</sup> можно хранить в течение 15 суток.

#### 5. Ход анализа.

Перед анализом включают хроматограф в соответствии с прилагаемыми инструкциями и выводят на следующий режим:

температура термостата колонки	80°C
температура термостата испарителя (метанатора)	235°C
скорость подачи газа-носителя (гелия или азота)	35 мл/мин
скорость подачи водорода	35 мл/мин
скорость подачи воздуха	270 мл/мин
время удерживания окиси углерода	1 или 40 сек

Ввод пробы в хроматограф осуществляют крапом-дозатором через дозирующую петлю. Для этого отбирают около 20 мл воздуха шприцем из резиновой камеры и продувают им дозирующую петлю. Из газовых пипеток пробу воздуха вытесняют в дозирующую петлю насыщенным раствором хлористого натрия.

### 6. Количественное определение.

Для количественного определения окиси углерода используют метод параллельного сравнения параметров рассчитываемого пика с параметрами пика, полученного в результате введения известного количества окиси углерода (сравнение со стандартом). Для этого перед анализом и после анализа проб вводят в хроматограф стандартную аттестованную смесь окиси углерода аналогично пробам. Концентрация окиси углерода в стандартной смеси должна быть близка по величине к анализируемой. Количественную оценку пиков проводят по их высотам.

### 7. Расчет анализа.

Концентрацию окиси углерода ( $\text{мг/м}^3$ ), присутствующей в анализируемом воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{Ст.}} \times H_2}{H_1} \quad \text{мг/м}^3, \text{ где}$$

$C_{\text{Ст.}}$  - концентрация окиси углерода в стандартной аттестованной смеси, введенной в хроматограф,  $\text{мг/м}^3$ ;  $H_1$  - высота пика окиси углерода стандартной смеси, мм;  $H_2$  - высота пика окиси углерода в пробе.

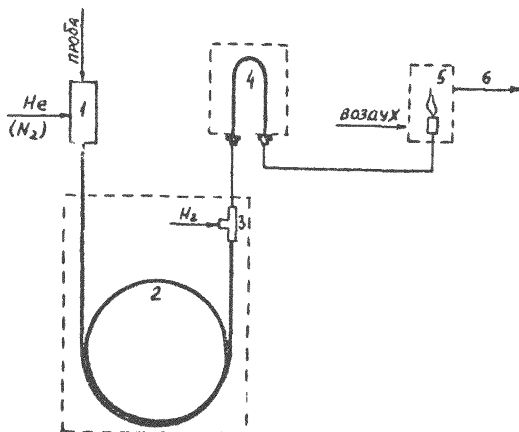


Рис. 3 Схема газовых линий газохроматографической системы:

- 1 - кран-дозатор;
- 2 - хроматографическая колонка;
- 3 - тройник;
- 4 - метанатор;
- 5 - детектор;
- 6 - выход детектора.

РТУТЬ                    х)  
( АТОМНО-АБСОРЦИОННЫЙ МЕТОД)

Метод основан на окислении паров ртути смесью серной кислоты и марганцевокислого калия до  $Hg^{2+}$  в процессе поглощения из воздуха, восстановлении двуформатом олова и переведении восстановленных паров ртути в газовую фазу с последующим измерением концентрации до поглощения в газовой кювете светового излучения с длиной волны 253,7 нм парами ртути, находящимися в атомарном состоянии.

Минимально определяемое количество ртути - 0,0001 мкг/мл.

Диапазон измеряемых концентраций - 0,0003-0,001 мг/м<sup>3</sup>.

Методика избирательна в присутствии органических веществ, влияние которых устраняется добавлением к пробе раствора перманганата калия в кислоте.

Предельно допустимая концентрация ртути в воздухе - среднесуточная - 0,0003 мг/м<sup>3</sup>.

### 1. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации через 2 последовательно соединенных поглотительных прибора Рихтера, заполненных 10 мл поглотительного раствора, аспирируют исследуемый воздух со скоростью 2 л/мин в течение 30 минут.

Для определения среднесуточной концентрации пробы отбирают через один поглотительный прибор, заполненный 10 мл поглотительного раствора 6 раз в сутки через равные промежутки времени

---

х) Трегер С.В. Киевский научно-исследовательский филиал ГОСНИИХЛОПРОЕКТА



в течение 15 мин со скоростью 2 л/мин. При наполнении прибора отмечают уровень жидкости, который периодически доводят до первоначального.

## 2. Аппаратура, материалы и реактивы

Для проведения определения применяют следующие аппаратуру и реактивы:

- электроаспиратор с расходомером;
- атомно-абсорбционный спектрофотометр фирмы Бекман модель 1236 или марки "Сатурн-1";
- лампа с полым катодом для определения ртути;
- воздушный компрессор (или сжатый воздух, азот в баллонах), ТУ 26-04-528-75;
- реометр капиллярный с диапазоном измеряемых скоростей 0,3-0,9 л/мин;
- пробирки со шлифами В 14, емкостью 15 мл;
- кювета стеклянная цилиндрическая диаметром 10 мм с кварцевыми оконками, снабженная отроутками для ввода и вывода воздуха;
- барботер;
- кислота серная, ГОСТ 4204-66, 10% раствор;
- кислота азотная, ГОСТ 701-78';
- калий марганцевокислый, ГОСТ 4527-65, 4% раствор готовят перед употреблением;
- олово двухлористое, ГОСТ 4780-79;
- окись ртути (желтая), ГОСТ 5230-50;
- кальций хлористый, ГОСТ 4460-66 (плавленый);
- олово металлическое.

### 3. Подготовка к анализу

#### Приготовление поглотительного раствора

Готовят 3% раствор марганцевокислого калия. Перед употреблением в поглотительный прибор заливает отдельно 3 мл раствора перманганата калия и 3 мл 10%-ного раствора азотной кислоты.

#### Приготовление раствора олова двухлористого

Готовят 20% раствор; для этого растворяют 20 г соли в 20-30 мл азотной кислоты при нагревании до полного растворения. Охлажденный раствор доводят до 100 мл водой и добавляют 2 гранулы металлического олова. Раствор продувают воздухом для освобождения его от возможных следов ртути.

Приготовление исходного стандартного раствора ртути с содержанием 1 мкг/мл.

Готовят растворением 0,1079 г окиси ртути в 3-5 мл азотной кислоты при слабом нагревании. Охлажденный раствор доводят до 100 мл водой.

Приготовление стандартного раствора ртути с содержанием 10 мкг/мл.

Готовят разбавлением исходного раствора в мерной колбе на 100 мл, содержащей 5 мл азотной кислоты. Раствор устойчив в течение 3 дней.

Приготовление рабочего стандартного раствора ртути с содержанием 0,01 мкг/мл.

Готовят разбавлением стандартного раствора в мерной колбе на 100 мл, содержащей 5 мл азотной кислоты.

#### Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов в мерных колбах емкостью 100 мл согласно таблице

Таблица

Растворы для приготовления икали стандартов при определении ртути

Раствор	Номер стандартного раствора				
	1	2	3	4	5
Рабочий стандартный раствор (0,01 мкг/мл)	0	5,0	10,0	20,0	40,0
Азотная кислота, мл	5	5	5	5	5
Дистиллированная вода, мл	до 100 мл в каждую колбу				
Концентрация Hg <sup>2+</sup> , мкг/мл	0	0,0005	0,01	0,02	0,04

При построении калибровочного графика условия анализа должны быть идентичными условиям анализа рабочих проб.

Построение калибровочного графика необходимо проводить не менее, чем по 5 параллельных измерений для каждой концентрации ртути. На основании полученных данных строят графическую зависимость средних значений оптических плотностей от концентрации ртути.

#### 4. Проведение анализа

В атомно-абсорбционном спектрофотометре газовую горелку заменяют газовой кюветой. Включают прибор согласно прилагаемой к нему инструкции. Через кювету пропускают воздух (азот) и устанавливают нулевое показание оптической плотности. Для анализа 1 мл пробы переводят в пробирку, доводят объем раствора дистиллированной водой до 3 мл, вводят туда же 0,2 мл раствора двухлористого олова, присоединяют пробирку к шлифу и продувают азотом с той же скоростью. Отмечают показания оптической плотности.

#### 5. Обработка результатов

Концентрацию ртути ( $\text{Смг/м}^3$ ) в исследуемом воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{\alpha \cdot Y}{Y_a \cdot Y_0} \text{ -- мг/м}^3$$

где  $\alpha$  - количество ртути в исследуемом растворе по калибровочному графику, мкг

$Y$  - общий объем исследуемого раствора, мл

$Y_a$  - объем исследуемого раствора, взятого для анализа, мл

$Y_0$  - объем исследуемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л

## СВИНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ <sup>х)</sup>

(Фотометрический метод с сульфарсазеном)

### 1. Принцип и характеристика метода

Определение основано на взаимодействии неорганических соединений свинца с сульфарсазеном с образованием вещества, окрашенным в красный цвет, с последующим фотометрированием растворов при длине волны 510 нм.

