

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, 1983 г.

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

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

Выпуск XIX

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

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

Типография Министерства Здравоохранения СССР.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР

А.М. ЗАМЧЕНКО

"06" *сентября* 1983 г.

Р 2880-83

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЛЬФРАМА
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

$M = 183,92$

Вольфрам - самый тугоплавкий металл. Плотность $19,1$, т.пл. $+3380^{\circ}\text{C}$, т.кип. 6000°C ; при нагревании на воздухе выше 400°C образует окись вольфрама (WO_3). В тонко размельченном виде вольфрам растворяется в кипящих растворах едких щелочей; в кислотах не-растворим.

1. Характеристика метода

Определение основано на восстановлении вольфрама на ртутно-капельном электроде в переменноточковом режиме на фоне, содержащем 1 н серную кислоту, $0,1$ М хлорат калия и $0,01$ М раствор миндальной кислоты. Потенциал восстановления пика вольфрама равен $-0,6$ в относительно насыщенного каломельного электрода сравнения.

Отбор проб проводится с концентрированием на фильтр.

Предел измерения - $0,5$ мкг в анализируемом объеме пробы.

Предел измерения в воздухе - $0,4$ мкг/м³ (при отборе 15 л воздуха)

Диапазон измеряемых концентраций: от $0,4$ до $7,0$ мкг/м³.

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

Определение вольфрама не мешает присутствие 100 -кратных количеств никеля, кобальта, железа, хрома, титана, молибдена и алюминия.

Предельно допустимая концентрация вольфрама 6 мг/м³.

2. Реактивы, растворы и материалы

Натрий вольфрамовокислый 2-водный, ГОСТ 18289-78, чда.

Основной раствор вольфрама с концентрацией 1,0 мг/мл готовят растворением 1,794 г натрия вольфрамовокислого в 1 л дистиллированной воды. Раствор устойчив более года.

Стандартный раствор с концентрацией вольфрама 10 мкг/мл готовят путем соответствующего разбавления основного раствора дистиллированной водой. Раствор применяют свежеприготовленным.

Калий пироксернокислый, ГОСТ 7172-76, чда.

Натрия гидроокись, ГОСТ 4328-77, хч, 5%-ный раствор.

Кислота серная, ГОСТ 4204-77, хч, 1 М раствор.

Калий хлорат, ГОСТ 4235-65, ч, 0,5 М раствор.

Кислота миנדальная, МРТУ 6-09-3871-67, ч, 0,1 М раствор (устойчив в течение недели при хранении в темном месте).

Универсальная индикаторная бумага.

Фильтры АФА-ХА-20.

3. Приборы и посуда

Поляррограф ППТ-1 с ртутным капельным электродом с записью поляррограмм в переменноточковом режиме.

Аспирационное устройство.

Фильтродержатели.

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

Пипетки, ГОСТ 20292-74, емкостью 1, 2, 5 и 10 мл.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74, емкостью 10, 15 и 25 мл.

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

Печь муфельная.

Баня песчаная.

Ступка фарфоровая.

Тигли кварцевые.

Источник инертного газа.

4. Проведение измерения

Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют через фильтр АФА-ХА-2С укрепленный в фильтродержателе. Для определения $I/2$ ПДК достаточно отобрать 15 л воздуха.

Условия анализа

Фильтр с отобранной пробой переносят в кварцевый тигель, озоляют в муфельной печи при постепенном повышении температуры до 500°C . Зольный остаток смешивают с $\sim 0,2$ г тонко растертого пиро-сульфата калия, помещают в муфельную печь ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), повышая температуру до 600°C , и оставляют на 20 мин до полного сплавления смеси. Затем плав обрабатывают при нагревании 5%-ным раствором едкого натра, раствор количественно переносят в колбу и доводят объем до 25 мл.

Определение содержания вольфрама в анализируемом объеме пробы проводят методом добавок или по предварительно построенному градуировочному графику. Аликвотную часть пробы (0,2–2,0 мл) нейтрализуют по универсальной индикаторной бумажке раствором 1 М серной кислоты, добавляют 5 мл 1 М раствора серной кислоты, 2 мл 0,5 М раствора хората калия и 1 мл 0,1 М раствора миндальной кислоты. Объем доводят до 10 мл дистиллированной водой. Подготовленный к полярографированию раствор заливают в электролизер, продувают инертным газом в течение 5–7 мин и полярографируют. Режим полярографирования: поляризующее напряжение от $-0,4$ до $-1,0$ в; скорость развертки 4 мв/с; амплитуда 12 мв; период капания 3–4 с; скорость диаграммной ленты 720 мм/час; диапазон тока $(0,5 \div 40) \times 100$. Высоту пика измеряют при потенциале восстановления вольфрама, равном $-0,6$

Для построения градуировочного графика готовят шкалу стандартов согласно таблице 3. Стандарты шкалы обрабатывают аналогично пробам.

