

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.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР А. И. ЗАИЧЕНКО" 06 " сентября 1963 г.№ 2332-83

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ
БЕНЗОМЕТАНОЛЬНОЙ СМЕСИ (метанол, изобутанол, углеводороды) В
ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Физико-химические свойства анализируемых веществ

| Анализируемые вещества | М | Т. кип. °С | Упругость пара мм.рт.ст. | