

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ВОЗДУХЕ**

Выпуск XIX

Москва, 1984 г.

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Москва, 1963 г.

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

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

ВЫПУСК XIX

Редакционная коллегия: Кузьминых А.И., Македонская Р.Н.,
Овечкин В.Г.

Л-79263 от 28.10.83г. Зав. 1943 Тир. 1000

Типография Министерства Здравоохранения СССР.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР

А.И.ЗАИЧЕНКО
"СГ" сан.н.д.з. 1983 г.
19.02.83

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

CO

M = 28,01

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

I. Характеристика метода

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

Отбор проб проводится без концентрирования.

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

Предел измерения в воздухе - 0,1 мг/м³ (при вводе 2 мл воздуха)

Диапазон измеряемых концентраций: от 0,1 до 300 мг/м³.

Граница суммарной погрешности измерения не превышает $\pm 25\%$.

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

Предельно допустимая концентрация окиси углерода в воздухе 20 мг/м³.

2. Реактивы, растворы и материалы

Молекулярные сите марки СаА, ТУ 3840I 23I-78, фракция 0,25+0,5мм
Аскарит, ТУ 6-09-4I28-75.

Проволока никромовая марки Х20Н80, ГОСТ I2766-67, диаметром
0,15+0,25 мм.

Воздух газообразный, ГОСТ I7433-72, водород, ГОСТ 3022-70
в баллонах с редукторами.

Баллоны с аттестованными градуировочными смесями окиси углерода в воздухе с концентрациями от 10 до 40 мг/м³ (выпускает Балашихинский кислородный завод по ТУ 6-2I-3I-78).

3. Приборы и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая стальная длиной 3м и диаметром 3 мм.

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

Аспирационное устройство.

Пипетки газовые, емкостью 250 и 500 мл.

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

Шприцы цельностеклянные, емкостью 100 мл, ТУ 64-I-I279-75.

Посуда лабораторная фарфоровая, ГОСТ 9I47-73.

Линейка измерительная, ГОСТ 427-75.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Секундомер, ГОСТ 5072-57.

Набор сите "Физприбор".

4. Проведение измерения

Условия отбора проб воздуха

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

Условия анализа

Приготовление насадки для хроматографической колонки.

Для приготовления адсорбента молекулярные сите СаА измельчают

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

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

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

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

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

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

М - масштаб ослабления выходного сигнала.

По полученным данным определяют градуировочный коэффициент по формуле:

$$a = \frac{\sum x_i \cdot h_{np_i}}{\sum h_{np_i}^2}; \quad (2)$$

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

Концентрацию окиси углерода в $\text{мг}/\text{м}^3$ воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = a \cdot h_{\text{пр}}^m \quad (3)$$

где: a - градуировочный коэффициент;

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

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

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

$$A = \frac{(h_T - h_{\text{пр}})}{h_{\text{пр}}} ; \quad (4)$$

Если A не превышает $1,8 \delta_{\text{пр}}$ при доверительной вероятности $P=0,95$, то хроматограф можно не переградуировывать. Относительная погрешность градуировки $\delta_{\text{пр}}$ для данной методики составляет 7%, при использовании градуировочных смесей с погрешностью аттестации $\leq 5\%$ отн.

Приложение I

Приведение объема воздуха к стандартным условиям проводят по следующей формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t(273 + 20) \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,33};$$

где: V_t - объем воздуха, отобранный для анализа, л.

P - барометрическое давление, кПа (101,33 кПа = 760 мм рт.

t° - температура воздуха в месте отбора пробы, $^{\circ}\text{C}$

Для удобства расчета V_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов (приложение 2). Для приведения объема воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 2

КОЭФФИЦИЕНТЫ

для приведения объема воздуха к стандартным условиям: температура +20°C
и атмосферное давление 101,33 кПа