Определению не мешают цинк, медь.

Предел обнаружения 1 мкг в анализируемом объеме пробы.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,00024 до 0,0024 мкг/м<sup>3</sup> при отборе пробы воздуха 5,0 м<sup>3</sup>.

### 2. Аппаратура

Аспирационное устройство

Патроны металлические или из флексигласа для крепления фильтров ФЭК со светофильтром с максимумом светопропускания при длине волны 510 нм и кюветой толщиной слоя 10 мм

Фильтры АФА-ХА-20, площадь 40 см<sup>2</sup>

### 3. Реактивы и растворы

Свинец азетноксидный, х.ч., ГОСТ 4236-67

Исходный стандартный раствор с содержанием 1 мкг/мл свинца готовят растворением 1,5984 г азетноксидного свинца в мерной колбе емкостью 1 л в дистиллированной воде

Рабочие стандартные растворы с содержанием свинца 100 мкг/мл, 10 мкг/мл и 1 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора 3% раствором уксуснокислого аммония. Растворы готовят перед использованием.

---

<sup>х)</sup> Методические указания, в.15.С.108. Метод разработан сотрудниками Республиканской ССГ Минздрава РСФСР, Московской ГврсЭС и НИИ гигиеники детей и подростков АН СССР

Аминовый уксуснокислый, х.ч. ГОСТ 3117-68, 3% раствор.

Натрий бернексислый, х.ч. ГОСТ 4199-66, 0,05 М раствор готовят растворением 9,51 г натрия бернексислого в 500 мл воды.

Тиомочевина х.ч. ГОСТ 6344-52, 10% раствор.

Сульфарсазен, МРТУ 6-09-2827-66, ч.д.а. 0,025% в 0,05 М растворе натрия бернексислого. Раствор устойчив 2 недели.

Калия железистосинеродистый, х.ч., ГОСТ 4207-65, 1% раствор свежеприготовлений.

Серная кислота, х.ч. ГОСТ 4204-66, раствор 1:2

Азотная кислота, х.ч. ГОСТ 701-78, раствор 1:2

Смесь серной и азотной кислот 5:1 (разбавленных растворов 1:2)

Перекись водорода, 30% раствор.

#### 4. Отбор проб

Для определения разовой концентрации соединений омица исследуемый воздух протягивают через фильтр АВА-ХА-20 со скоростью 130 л/мин в течение 40 минут или через фильтр площадью 40 см<sup>2</sup> со скоростью 200-250 л/мин в течение 25-20 минут.

Для определения среднесуточных концентраций исследуемый воздух протягивают через один и тот же фильтр 4 раза с перерывами 6 часов, с той же скоростью что и при отборе разовых проб в течение 20-30 минут.

Срок хранения отобранных проб в герметичной упаковке неограничен.

#### 5. Ход анализа

Фильтр с пробой после обрезания опрессованного края помещают в фарфоровый тигель, прибавляют 2 мл смеси кислот и 0,25 мл 30% перекиси водорода, дают постоять до полного смачивания фильтра и нагревают на песчаной бане до образования твердого остатка. Затем тигли с пробами помещают в муфельную печь, постепенно поднимают

температуру до  $450-500^{\circ}\text{C}$  и охлаждают. После остывания в тигель с пробой добавляют 3 мл 3% раствора уксуснокислого аммония, тщательно растирают осадок стеклянной палочкой и переносят в центрифужные пробирки. Раствор центрифугируют. К 2,5 мл прозрачного раствора добавляют по 0,2 мл 10% раствора тиомочевин (для связывания ионов меди), по 0,1 мл 1% раствора калия железистосинеродистого (для связывания ионов цинка), по 2 мл 0,05 М раствора натрия борнокислого (в качестве буферного раствора), по 0,5 мл 0,025% раствора сульфурсазена. После добавления каждого реактива содержимое пробирок перемешивают.

Одновременно с обработкой проб готовят нулевую пробу. Для этого чистый фильтр с обрезанными краями помещают в фарфоровый тигель и проводят все операции согласно ходу анализа.

Оптическую плотность растворов измеряют через 30 минут в кюветах шириной 10 мм при длине волны 510 нм. Измерение оптической плотности производится относительно воды.

Количество свинца в пробе определяют с помощью калибровочного графика по разности результатов измерений оптической плотности растворов пробы и нулевого.

#### 6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика чистые фильтры с обрезанными краями помещают в фарфоровые тигли. На них наносят стандартные растворы согласно таблице и обрабатывают аналогично пробам. Для анализа отбирают 2,5 мл раствора каждого стандарта, что соответствует 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 0,10, 0 мкг свинца. Растворы фотометрируют при 510 нм. По полученным средним данным из 5-6 шкал строят калибровочный график зависимости величин оптической плотности от количества свинца.

Таблица

Шкала стандартов для определения свинца

Растворы	№ стандартов						
	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий стандартный р-р с содержанием свинца 1 мкг/мл, мл	0	1,2	-	-	-	-	-
Рабочий стандартный р-р с содержанием свинца 10 мкг/мл, мл	0	-	0,24	0,48	0,72	0,96	1,2
Содержание свинца, мкг	0	1,2	2,4	4,8	7,2	9,6	12,0

## 7. Расчет анализа

Концентрация свинца в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot V_1}{V \cdot V_0} \quad \text{мг/м}^3, \quad \text{где}$$

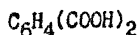
а - количество свинца, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг

V<sub>1</sub> - общий объем пробы, мл

V - объем пробы, взятый для анализа, мл

V<sub>0</sub> - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.





Мол. масса  
166,2

Белый аморфный порошок без запаха. Температура плавления 264°C. При более высоких температурах сублимируется. Нерастворим в воде, мало растворим в спиртах, хорошо растворяется в диметилформамиде. В воздухе может находиться в виде аэрозоля.

#### 1. Принцип и характеристика метода

Определение основано на улавливании аэрозолей терефталевой кислоты на фильтры с последующим газохроматографическим определением на приборе с детектором по захвату электронов.

Нижний предел измерения терефталевой кислоты 0,0001 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций от 0,02 до 0,2 мг/м<sup>3</sup>.

Определение терефталевой кислоты не мешают диметилвый эфир терефталевой кислоты, уксусная кислота, п-толуиловый эфир, бромистый ксиол.

#### 2. Аппаратура

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов

Аспирационное устройство

Патроны металлические или из плексигласа для закрепления фильтров

Фильтры аэрозольные АБА-ХА-13

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 1м диаметром 4мм

Колбы мерные, ГОСТ 10292-74

Блаконы пенициллиновые с пластмассовой пробкой

Микрошприцы, МШ-1

Линейка и лупа измерительные

## 3. Реактивы и растворы

Терефталевая кислота, ч., МРТУ 6-09-6348-69. Терефталевую кислоту предварительно очищают. Для этого в "гусек" (из стекла) помещают 3-5г порошка терефталевой кислоты и нагревают до 300°C. Одновременно через гусек продувают азот со скоростью 60мл/мин. Образовавшийся на выходе из гуська сублимат собирают и используют для приготовления стандартных растворов.

Этиловый спирт, ректификат, ТУ-1911-36-39

Диэтиловый эфир, ч., ТУ-3-11-63

Едкий натр, ч.д.в., ГОСТ 4328-66

Диметилформамид, ч., МРТУ 6209-2068-65. Перед употреблением перегоняют при температуре кипящей водяной бани под вакуумом водоструйного насоса.

Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118-67

Кислота серная, х.ч., ГОСТ 61-69

Натрия нитрит, х.ч., ГОСТ 4197-66

Мочевина, ГОСТ 6692-67

Метиламин водный, МРТУ 6-00-1386-64, 25% раствор

Толуол, ч.д.в., ГОСТ 5789-69. Перед употреблением дважды перегоняют при температуре кипящей водяной бани под вакуумом водоструйного насоса.

Смесь диметилформамида и толуола I:9

Основной стандартный раствор терефталевой кислоты. 5г порошка ТЖ помещают в колбу емкостью 100мл и прибавляют 40-50мл смеси диметилформамида и толуола. Колбу нагревают на спиртовке до слабого кипения в течение 10-15 минут при интенсивном встряхивании. до полного растворения порошка и объем доводят смесь до метки. Рабочий стандартный раствор с содержанием 5мкг/мл терефталевой кислоты

готовят из основного стандартного раствора соответствующим разведением смесь диметилформамида и толуола.

Хроматон *N* -супер с величиной зерен 0,13-0,32мм (твердый носитель)

Метилсиликоновая жидкость ОУ-101 (неподвижная фаза)

Насадка для заполнения хроматографической колонки состоит из 3% (от веса твердого носителя) метилсиликоновой жидкости, нанесенной на хроматон. Хроматографическую колонку перед заполнением насадкой промывают хромовой смесью, водой, этиловым спиртом и сушат при 150°C после чего заполняют насадкой под вакуумом, помещают в термостат прибора и кондиционируют в токе азота при 270°C в течение 20 часов при отключенном детекторе. По истечении этого времени колонку подключают к детектору и записывают нулевую линию в рабочем режиме прибора.

Азот газообразный, ос. чистоты в баллоне с редуктором

Нитрозометилмочевина. В колбу емкостью 0,5 л помещают 270мл 23% водного раствора метиламина, добавляют 78 мл концентрированной соляной кислоты, 52 мл воды и 150 г мочевины. Раствор медленно кипятят на глицериновой бане с обратным холодильником при 120°C в течение 15 минут. Затем температуру поднимают до 127°C и кипятят ещё 15 минут. Раствор охлаждают и добавляют к нему 55 г нитрита натрия, поддерживая при этом температуру смеси равной 0°C. В охлажденный стакан емкостью 2 л помещают 300 г измельченного льда и 50 г концентрированной серной кислоты. К полученному раствору медленно, при постоянном помешивании, вливают холодный раствор метилмочевины и нитрита натрия, полученный ранее. Температура при этом не должна повышаться выше 0°C.

Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде пены, которую переносят на фильтр и промывают под вакуумом 15-20мл воды. Препарат сушат в эксикаторе над хлористым кальцием.

#### 4.Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации терефталевой кислоты исследуемый воздух аспирируют со скоростью 10л/мин через аэрозольный фильтр.Отбирают не менее 150л.

#### 5.Ход анализа

Газовый хроматограф включают в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим:

температура термостата колонок	150°C
температура термостата детектора	170°C
температура испарителя	250°C
расход газа-носителя (азота) через колонку	60мл/мин
расход газа-носителя (азота)через детектор	180мл/мин
время удерживания терефталевой кислоты	1мин 25сек

Фильтр с отобранной пробой переносят в пробирку и заливают 5мл смеси диметилформамида и толуола. Полученный раствор слегка подогреть и интенсивно встряхивают в течение 3минут. Для проведения анализа собирают установку, состоящую из трех последовательно соединенных стеклянными трубочками пробирок. Нижний конец трубочки, введенной через пробку не доходит до дна пробирки на 1-1,5см. Нижний конец второй трубочки вставляют через пробку на 1-1,5см, а верхний конец через пробку вводят в следующую пробирку. Через верхний конец трубочки пробирки (1), не соединенной с последующей пробиркой, пропускают азот со скоростью 2-3 пузырька в минуту, который проходит через всю систему. В пробирку (1) перед анализом помещают 0,1г нитрозометилмочевины, 2мл диэтилового эфира и 1мл раствора едкого натра (6г едкого натра растворяют в 10мл воды, раствор готовят перед употреблением). В пробирку (2) помещают 3мл анализируемого раствора.

## 7. Расчет анализа

Концентрацию терефталевой кислоты в атмосферном воздухе вычисляют по следующей формуле:

$$C = \frac{a \cdot v}{Y \cdot V_1} \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

C — концентрация ТЭК, мг/м<sup>3</sup>

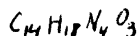
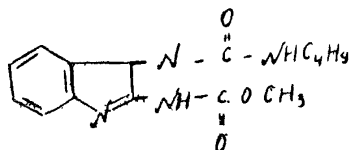
a — количество ТЭК, найденное по калибровочному графику в анализируемом растворе, мкг

v — общий объем раствора пробы, мл

v<sub>1</sub> — объем раствора пробы, взятый для анализа, мл

Y — объем анализируемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, л

(Метил-1-(бутил-карбомил)-2-бензимидазолкарбомат)



Мол. масса 290,32

Узген - бесцветное или окрашенное в кремовый цвет кристаллическое вещество, растворимое в эфире, бензоле, толуоле. Температура плавления 290<sup>о</sup>С. Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

Применяется как системный фунгицид в борьбе с вертициллезным вилтом хлопчатника, с капустной тлей, с паршой, оидиумом и серой гнилью винограда.

### 1. Принцип и характеристика метода

Определение основано на концентрировании узгена из воздуха путем его аспирации через фильтр АФА-Н1-20 с последующим хроматографическим анализом бензольного раствора узгена в тонком слое силикагеля, обнаружением зон локализации препарата на хроматограмме в УФ-свете и количественном определении по площади пятен или по интенсивности их окраски визуальным или фотометрически.

Предел обнаружения - 3 мкг в анализируемом объеме (0,2мл).

Диапазон измеряемых концентраций - 0,01-0,1<sup>хх</sup>мг/м<sup>3</sup>.

Определенно не мешает: ГХЦГ, ТМГД и которан.

ПДК узгена в атмосферном воздухе - 0,05мг/м<sup>3</sup>.

### 2. Аппаратура и посуда.

Спектрофотометр СФ-16.

Хроматоскоп УФ излучения (максимальная длина волны 254 нм).

Ротационный испаритель ИР-1.

Аспирационное устройство с расходомером.

<sup>х</sup>Маджидов У.А. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний МЗ УЗССР

<sup>хх</sup>Для определения 0,5мг/м<sup>3</sup> следует для анализа брать 0,04мл вместо 0,2мл.

Набор лабораторных сит "Физприбор" или аналогичного типа.

Прибор для механического встряхивания.

Установка для перегонки растворителей.

Колбы с притертой пробкой.

Выпарительные чашки.

Патроны для закрепления фильтров АФА-ВЛ-20.

Хроматографическая камера (можно использовать кристаллизатор, эксикатор с крышками) размером 150x200 мм, ГОСТ 10665-63.

Пипетки емкостью 1, 2, 5, 10 мл с ценой деления 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 мл соответственно, ГОСТ 20292-74.

Микропипетки емкостью 0,2 мл с ценой деления 0,02 мл, ГОСТ 20292-74.

Колбы мерные емкостью 10, 25, 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Водяная баня.

### 3. Реактивы, растворы, материалы.

Исходный раствор узгена с содержанием 150 мкг/мл готовят растворением 15 мг узгена в бензоле в мерной колбе емкостью 100 мл.

Стандартные растворы узгена с содержанием <sup>100</sup>50 мкг/мл и 15 мкг/мл готовят соответствующим разведением бензолом исходного раствора

Бензол, х.ч., ГОСТ 5955-75, безводный, перегнанный (первые 10% дистиллята отбрасывают).

Спирт бутиловый нормальный (бутанол), х.ч., ГОСТ 6066-51.

Спирт метиловый (метанол), х.ч., ГОСТ 6995-67, безводный, перегнанный. К одному литру метилового спирта прибавляют 8 грамм магниевой стружки. По окончании реакции кипятят спирт в течение 2-х часов с обратным холодильником, после чего метанол отгоняют.

Сернистый кальций медицинский.

Хроматографические пластинки марки "Силуфол И V-254".

Хроматографические пластинки размером 15x15. Готовят из сили-

кагеля марки ИСК. Силикагель дробят, просеивают через сита и отбирают для работы фракции 0,12-0,16 мм, очищают от примесей. Для этого силикагель адсорбирует разбавленной (1:1) соляной кислотой и оставляют на 18-20 часов. Затем кислоту сливают, промывают силикагель водой и вытесняют в круглодонной колбе 2-3 часа с разбавленной (1:1) азотной кислотой, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат в сушильном шкафу при температуре 150° в течение 4-6 часов.

Для приготовления 10 пластинок с закрепленным слоем силикагеля 35 граммов последнего смешивают с 2 граммами сернокислого кальция и 90 мл дистиллированной воды, перемешивают (в фарфоровой чашке) до однородной массы. На вымытую и высушенную стеклянную пластинку наносят 10 г сорбционной массы и, равномерно покачивая, распределяют по всей пластинке равномерно. Затем пластинки сушат при комнатной температуре (около 20-30°C) и далее - в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 45 минут.

#### 4. Отбор проб.

Воздух со скоростью 10 л/мин аспирируют через фильтры АДА-ВЛ-20 в течение 20-30 минут. Фильтры складывают загрязненной стороной внутрь и помещают в пакет.

#### 5. Ход анализа.

У фильтра с отобранной пробой обрезают опрессованные края и помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 20 мл перегнанного бензола и проводят извлечение углена в течение 30 мин на приборе для механического встряхивания. Затем бензол сливают, а экстракцию из фильтра повторяют еще дважды по 10 мл в течение 10 минут. Все экстракты объединяют, фильтруют, промывают фильтр 10 мл бензола и выпаривают до малого объема (около 0,2 мл) с помощью ротационного испарителя (в вытяжном шкафу).



Остаток количественно переносят на хроматографическую пластинку в одну точку так, чтобы размер пятна не превышал 0,5 см.

Справа и слева от пробы, на расстоянии 2,5–2,0 см наносят по 0,2 мл стандартных растворов узгена, содержащих 15–50–150 мкг/мл, что соответствует 3–10–30% пластинок помещают в предварительно насыщенный хроматографическую камеру. Для этого за 20–30 минут до начала анализа на дно камеры наливают смесь бензола и бутилового спирта в соотношении 9:1 (подвижная фаза) в таком количестве, чтобы край пластинки погрузился в подвижную фазу, не более чем на 0,5 см.

После того, как подвижная фаза продвинется по пластинке на 12 см, ее выливают из камеры и оставляют на воздухе до полного испарения подвижной фазы. Все операции осуществляются только в вытяжном шкафу!!! Высушенную хроматограмму проявляют на хроматоскопе. Узген проявляется в виде пятен овальной формы желтого цвета с величиной  $R_f = 0,5 \pm 0,02$ .

Количественное определение осуществляется визуально сравнением интенсивности окрашивания пятен на хроматограмме стандартных растворов и проб или спектрометрически. Для спектрофотометрического определения оставшийся после выпаривания пробы на ротационном растворителе узген растворяют в 0,2 мл абсолютного метилового спирта. Пластинку делят по длине на три параллельные полосы. На первую и вторую полосы наносят в виде сплошных линий метанольный раствор экстрактов проб, стенки колб ополаскивают наибольшими порциями метанола и наносят на соответствующие полосы на хроматографической пластинке. На третью полосу наносят стандартный раствор. Далее пластинку обрабатывают, как описано выше, и проявляют в УФ-свете на хроматоскопе. На проявленной хроматограмме отмечают простым карандашом зоны узгена на пластинке, а затем силикагель

из этих зон снимают скальпелем и количественно переносят в пробирки емкостью 10 мл. Скальпель в пробирках заливают 10 мл абсолютного метилового спирта и встряхивают содержимое пробирок в течение одного часа на приборе для встряхивания. Аналогичным образом "элюируют" зону чистого силикагеля (контроль). Измеряют оптическую плотность элюатов при длине волны 243 нм. По разности оптических плотностей пробы и контроля с помощью калибровочного графика определяют количество углена в пробе.

#### 6. Построение калибровочного графика.

На хроматографическую пластинку в  $\frac{1}{4}$  равные участки наносят по 0,2 мл стандартных растворов углена с содержанием 15-50 и 150 мкг/мл и обрабатывают пластинку, как описано выше (хроматографируют, сушат, проявляют, очерчивают проявленные участки на хроматограмме, снимают их скальпелем с пластинки и т.д.). Хроматографирование стандартных растворов повторяют не менее трех раз и по полученным средним показаниям строят калибровочный график зависимости "концентрация-оптическая плотность".

#### 7. Расчет анализа.

Концентрацию углена "С" вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A}{V_{20}} \text{ мкг/л}^3, \text{ где}$$

A - количество углена, найденное по калибровочному графику, мкг  
 $V_{20}$  - объем анализируемого воздуха, приведенного к нормальным условиям, л.

Фенол -  $C_6H_5OH$ , мол. масса - 94,11; удельный вес - 1,071 (при 25°C);  $T_{кип}$  - 181,2°C;  $T_{пл}$  - 43°C. Бесцветное кристаллическое вещество с резким запахом. Хорошо растворим в спирте, эфире, хлороформе; в 100 мл воды при 15°C растворяется 8,2г фенола.

### 1. Принцип и характеристика метода

Метод основан на концентрировании фенола из воздуха силикохромом, последующей термодесорбции и хроматографическом выделении на неподвижной фазе - полиметилфенилсилоксановой жидкости (ПМС), качественном определении детектором ионизации в пламени и количественном определении способом абсолютной калибровки.

Минимально определяемая величина при анализе 1 мл водного раствора - 0,001 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций при условии отбора 1 л воздуха составляет 0,008 - 0,1 мкг/м<sup>3</sup> при показаниях электрометра усилителя  $20 \cdot 10^{-12}$  А. Погрешность метода 16,0%.

Мешающее влияние - ароматические углеводороды, крезолы определению не мешают.

### 2. Аппаратура и посуда.

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и стеклянной разделительной колонкой длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм, видоизмененной в соответствии с чертежом (рис 4).

Концентрирующие колонки из молибденового стекла, длиной 8 см и внутренним диаметром 3 мм (рис 4), заполненные 0,1 г силикохрома.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75

Микрошприцы, емкостью 10 мкл

Шприцы, емкостью 100 мл, ТУ 6-121-1279-75

Секундомер

---

Пинигина И.А., Якунович Ю.Е.

Институт общей и коммунальной гигиены им.А.Н.Сысина АМН СССР

Мерные колбы, пипетки, пробирки, ГОСТ 20 292-74 и 1770-74

### 3. Реактивы, растворы, материалы

Фенол свежеперегнанный, ч.д.а., ГОСТ 6417-52

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Стандартный раствор фенола в воде с содержанием 100 мкг/мл.

Готовят общепринятым методом.

Неподвижная фаза - полиметилфенилсилоксановая жидкость (ПМФС) на хроматоне *NAW* в количестве 15% от его веса.

### 4. Отбор проб

Для определени максимальнойразовой концентрации через концентрирующую трубку, заполненную силихромом, с помощью шприца протягивают 1 л воздуха со скоростью 0,2 - 0,3 л/мин. (рис 5). Трубку с отобранной пробой помещают в чистую пробирку с притертой пробкой и доставляют в лабораторию.

Для определения среднесуточной концентрации отбирают пробы, как описано выше, 6 раз через равные промежутки времени.

### 5. Ход анализа

Включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на режим.

Режим работы хроматографа:

Температура термостата колонки -	120°C
Температура испарителя -	180°C
Скорость газа-носителя и водорода -	40 мл/мин
Скорость воздуха -	400 мл/мин
Скорость движения ленты самописца -	0,5 см/мин

При этом режиме время удерживания фенола - 5 мин 36 сек, бензола - 1 мин, ксилола - 2 мин 35 сек, м-крезола - 9 мин.

После выхода прибора на режим отвинчивают крышку испарителя, вынимают пинцетом из испарителя верхнюю шлифованную часть разделительной колонки и вместо неё быстро подсоединяют при помощи шлифов (на концах разделительной колонки и концентрирующей трубки)

концентрирующую трубку с пробой к разделительной колонке.

Площадь пика, образованную фенолом на хроматограмме, подсчитывают и по калибровочному графику определяют содержание фенола в пробе. Результат умножают на коэффициент 1,08.

#### 6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов фенола в колбах ёмкостью 25 мл согласно таблице.

Шкала стандартов для определения фенола <sup>X</sup>

Наименование веществ	№/№ стандартов						
	0	1	2	3	4	5	6
Стандартный раствор фенола в воде с содержанием 100 мкг/мл, мл	0	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50
Дистиллированная вода, мл	до 25 мл в каждую колбу						
Содержание фенола, мкг/мл	0	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010

Пенициллиновые флаконы и пробки к ним ополаскивают стандартными растворами, затем заполняют флаконы до пробки соответствующими растворами и плотно закрывают пробки, фиксируя их клейкой лентой. Для анализа отбирают растворы из флаконов микрошприцем, прокалывая пробку. Шприцы промывают 3-4 раза, затем набирают 1 мкл раствора и вводят в испаритель хроматографа, где размещена верхняя незаполненная съемная часть разделительной колонки.

<sup>X</sup> Экспериментально установлено, что фенол элюируется на 94%, а ошибка метода не превышает 16%. ГОСТ, ом 17.2.4.02-81 "ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ" допускается ошибка  $\pm 25\%$ . Всё это дает право проводить калибровку прибора из раствора.

Рассчитывают площади пиков, полученные на хроматограмме, и по средним значениям строят калибровочный график в системе координат "площадь пика - количество фенола".

#### 7. Расчет анализа

Концентрацию фенола в воздухе определяют по формуле:

$$C = \frac{1,08 \cdot a}{y} \text{ , где}$$

$a$  - количество фенола, найденное по калибровочному графику, мкг

$y$  - объем воздуха, взятый для анализа, л

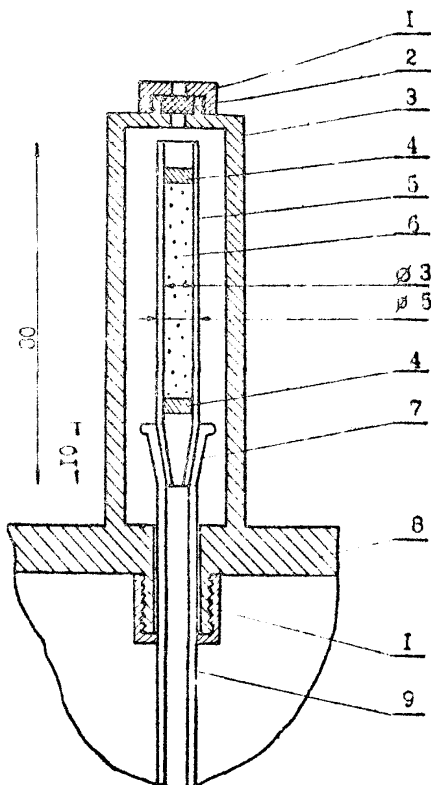


Рис. 4

Устройство для ввода пробы в прибор

- 1 - накидная гайка
- 2 - прокладка
- 3 - кожух испарителя
- 4 - стекловата
- 5 - концентрирующая трубка
- 6 - сорбент
- 7 - шлифованная часть
- 8 - кожух термостата
- 9 - разделительная колонка

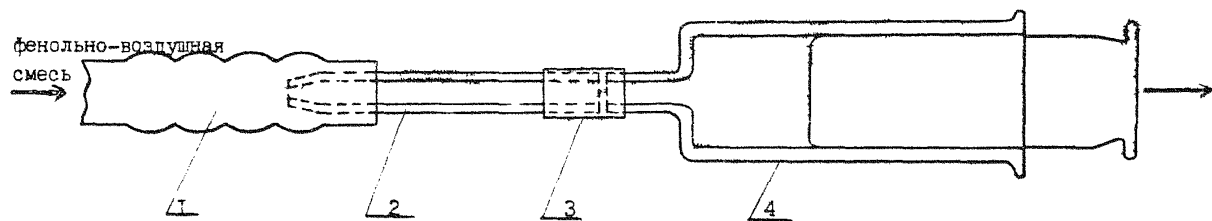


Рис. 5

Схема отбора проб

- 1 - смеситель
- 2 - концентрирующая трубка
- 3 - силиконовый шланг
- 4 - шприц емкостью 100 мл



## ФОРМАЛЬДЕГИД х)

НСНО

Мол. масса  
30,03

Газ с резким запахом. Температура кипения  $-21^{\circ}\text{C}$ . Хорошо растворим в воде. Формальдегид действует раздражающе на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, глаз. Обладает общей токсичностью.

## 1. Принцип метода

Метод основан на реакции взаимодействия формальдегида с ацетил-ацетоном в среде уксуснокислого аммония с образованием продукта реакции, окрашенного в желтый цвет.

Нижний предел обнаружения формальдегида составляет 0,5 мкг в 10 мл раствора.

Точность определения не превышает  $\pm 10\%$

Диапазон измеряемых концентраций составляет от 0,003 до 0,1 мг/м<sup>3</sup>

Определение формальдегида не мешают ацетальдегид, пропионовый альдегид, спирты (метилловый, этиловый, этиленгликоль), сероводород, ацетон, аммиак, створокс-6, полиэтиленовая эмульсия, эмульсия "С", эмульсия "М".

## 2. Аппаратура

Колбы мерные емкостью 50 -100- 250 мл, ГОСТ 1770-74

Пипетки на 2-5-10 мл, ГОСТ 20292-74

Поглотительные приборы Рихтера малой и большой модели

Аспирационное устройство

Баня водяная

Фотоэлектросколометр.

## 3. Реактивы и растворы

Ацетил-ацетон, ч.д.а., ГОСТ 10259-73

Кислота уксусная ледяная, ГОСТ 61-51

Ацетат аммония, ч.д.а., ГОСТ 3117-68

х) Крылова Н.А., НИИ гигиены детей и подростков МЗ СССР

Ацетилацетоновый реактив (поглотительный раствор). 150г ацетата аммония растворяют в 800 мл воды в мерной колбе емкостью 1 л. К раствору прибавляют 2 мл ацетилацетона и 3 мл уксусной кислоты. Затем содержимое колбы перемешивают и доводят до метки водой. Приготовленный реактив хранят в склянке из темного стекла в холодильнике. Перед употреблением раствор выдерживают в холодильнике в течение 7 дней.

Формалин, 40% раствор формальдегида

Натр едкий, ч.д.а., ГОСТ 4328-77, 20% раствор

Кислота соляная, ч.д.а., ГОСТ 3118-77, 10% раствор

Натрий серноватистокислый ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - тиосульфат), фиксанал, ТУ 6-09-2540-72, 0,1N раствор

Йод, фиксанал, ТУ 6-09-2540-72, 0,1N раствор

Крахмал растворимый, ГОСТ 10163-62, 1% раствор

Стандартный раствор формальдегида. 5мл формалина вносят в мерную колбу объемом 250 мл и доводят водой до метки. Для определения точного содержания формальдегида в растворе в колбу емкостью 200 мл помещают 5 мл раствора, приливают 20 мл 0,1N раствора йода и по каплям вносят 30% раствор едкого натра до появления устойчивой бледно-желтой окраски. Колбу оставляют на 10 минут затем осторожно подкисляют раствором 2,5 мл соляной кислоты (1:1), оставляют на 10 минут в темноте и оттитровывают избыток йода 0,1N раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет светложелтым, прибавляют несколько капель 0,5% раствора крахмала. Предварительно устанавливают количество тиосульфата, расходуемое на титрование 20 мл 0,1N раствора йода. По разности между количеством тиосульфата, израсходованным на контрольное титрование, и избытком йода, не вошедшем в реакцию с формальдегидом, устанавливают количество йода, которое пошло на окисление формальдегида. 1мл 0,1N раствора йода соответствует 1,5 мл формальдегида. Установив содержание формальдегида в 1 мл раствора, со-

соответствующим разведением водой готовят исходный стандартный раствор формальдегида с содержанием 100 и 10 мкг/мл. Растворы проверяют титрометрически.

#### 4. Отбор проб

Для определения максимальной разовой концентрации формальдегида воздух со скоростью 1,5 л/мин аспирируют через два последовательно соединенные поглотительные прибора с пористой пластинкой, заполненные по 5 мл поглотительного раствора в течение 30 минут. В процессе отбора пробы образуется нелетучее производное формальдегида.

Для определения среднесуточной концентрации формальдегида воздух аспирируют через два последовательно соединенные поглотительные прибора с пористой пластинкой в условиях определения максимальной разовой концентрации 6 раз в течение суток через равные промежутки времени (отбор проб проводят в одни и те же поглотительные приборы)

#### 5. Ход анализа

Отобранные пробы в поглотительных приборах помещают в водяную баню при 40°C и выдерживают в течение 30 минут. После охлаждения пробы измеряют величину оптической плотности окрашенных растворов с использованием фотоэлектродколориметра при длине волны 412 нм в кюветках с толщиной слоя 10 мм (светофильтр №3) по отношению к контрольному стандарту. Количественную оценку проводят по калибровочному графику.

#### 6. Калибровочный график

Для построения калибровочного графика готовят шкалу стандартов в соответствии с таблицей. Стандарты обрабатывают аналогично пробам и измеряют величину оптической плотности каждого стандарта при длине волны 412 нм. По полученным средним данным из 3-4 определений строят график зависимости оптической плотности от количества формальдегида.

Таблица

Шкала стандартов для определения формальдегида

Растворы	Номера стандартов								
	0	1	2	3	4	5	6	7	
Стандартный раствор формальдегида с содерж. 0,01мг/мл, мл.	0	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	
Поглотительный раствор, мл.	5,0	4,95	4,9	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	
Содержание формальдегида в 5мл, мкг	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	

## 7. Расчет анализа

Содержание формальдегида в воздухе ( $C$ мг/м<sup>3</sup>) вычисляют по формуле:

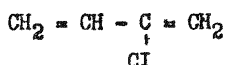
$$C = \frac{a}{y} \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

$a$ —количество формальдегида, найденное в анализируемом объеме воздуха, мкг

$y$ —объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

Хлоропрен  $C_4H_5Cl$

Мол. масса



88,54

Хлоропрен (2-хлорбутадиен-1,3,  $\beta$ -хлоропрен,  $\beta$ -хлорбутадиен или хлорэритрен) представляет собой бесцветную летучую жидкость с неприятным запахом и быстро полимеризуется. Физико-химические свойства приводятся в таблице.

В воздухе находится в виде паров и газов.

Таблица

Физико-химические свойства хлорспрена

Т.квп. при 760 мм.рт. ст., °C	Упругость пара газа, мм.рт.ст.	Летучесть , при 20°C, мг/м <sup>3</sup>	Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	Растворимость в		
				воде	органи- ческих раство- рителях	липи дах
59,4	при 0°C-78	88,2 · 10 <sup>10</sup>	при 0°C-0,9850	0,005%	хорошо	раст
	20°C-188		20°C-0,9560	ве-	раст-	во
	40°C-400		40°C-0,9320	со-	воря-	рлет
	50°C-555			вой	стая	ся

ПДК хлоропрена - 0,002 мг/м<sup>3</sup>.

\*Егисян Р.Т., Казарян К.О., Армянский НИИ общей гигиены и профзаболеваний.

Определение основано на использовании газожидкостной хроматографии на приборе с пламенно-ионизационным детектором.

Чувствительность определения  $2,59 \text{ нг}$  в  $2 \text{ мл}$ .

Диапазон измеряемых концентраций от  $0,0016$  до  $0,029 \text{ мг/м}^3$

Погрешность определения не превышает  $\pm 10 \%$  отн.

Предел обнаружения  $0,0016 \text{ мг/м}^3$ .

Отбор проб производится с концентрированием на хроматон Н-АВ модифицированным  $10 \%$  ПФМС-4.

Определению не мешают дихлорбутенн, моновинилацетилен, ацетилен, этанол, хлорбензол, этилцеллозольв, изменение атмосферного давления и влажность воздуха. Определению мешает ацетон в количествах  $700 \text{ мг/м}^3$  и выше.

## 2. Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором марки "Цвет-104" или аналогичный прибор.

Колонка стальная размером: длиной  $3 \text{ м}$  и диаметром  $3 \text{ мм}$ .

Обогатительная колонка -U- образная трубка из нержавеющей стали, длиной  $0,3 \text{ м}$  и диаметром  $1,4 \text{ мм}$ .

Электровакуумный насос.

Электроаспиратор с ротаметром, калиброванным на скорость  $0,1-0,25 \text{ л/мин}$ .

Лабораторный автотрансформатор регулировочный, типа ЛАТР-1М, ТУ 16-512216-69.

Секундомер.

Лупа изм. рительная, ГОСТ 8309-75.

Линейка.

Чашка фарфоровая с диаметром  $125 \text{ мм}$ , ГОСТ 9147280.

Баня водяная.

Микрошприц МШ-10.

Шприц для промывания полостей, типа "Ланэ", Ш-8, Ш-9, ТУ 6421-

Хроматон Н-АВ, номенклатурный № 610101, фракция 0,25-0,315 мм (производство ЧССР).

Полиэтиленгликольсебацинат, ПЭГС, чда, ТУ 6-09-4554-77.

Полиэтиленгликольадипинат, ПЭГА, чда, ТУ 6-09-4544-77.

Хлороформ для хроматографии, хч, ТУ 6-09-4263-76.

Жидкую фазу 5% ПЭГС и 10% ПЭГА от веса носителя растворяют в хлороформе, полученный раствор наносят на точно взвешанный хроматон Н-АВ, помещенный в форфоровую чашку, осторожно перемешивают при помощи стеклянной палочки, сначала при комнатной температуре, затем на водяной бане до полного исчезновения запаха хлороформа. Хроматографическую колонку заполняют приготовленной насадкой и кондиционируют в термостате хроматографа 14 ч при скорости газа-носителя азота 40 мл/мин, постепенно повышая температуру от 60°C до 180°C, без подсоединения колонки к детектору.

Жидкость ПФМС-4 (жидкость кремноорганическая, фенил(50%)метилсиликоновое масло), ГОСТ 15866-70.

Диэтиловый эфир (медицинский эфир), Госфармакология СССР.  
I издание.

Аналогично подготавливают и кондиционируют насадку для обогатительной колонки. Жидкую фазу ПФМС-4 10% от веса хроматона Н-АВ растворяют в эфире. После сушки колонку заполняют, кондиционируют от 80°C до 180°C 14 ч. Затем после остывания, насадку осторожно высыпают из колонки и заполняют обогатительные колонки.

Азот газообразный в баллоне с редуктором, ГОСТ 9293-74.

Водород технический газообразный в баллоне с редуктором, ГОСТ 3022-88.

Воздух для питания пневматических приборов и средств автоматизации ГСП, в баллоне с редуктором, ГОСТ 11882-73.

Спирт этиловый, аналитический, технический, ГОСТ 11547-76.

Двуокись углерода, ГОСТ 12162-77.

Хлоропрен-ректификат из бутадиена, чда, ТУ 6-01-4-05-77.

Сосуд Дьюара.

#### У. Отбор проб

Анализируемый воздух, на месте отбора пробы, аспирируют со скоростью 0,1-0,25 л/мин через обогащительные колонки, которые постоянно охлаждают со смесью сухого льда и этанола 3 мин до отбора и до подключения к хроматографу.

Для определения 0,8 ПДК необходимо отобрать 1,6125 л воздуха.

#### 5. Ход анализа

Общую подготовку прибора проводят согласно инструкции.

#### Условия хроматографирования

Длина разделительной (хроматографической) колонки	3 м
Внутренний диаметр разделительной колонки	3 мм
Температура колонки	60°C
Газ-носитель	азот
Скорость газа-носителя	40 мл/мин
Скорость потока водорода	30 мл/мин
Скорость потока воздуха	300 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	600 мм/час



Объем анализируемой пробы	2,5 л
Продолжительность анализа	30 мин
Время удерживания хлоропрена:	
при калибровке	3 мин 35 сек
при анализе	4 мин 30 сек

После отбора пробы, не вынимая из охлаждающей смеси, обогащательную колонку подключают к хроматографу, вынимая сосуд Дьюбага, погружают в электропечь, которая с помощью ДАТР-а постоянно поддерживает около 100°C, нагревает 15-20 сек, через обогащательную колонку направляют газ-носитель и спустя 3 мин вынимают электропечь.

#### 6 Градуировочная характеристика

Паро-газо-воздушные смеси готовят в эвакуированной от воздуха колбе вместимостью 6 л по предлагаемой схеме<sup>(рис.6)</sup>, в которую вносят 2 мл хлоропрена. После, в колбу дается избыточное давление при помощи газообразного азота или воздуха, азот (или воздух не должен содержать примеси хлоропрена). Через 20-30 мин отбирается 20 мл газовой смеси хлоропрена в шприце типа "Ханэ" и доводят объем до 150 мл. Полученная стандартная смесь с содержанием 46,242 нг/2мл хлоропрена является рабочей и через 20 мин используется для калибровки прибора с постепенным разбавлением азотом (воздухом) до концентрации 2,58 нг/2мл. Количество разбавленных градуировочных смесей должно быть не менее 6. Все стандартные газовые смеси готовят при комнатной температуре и вводят в хроматографическую колонку через испаритель в количестве 2 мл.

Площадь пика рассчитывают умножением высоты пика на его ширину, измеренную на половине высоты.

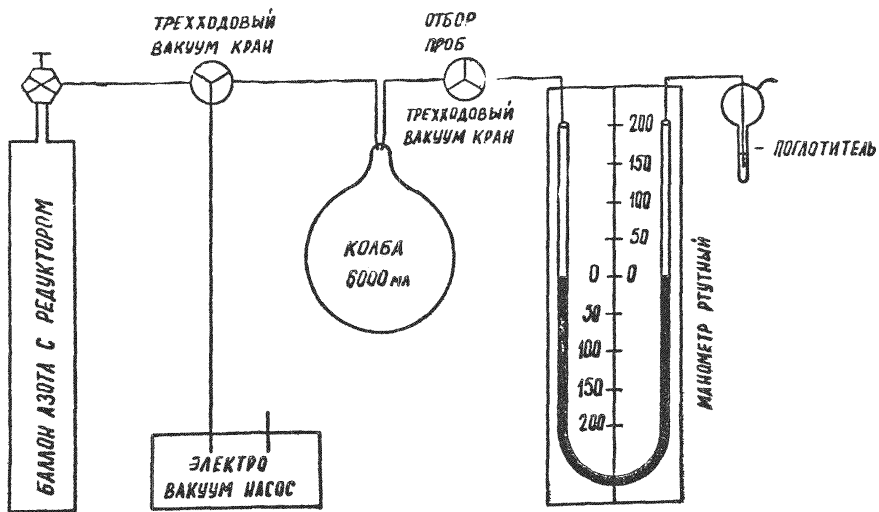


Рис.6. СХЕМА УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАЛИБРОВОЧНОЙ СМЕСИ

Строят калибровочный график, выражающий зависимость площади пика от количества хлоропрена.

Пример расчета концентрации хлоропрена в стандартной газовой смеси - 1 мл хлоропрена при 20°C весит 0,9560 г, 0,002 мл (2 мкл), который вводят в вакуумированную колбу вместимостью 6 л весит X мг.

При избыточном давлении, например 547 мм.рт.ст., в реальных условиях, если атмосферное давление остается, например 653 мм.рт.ст., объем воздуха занимает Y мл.

6 л - 653 мм.рт.ст.

Y л - 653 + 547 мм. рт. ст.

$$Y = \frac{600 \cdot 1200}{653} = 11,026 \text{ л}$$

20 мл смеси содержит хлоропрена

11026 мл - 1912 мкг

20 мл - Z мкг

$$Z = \frac{20 \cdot 1912}{11026} = 3,466166 \text{ мкг} = 3466,166 \text{ нг}$$

2 мл калибровочной смеси содержит хлоропрен

150 мл - 3466,166 нг

2 мл - Q нг

$$Q = \frac{2 \cdot 3466,166}{150} = 46,242 \text{ нг}$$

#### Расчет анализа

Концентрацию хлоропрена (C) в мг/м<sup>3</sup> воздуха вычисляют по формуле:

$$C = \frac{g}{V_{20}}, \text{ где}$$

g - количество хлоропрена в пробе, найденное по градуировочному графику, мкг.