Шкала стандартов

| Номер стандарта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
| Ст.раствор вольфрама с конц.10 мкг/мл, мл | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,25 | 0,5 | 0,6 | 0,8 |
| Вода дистиллированная, мл | 2,0 | 1,95 | 1,90 | 1,75 | 1,5 | 1,4 | 1,2 |
| Содержание вольфрама, мкг | 0 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | 5 | 6 | 8 |

При использовании метода добавок подготовленный к полярографированию раствор заливают в ячейку (объемом V_x), продувают инертным газом, записывают полярограмму (высота пика H_x), затем в ячейку добавляют небольшой объем ($V_{ст}$) стандартного раствора вольфрама с известной концентрацией ($C_{ст}$) и после продувки инертным газом снова записывают полярограмму (суммарная высота пика H_E). Стандартный раствор добавляют в таком количестве, чтобы высота пика увеличилась в 1,5-2 раза при записи полярограммы на том же диапазоне тока прибора. Концентрацию (C_x) вольфрама в 1 мл полярографируемого раствора рассчитывают по формуле (1):

$$C_x = \frac{H_x \cdot C_{ст} \cdot V_{ст}}{(H_E - H_x) \cdot V_x + H_E \cdot V_{ст}};$$

Концентрация вольфрама в мг/м³ воздуха (X) вычисляют по формуле (2):

$$X = \frac{C_x \cdot V_1 \cdot V_3}{V_{20} \cdot V_2};$$

где: C_x - концентрация вольфрама в анализируемом объеме пробы, мкг/мл;

V_1 - общий объем анализируемого раствора пробы, мл;

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

V_3 - объем раствора, подготовленный к полярографированию, мл.

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

Приложение I

Приведение объема воздуха к стандартным условиям проводят по следующей формуле:

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

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

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

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

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 P, 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 пыли в воздухе промышленных предприятий. Выпуск У, 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. | Полиоксадиазол (ПОД-2) | - " - |
| 7. | Сополимер винилхлорида и метилакрилата МА-20 | - " - |
| 8. | Летучие вещества, выделяющиеся при вулканизации шинной резины (по сумме аминов) | ТУ на метод определения фенол-А-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 себадиновой кислот | Институт гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана |
| Фотометрическое определение бутил-нитрита | Университет дружбы наро- дов им.П.Лукумбы |
| Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса) | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Полярографическое определение вольфрама | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва |
| Газохроматографическое определение диэтилентриаммина, этилендиаммина, триэтилентетрамина | Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Полярографическое определение диэтил-теллурида | ЦИУВ, кафедра промгигиены г.Москва |
| Фотометрическое определение ди(2-этил-гексил)фенилфосфата и дифенил(2-этил-гексил)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-диметоксibenзилхлорида | - " - |
| Фотометрическое определение 2,3-дибром-2-бутен-1,4-диола | Одесский медицинский институт |
| Фотометрическое определение 1,2-диметоксibenзола (вератрола) | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва |
| Газохроматографическое определение дибутилсебадината | Белорусский санитарно- гигиенический институт |
| Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебадината и диоктиладипината | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва |
| Газохроматографическое определение изопропилхлорекса | ГОСНИИ ХЛОПРОЕКТ, г.Киев Филиал |
| Газохроматографическое определение кетоэфира | Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |

| 1 | 2 |
|--|--|
| Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды) | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва |
| Хроматографическое определение которана | Ташкентский медицинский институт |
| Фотометрическое определение канифоли | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Газохроматографическое определение летучих жирных кислот | - " - |
| Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля | ВНИИДГ, г. Москва |
| Полярографическое определение марганца и железа | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г. Москва |
| Полярографическое определение меди | - " - |
| Газохроматографическое определение метанола из бензометанольной смеси | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва |
| Фотометрическое определение метурина | Университет дружбы народов им. П. Лумумбы |
| Полярографическое определение молибдена | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г. Москва |
| Газохроматографическое определение метилового, этилового, изопропилового, н-пропилового, н-бутилового, втор-бутилового и изобутилового спиртов | - " - |
| Газохроматографическое определение 3-нитро-4-хлорбензотрифторида | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва |
| Газохроматографическое определение норборнена и норборнадина | - " - |
| 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 стиромалы | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца | - " - |

| I | 2 |
|--|--|
| Полярнографическое определение титана | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва |
| Фотометрическое определение тиодифениламина | Донецкий НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилаэтанолamina, диэтилаэтанолamina, триэтанолamina) | - " - |
| Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины | Университет дружбы народов им.П.Думанова |
| Хроматографическое определение фенолура | - " - |
| Фотометрическое определение фенилметилмочевины | - " - |
| Фотометрическое определение хлористого натрия | Донецкий НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Хроматографическое определение хлорэндикового ангидрида | ВНИИ ГИНТОКС, г.Киев |
| Полярнографическое определение хрома (VI и III) | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва |
| Фотометрическое определение цианистого водорода | Ленинградский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР г.Москва |

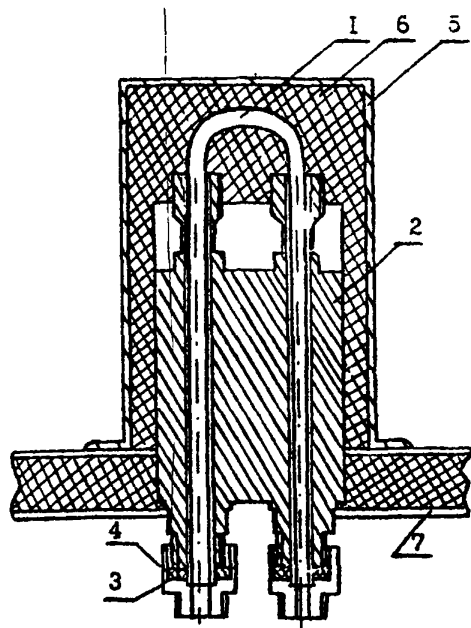


Рис.1. Общий вид установки реактора в испаритель.
1 - реактор, 2 - испаритель, 3 - бокса, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

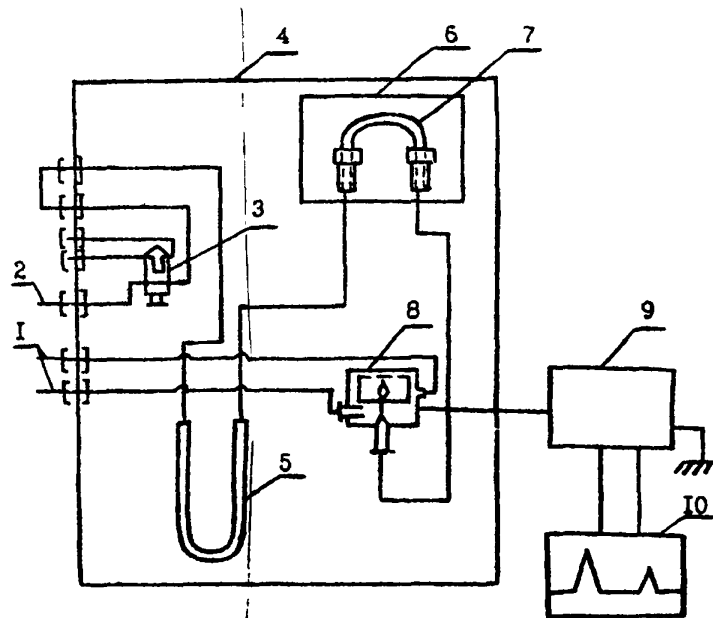


Рис.2. Схема подключения реактора.
1 - подача воздуха, 2 - подача водорода, 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора, 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор, 8 - детектор, 9 - усилитель, 10 - потенциометр.

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)фенилфосфата и дифенил(2-этилгексил)фосфата..... | 25 |
| Фотометрическое определение 3,4-диметоксифенилацетонитрила (гомонитрила)..... | 30 |
| Фотометрическое определение 3,4-диметоксибензилхлорида.. | 34 |
| Фотометрическое определение 2,3-дибром-2-бутен-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 кетозфира..... | 55 |
| Газохроматографическое определение компонентов бензо-метанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды)..... | 60 |
| Хроматографическое определение которана..... | 65 |
| Фотометрическое определение канифоли..... | 69 |
| Газохроматографическое определение летучих жирных кислот..... | 72 |
| Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля... | 76 |

| | стр. |
|---|------|
| Поляррографическое определение марганца и железа..... | 80 |
| Поляррографическое определение меди..... | 86 |
| Газохроматографическое определение метанола из бензо- метанольной смеси..... | 90 |
| Фотометрическое определение метурина..... | 93 |
| Поляррографическое 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 |
| Поляррографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии..... | 117 |
| Спектрофотометрическое определение стиромала..... | 122 |
| Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца..... | 125 |
| Поляррографическое определение титана..... | 129 |
| Фотометрическое определение тиодифениламина..... | 134 |
| Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилаэтанолamina, диэтил- этанолamina, триэтанолamina)..... | 137 |
| Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины... | 142 |
| Хроматографическое определение фенолона..... | 145 |
| Фотометрическое определение фениламетилмочевины..... | 150 |
| Фотометрическое определение хлористого натрия..... | 153 |
| Хроматографическое определение хлорангидрида..... | 156 |
| Поляррографическое определение хрома (VI и III)..... | 161 |
| Фотометрическое определение цианистого водорода..... | 167 |
| Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида..... | 171 |