° C	Давление Р, кПа										
	97,33	97,86	98,40	98,93	99,46	100	100,53	101,06	101,33	101,86	102,40
-30	1.1582	1.1646	1.1709	1.1772	1.1836	1.1899	1.1963	1.2026	1.2058	1.2122	1.2185
-26	1.1393	1.1456	1.1519	1.1581	1.1644	1.1705	1.1768	1.1831	1.1862	1.1925	1.1986
-22	1.1212	1.1274	1.1336	1.1396	1.1458	1.1519	1.1581	1.1643	1.1673	1.1735	1.1795
-18	1.1036	1.1097	1.1158	1.1218	1.1278	1.1338	1.1399	1.1460	1.1490	1.1551	1.1611
-14	1.0866	1.0926	1.0986	1.1045	1.1105	1.1164	1.1224	1.1284	1.1313	1.1373	1.1432
-10	1.0701	1.0760	1.0819	1.0877	1.0936	1.0994	1.1053	1.1112	1.1141	1.1200	1.1258
-6	1.0540	1.0599	1.0657	1.0714	1.0772	1.0829	1.0887	1.0945	1.0974	1.1032	1.1089
-2	1.0385	1.0442	1.0499	1.0556	1.0613	1.0669	1.0726	1.0784	1.0812	1.0869	1.0925
0	1.0309	1.0366	1.0423	1.0477	1.0535	1.0591	1.0648	1.0705	1.0733	1.0789	1.0846
+2	1.0234	1.0291	1.0347	1.0402	1.0459	1.0514	1.0571	1.0627	1.0655	1.0712	1.0767
+6	1.0087	1.0143	1.0198	1.0253	1.0309	1.0363	1.0419	1.0475	1.0502	1.0557	1.0612
+10	0.9944	0.9999	1.0054	1.0108	1.0162	1.0216	1.0272	1.0326	1.0353	1.0407	1.0462
+14	0.9806	0.9860	0.9914	0.9967	1.0027	1.0074	1.0128	1.0183	1.0209	1.0263	1.0316
+18	0.9671	0.9725	0.9778	0.9830	0.9884	0.9936	0.9989	1.0043	1.0069	1.0122	1.0175
+20	0.9605	0.9658	0.9711	0.9763	0.9816	0.9868	0.9921	0.9974	1.0000	1.0053	1.0105
+22	0.9539	0.9592	0.9645	0.9696	0.9749	0.9800	0.9853	0.9906	0.9932	0.9985	1.0036
+24	0.9475	0.9527	0.9579	0.9631	0.9683	0.9735	0.9787	0.9839	0.9865	0.9917	0.9968
+26	0.9412	0.9464	0.9516	0.9566	0.9618	0.9669	0.9721	0.9773	0.9799	0.9851	0.9902
+28	0.9349	0.9401	0.9453	0.9503	0.9555	0.9605	0.9657	0.9708	0.9734	0.9785	0.9836
+30	0.9288	0.9339	0.9391	0.9440	0.9492	0.9542	0.9594	0.9645	0.9670	0.9723	0.9772
+34	0.9167	0.9218	0.9268	0.9318	0.9368	0.9418	0.9468	0.9519	0.9544	0.9595	0.9644
+38	0.9049	0.9099	0.9149	0.9198	0.9248	0.9297	0.9347	0.9397	0.9421	0.9471	0.9520

Приложение 3

Вещества, определяемые по ранее утвержденным
и опубликованным Методическим Указаниям

№ пп	Наименование вещества	Опубликованные МУ
1.	Полиоксиамид	ТУ на метод определения пыль в воздухе промышленных предприятий. Выпуск IV, 1965 г., стр.165.
2.	Полибензоксазол	- " -
3.	Сополимер стирола и метилметакрилата (Инкар-27)	- " -
4.	Сополимер бутилакрилата, стирола, метилметакрилата, аллилметакрилата (Инкар-27а)	- " -
5.	Сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (А-150М)	- " -
6.	Поликсадиазол (ПОД-2)	- " -
7.	Сополимер винилхлорида и метилакрилата МА-20	- " -
8.	Летучие вещества, выделяющиеся при вулканизации шинной резины (по сумме аминов)	ТУ на метод определения фенил- <i>β</i> -нафтиламина. Выпуск УП, 1971 г. стр.60.

Приложение 4

**Перечень
учреждений, представивших методические указания
в данный сборник**

Методические указания	Учреждение, представившее методическое указание
Фотометрическое определение адипиновой и себациновой кислот	Институт гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана
Фотометрическое определение бутил-нитрита	Университет дружбы народов им.П.Лумумбы
Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса)	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Поляграфическое определение вольфрама	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамина, триэтилентетрамина	Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Поляграфическое определение диэтилтеттурида	ЦИУВ, кафедра промгигиены г.Москва
Фотометрическое определение ди(2-этилгексил)фенилфосфата и дифенил(2-этилгексил)фосфата	Институт гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана
Фотометрическое определение 3,4-диметокси-фенилацетонитрила (гомонитрила)	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР. г.Москва - " -
Фотометрическое определение 3,4-диметоксибензилхлорида	Одесский медицинский институт
Фотометрическое определение 2,3-дибром-2-бутен-1,4-диола	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Фотометрическое определение 1,2-диметоксибензола (вератрола)	Белорусский санитарно-гигиенический институт
Газохроматографическое определение дибутилсебацината	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебацината и диоктиладипината	ГОСНИИ ХЛОРПРОЕКТ, г.Киев
Газохроматографическое определение изопропилхлорекса	Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение кетоэфира	

1	2
Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды)	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Хроматографическое определение кеторана	Ташкентский медицинский институт
Фотометрическое определение канифоли	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение летучих жирных кислот	- " -
Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля	ВНИИГ, г.Москва
Полярографическое определение марганца и железа	ВДНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Полярографическое определение меди	- " -
Газохроматографическое определение метанола из бензометанольной смеси	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Фотометрическое определение метурина	Университет дружбы народов им.П.Лумумбы
Полярографическое определение молибдена	ВДНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Газохроматографическое определение метилового, этилового, изопропилового, н-пропилового, н-бутилового, втор-бутилового и изобутилового спиртов	- " -
Газохроматографическое определение 3-нитро-4-хлорбензотрифторида	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Газохроматографическое определение норборнен ⁹ и норбарнадиена	- " -
Газохроматографическое определение окиси углерода	Казанское пуско-наладочное управление инженерно-производственного треста "Оргнефтехимзаводы"
Полярографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Спектрофотометрическое определение стиromалла	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца	- " -

I	2
Поляграфическое определение титана	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Фотометрическое определение тиодифениламина	Донецкий НИИ гигиены тру и профзаболеваний
Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина,диметилэтаноламина,диэтилэтаноламина,триэтаноламина)	- " -
Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины	Университет дружбы народ им.П.Думумбы
Хроматографическое определение фенурона	- " -
Фотометрическое определение фенилметилмочевины	- " -
Фотометрическое определение хлористого натрия	Донецкий НИИ гигиены тру и профзаболеваний
Хроматографическое определение хлорэндикового ангидрида	ВНИИ ГИИТОКС, г.Киев
Поляграфическое определение хрома (VI и III)	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Фотометрическое определение цианистого водорода	Ленинградский НИИ гигиени труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение этилена,пропилена и ацетальдегида	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР г.Москва

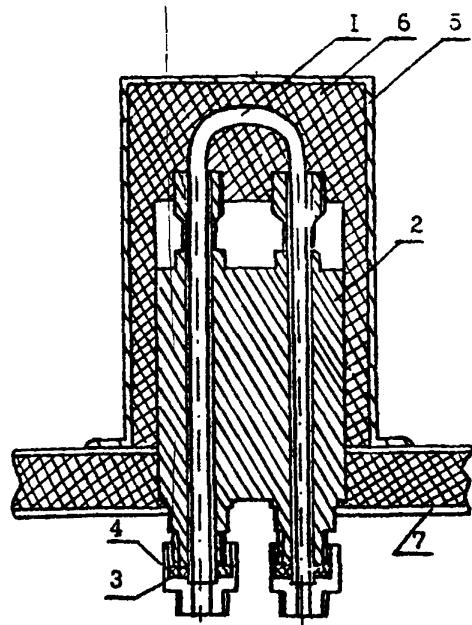


Рис.1. Общий вид установки реактора в испаритель.
 1 - реактор, 2 - испаритель, 3 - букса, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

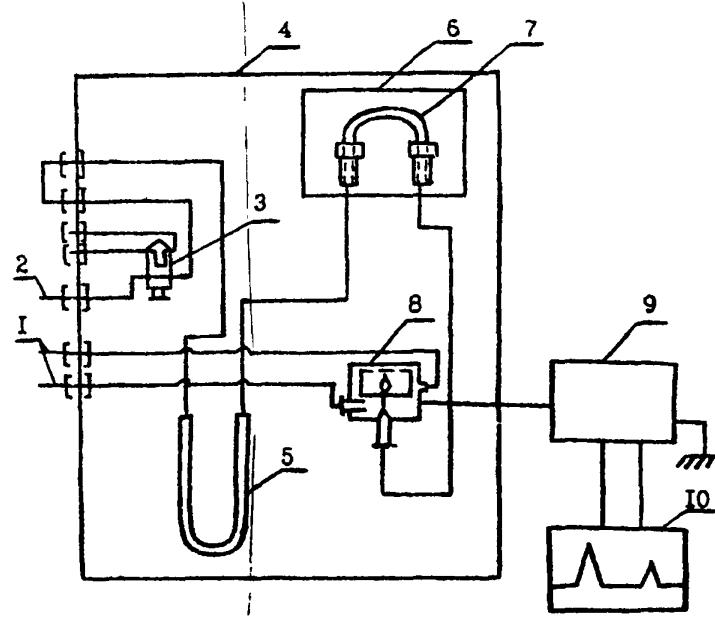


Рис.2. Схема подключения реактора.
 1 - подача воздуха, 2 - подача водорода, 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора, 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор, 8 - детектор, 9 - усилитель, 10 - потенциометр.

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
Фотометрическое определение адипиновой и себациновой кислот.....	3
Фотометрическое определение бутилнитрита.....	7
Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса).....	10
Полярографическое определение вольфрама.....	13
Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамина, триэтилентетрамина.....	17
Полярографическое определение диэтилтеллурида.....	21
Фотометрическое определение ди(2-этилгексил)фенилfosфата и дифенил(2-этилгексил)fosфата.....	25
Фотометрическое определение 3,4-диметоксифенилацетонитрила (гомонитрила).....	30
Фотометрическое определение 3,4-диметоксибензилхлорида..	34
Фотометрическое определение 2,3-дibром-2-бутен-1,4-диола.....	37
Фотометрическое определение 1,2-диметоксибензола (вератрола).....	40
Газохроматографическое определение дибутилсебацината....	43
Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебацината и диоктиладипината.....	47
Газохроматографическое определение изопропилхлорекса....	52
Газохроматографическое определение кетозифира.....	55
Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды)....	60
Хроматографическое определение каторана.....	65
Фотометрическое определение канифоли.....	69
Газохроматографическое определение летучих жирных кислот.....	72
Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля...	76

	стр.
Полярографическое определение марганца и железа.....	80
Полярографическое определение меди.....	86
Газохроматографическое определение метанола из бензо- метанольной смеси.....	90
Фотометрическое определение метурина.....	93
Полярографическое определение молибдена.....	97
Газохроматографическое определение метилового, этилового, изопропилового, н-пропилового, н-бутилового, втор-бутило- вого и изобутилового спиртов.....	102
Газохроматографическое определение 3-нитро-4-хлорбензо- трифторида.....	106
Газохроматографическое определение норборнена и нор- борнадиена.....	109
Газохроматографическое определение окиси углерода.....	113
Полярографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии.....	117
Спектрофотометрическое определение стиромоли.....	122
Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца.....	125
Полярографическое определение титана.....	129
Фотометрическое определение тиодифениламина.....	134
Фотометрическое определение третичных азирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилэтаноламина, диэтил- этаноламина, триэтаноламина).....	137
Фотометрическое определение трифторметилфениламочевинны...	142
Хроматографическое определение фенуриона.....	145
Фотометрическое определение фенилметиламочевинны.....	150
Фотометрическое определение хлористого натрия.....	153
Хроматографическое определение хлорендикиового ангидрида.	156
Полярографическое определение хрома (VI и III).....	161
Фотометрическое определение цианистого водорода.....	167
Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида.....	171