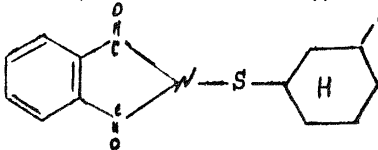
V<sub>20</sub> - объем пробы воздуха, взятый для анализа, л и приведенный к стандартным условиям по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

V<sub>t</sub> - объем воздуха отобраный для анализа, л.

P - барометрическое давление, мм.рт.ст.

t - температура воздуха на месте отбора пробы, °C.

ХЛОРИД ЦИКЛОГЕКСИЛТИОФТАЛАМИД (СІ-ЦГТ)<sup>х</sup>

Мол. масса 296,79

Хлорциклогексилтиофталамид – белый кристаллический порошок с желтоватым оттенком. Температура плавления – 138°. Растворим в четыреххлористом углероде, ацетоне, хлорбензоле. Нерастворим в воде. Агрегатное состояние в воздухе – пыль.

1. Принцип и характеристика метода.

Определение основано на концентрировании СІ-ЦГТ из воздуха путем его аспирации через фильтр, экстракции препарата ацетоном и последующем хроматографическом анализе при использовании детектора по захвату электронов.

Минимально определяемое количество вещества – 0,004 мкг в 2 мл анализируемого объема пробы.

Диапазон измеряемых концентраций 0,007 – 0,14 мкг/м<sup>3</sup> (на шкале усилителя 5х10<sup>-11</sup>а) и 0,14 – 3,3 мкг/м<sup>3</sup> (на шкале усилителя 2х10<sup>-10</sup>а) при рекомендованных в инструкции условиях отбора пробы.

Определению не мешает фталимид.

2. Аппаратура, посуда.

Хроматограф с детектором по захвату электронов, со стеклянной колонкой длиной 1,5 метра и внутренним диаметром 3 мм.

Аспирационное устройство с расходомером.

Микрошприц, МШ-10.

Химические стаканы емкостью 50 мл.

Выпарительные чашки диаметром около 50 мм.

Секундомер

<sup>х</sup> Ахунова Н.Ш., Иманов М.С., Пак Л.В. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, г. Ташкент

Дупа измерительная, ГОСТ 8309-73.

Баня водяная.

Патроны для закрепления фильтров диаметром 70 мм.

3. Реактивы, растворы, материалы.

СИ-ЦПФ, х.ч.

Стандартный раствор СИ-ЦПФ № 1, содержащий 100 мкг/мл, готовят растворением 10 мг препарата в ацетоне в мерной колбе емкостью 100 мл.

Стандартный раствор № 2, содержащий 10 мкг/мл СИ-ЦПФ. Готовят разбавлением стандартного раствора № 1 в колбе емкостью 100 мл ацетоном.

Ацетон, х.ч., ГОСТ-2603-79.

Насадка для хроматографической колонки - хроматон №А-ДМСС, фракция 0,12-0,16 мм с неподвижной фазой -5% ХЕ-60.

Фильтры бумажные "синяя лента", диаметром 70 мм, ТУ 6-09-1978-77.

Азот особой чистоты в баллоне с редуктором.

4. Отбор проб.

Воздух со скоростью 5л/мин протягивают через бумажный фильтр "синяя лента", закрепленный в фильтродержателе в течение 20-30 минут. После отбора пробы фильтр осторожно складывают загрязненной стороной внутрь, помещают в пакет и доставляют в лабораторию.

5. Условия и режим работы хроматографа.

Хроматографическую колонку промывают хромовой смесью, затем тщательно отмывают сначала водопроводной, затем дистиллированной водой, ополаскивают ацетоном, сушат, продувают азотом. Сухую колонку заполняют насадкой (хроматон №А-ДМСС с 5%ХЕ-60) и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре 23-0°C в течение 20-24 часов (в термостате прибора, предварительно "заглушив" де-

тектор) до получения стабильной нулевой линии. Подготовленному колонку подсоединяют к детектору. Включают хроматограф и в соответствии с инструкцией выводят на рабочий режим:

Температура термостата колонки	220°C
Температура испарителя	275°C
Температура детектора	230°C
Скорость потока газа-носителя	50 мл/мин
Скорость продувочного газ	150 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	200 мм/час

Показания электрометра усилителя -  $2 \times 10^{-10}$  а (для диапазона концентраций 0,14-3,3 мг/м<sup>3</sup>) или  $5 \times 10^{-11}$  а (для диапазона концентраций 0,007-0,14 мг/м<sup>3</sup>).

При указанном режиме работы хроматографа время удерживания для ацетона - 5 сек, для С1-ЦПВ - 6 мин, 12 сек.

#### 6. Ход анализа.

Фильтр, содержащий пробу, вынимает из пакета, обрезают опресованные края и помещают в химический стакан, добавляют 15 мл ацетона и экстрагируют препарат в течение 15 мин. Раствор количественно переносят в выпарительную чашку. Фильтр тщательно отжимают стеклянной палочкой и повторяют операцию еще два раза. Объединенный экстракт испаряют на водяной бане при температуре 60°C досуха. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона. Для анализа отбирают 2 мкл раствора и вводят в испаритель хроматографа<sup>X</sup>. 2 мкл раствора №1 или №2 вводят в испаритель при той же чувствительности, при которой хроматографировали пробу воздуха.

#### 7. Расчет анализа<sup>X</sup>.

Количественное определение проводят, используя соотношение

<sup>X</sup> Экспериментально установлено, что в условиях, рекомендованных в инструкции С1-ЦПВ полностью извлекается из фильтра.

пиков стандартного раствора № I (по шкале  $5 \times 10^{-10}$  а) или стандартного раствора № 2 (по шкале  $2 \times 10^{-11}$  а), вводимых в испаритель хроматографа в объеме 2 мл и пиков проб, полученных на хроматограмме. Измеряют высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из 5-ти определений.

Концентрацию препарата в  $\text{мг/м}^3$  воздуха (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot h_1 \cdot V_1}{h_2 \cdot V_2 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

A - количество препарата в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг.

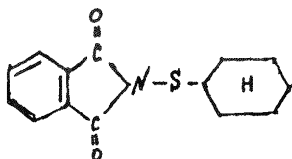
$h_2$  - высота пика стандартного раствора, введенного в хроматограф, мм

$h_1$  - высота пика анализируемого раствора, введенного в хроматограф, мм

$V_1$  - общий объем пробы, мл

$V_2$  - объем пробы, введенный в хроматограф, мл

$V_{20}$  - Объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

ЦИКЛОГЕКСИЛТИОФТАЛАМИД (ЦТФ)<sup>х</sup>

молярная масса 261

ЦТФ – кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 91<sup>о</sup>С. Хорошо растворим в бензоле, хлороформе, этаноле, ацетоне. Плохо растворим в гексане, воде, петролейном эфире. Агрегатное состояние в воздухе – пыль.

### 1. Принцип и характеристика метода.

Определение основано на концентрировании ЦТФ из воздуха путем его аспирации через фильтр, последующей экстракции препарата ацетоном и хроматографическом анализе в тонком слое силикагеля (ТСХ) или газохроматографическом (ГХХ) с использованием детектора по захвату электронов.

Минимально определяемое количество вещества: для ТСХ – 1 мкг в анализируемом объеме (0,2 мл); для ГХХ – 0,004 мкг в 2 мл анализируемого объема.

Диапазон измеряемых концентраций для ГХХ 0,007 – 0,14 мг/м<sup>3</sup> (на шкале усилителя 5x10<sup>-11</sup>а) и 0,14 – 3 мг/м<sup>3</sup> (на шкале усилителя 2x10<sup>-10</sup>а), и ТСХ<sup>хх</sup> 0,007 – 0,1 мг/м<sup>3</sup>, при отборе 160 л воздуха.

Определению не мешает фталамид.

### 2. Аппаратура и посуда.

Аспирационное устройство с расходомером.

Патроны для закрепления фильтров, диаметром 70 мм.

<sup>х</sup> Ахунбаев Н.Ш., Мамонов М.С., Пак Л.В. НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний, г. Ташкент

<sup>хх</sup> Для определения ЮПДК следует анализировать 7 мл пробы вместо 0,2 мл.



Баня водяная.

Химические стаканы, емкостью 50 мл.

Посуда стеклянная лабораторная мерная, ГОСТ 1770-74 и 20292-74.

К методу ГЛХ

Хроматограф с детектором по захвату электронов, со стеклянной колонкой длиной 1,5 м внутренним диаметром 3 мм.

Микрошприц, МШ-10.

Секундомер.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

К методу ТСХ

Хроматографическая камера размером 150x200мм, ГОСТ 10565-63

Теплоэлектровентилятор, пластинки "Силуфол" размером 150x150мм

Пульверизаторы стеклянные

Эксикатор или кристаллизатор с крышкой, диаметром 200 мм.

Микропипетки, емкостью 0,1 - 0,2 мл, ГОСТ 20292-74.

3. Реактивы, растворы, материалы.

N- ЦТВ, х.ч.

Стандартный раствор ЦТВ № 1, с содержанием 100 мкг/мл, готовят растворением 10 мг ЦТВ в ацетоне в мерной колбе емкостью 100мл.

Стандартные растворы с содержанием 5-10-25-50-75 мкг/мл готовят соответствующим разведением стандартного раствора ацетоном в мерных колбах емкостью 50 мл.

Ацетон, х.ч. ГОСТ 2603-71.

Фильтры бумажные "синяя лента", ТУ 6-09-1978-77.

За. К ГЛХ определению

Насадка для хроматографической колонки-хроматон-N-AW-DMCS, фракции 0,12 - 0,16ммс неподвижной жидкой фазой-XE-60 5% от веса носителя.

Газообразный азот особой чистоты в баллоне с редуктором.

Ацетона раствор 3:1 (3 части ацетона и 1 часть воды),

Серебро азотнокислотное, ч.д.в. ГОСТ 1277-68; и в растворе ацетона (3:1) 0,5% раствор.

Бромфеноловосиний, индикатор, ч.д.в., ТУ 6-09-1058-71

Уксусная кислота, ч.д.в., ГОСТ 61-75

Калий йодистый, ч.д.в., ГОСТ 4232 и 1% раствор.

Крахмал водорастворимый, ч., ГОСТ 10163-76 и 3% раствор.

Спирт этиловый, ГОСТ 5963-67.

Калий марганцевокислый, ч.д.в., ГОСТ 20490-75.

Соляная кислота, ч.д.в., ГОСТ 3118-77 и 10% раствор.

Бензол, ч.д.в., ГОСТ 5955-75.

Проявляющий реактив № 1 готовят растворением 0,05 г бромфеноловосинего в 10 мл ацетона и доводят объем до 100 мл водно-ацетоновым раствором азотно-кислого серебра.

Проявляющий реактив № 2 готовят смешиванием 50 мл 1% водного раствора KI с 50 мл свежеприготовленного раствора крахмала, затем добавляют 20 мл этанола.

$KMnO_4$ , ГОСТ 5.1071-71 и 10% раствор.

Хлорирующий раствор для проявления хроматограмм. Готовят в эксикаторе путем смешивания равных объемов 1,5% раствора  $KMnO_4$  и 10% раствора HCl.

#### 4. Отбор проб воздуха.

Воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", закрепленный в фильтродержателе. Продолжительность отбора пробы 20-30 минут. После отбора пробы фильтры складывают загрязненной стороной внутрь, помещают в пакеты и доставляют в лабораторию.

#### 5. Ход анализа.

Фильтры, содержащие пробы, вынимают из пакета, обрезают опрессованные края, экстрагируют препарат 15 мл ацетона в течение

15 минут. Экстракт количественно переносят в выпарительную чашку, фильтр тщательно отжимают стеклянной палочкой и повторяют операцию экстракции еще два раза. Объединенный экстракт выпаривают на водяной бане при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  досуха.

#### Б.1. Анализ ТСХ.

Сухой остаток растворяют в 0,2 мл ацетона и количественно наносят на стартовую линию хроматографической пластинки в одну точку с помощью микропипетки. Остаток в чашке еще 2 раза тщательно смывают по 0,1 мл ацетона и наносят в центр того же пятна. На стартовую линию той же пластинки в различные точки, расположенные друг от друга на расстоянии 2 см, наносят по 0,2 мл стандартных растворов ЦТФ, содержащих 5, 25, 50, 75 мкг/мл, что соответствует 1-5-10-15 мкг.

Пластинки помещают в хроматографическую камеру, в которую за 20 минут до начала анализа была внесена неподвижная фаза (бензол или смесь гексана и ацетона в соотношении 4:1). Камеру закрывают крышкой. После того, как подвижной растворитель поднимется по пластинке на 10 см, ее вынимают, сушат на воздухе и проявляют одним из приведенных ниже способов. Хроматограмму опрыскивают с помощью пульверизатора реактивом № 1. При этом вся пластинка окрашивается в фиолетовый цвет. Через 2-3 минуты окрашенную пластинку орошают 5% раствором уксусной кислоты. При этом зоны локализации препарата проявляются в виде фиолетовых пятен на желтом фоне с величиной  $R_f = 0,35 \pm 0,05$ ;

б) Подсушенную пластинку помещают на 20-30 секунд в камеру с парами хлора, затем вынимают и выветривают на воздухе до исчезновения запаха хлора. Далее пластинку опрыскивают проявляющим раствором № 2. Зоны локализации препарата проявляются в виде синих пятен на светлом фоне.

## 5.2. Анализ ГЛХ

Хроматографическую колонку промывает хромовой смесью, тщательно отмывает водопроводной, затем дистиллированной водой, ополаскивает ацетоном, сушат, продувают азотом. Сухую колонку заполняют насадкой (хроматон *N*-AW-ДМСЭ - с 5% ХЕ-60) и кондиционируют в токе газа-носителя при температуре 230°C в течение 20–24 часов (можно в термостате прибора, предварительно заглушив детектор) до получения стабильной нулевой линии. Подготовленную колонку подсоединяют к детектору. Включают хроматограф в соответствии с инструкцией и выводят на рабочий режим.

Режим работы хроматографа:

температура термостата колонки	220°C
температура испарителя	275°C
температура детектора	230°C
скорость потока газа-носителя	50 мл/мин
скорость продувочного газа	150 мл/мин
скорость диаграммной ленты	240 мм/час

показания усилителя электрометра  $2 \times 10^{-10}$  а (для диапазона концентраций 0,14–3,0 мг/м<sup>3</sup>) или  $5 \times 10^{-11}$  а (для диапазона концентраций 0,007–0,14 мг/м<sup>3</sup>). При указанном режиме работы хроматографа время удерживания ацетона – 5 сек., ЦТФ – 5 мин.

Пробу (сухой остаток) растворяют в 0,5 мл ацетона 2 мкл раствора вводят в испаритель хроматографа, 2 мкл стандартного раствора с содержанием 10 или 100 мкг/мл вводят в испаритель хроматографа при той же чувствительности, при которой хроматографировали пробу воздуха<sup>х</sup>.

<sup>х</sup> Экспериментально установлено, что в условиях, рекомендованных в инструкции, ЦТФ полностью извлекается из фильтра.

## 6. Расчет анализа.

## 6.1. Для ТСХ анализа.

Качественное определение проводят путем сравнения площадей пятен стандартных растворов и проб. Между количеством препарата, не превышающим 15 мкг, и площадью его пятна на пластинке, как установлено экспериментально, существует прямая пропорциональная зависимость.

При большем содержании препарата следует использовать для анализа меньшую часть анализируемого экстракта.

Количество ЦТВ в мг/м<sup>3</sup> (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot V_1}{V_2 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

A — количество ЦТВ, обнаруженное в анализируемом объеме пробы, мкг.

$V_2$  — объем пробы, взятой для анализа, мл.

$V_1$  — объем всей пробы, мл.

$V_{20}$  — объем пробы воздуха, взятый для анализа и приведенный к нормальным условиям, л.

## 6.2. Для ГЛХ анализа.

Количественное определение проводят, используя соотношение пиков стандартного раствора № I, содержащего 100 мкг/мл (по шкале  $2 \times 10^{-10}$  а) или стандартного раствора, содержащего 10 мкг/мл (по шкале  $5 \times 10^{-11}$  а), вводимых в испаритель хроматографа в объеме 2 мкл (что соответствует 0,2 и 0,02 мкг) и пиков проб, полученных на хроматограмме. Измеряют высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из пяти определений. Концентрацию ЦТВ в мг/м<sup>3</sup> воздуха (С) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{A \cdot S_1 \cdot V_1}{S_2 \cdot V_2 \cdot V_{20}}, \text{ где}$$

$A$  - количество ЦТФ в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг.

$S_2$  - площадь пика стандартного раствора ЦТФ, введенного в хроматограф, мм<sup>2</sup>.

$S_1$  - площадь пика анализируемой пробы, введенной в хроматограф, мм<sup>2</sup>.

$V_1$  - общий объем пробы, мл.

$V_2$  - объем пробы, взятой для анализа, мл.

$V_{20}$  - объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Л. - 70826 от 09.08 - 1976м и. л. Зак. № 1577 Тир. 1000

Типография Министерства здравоохранения СССР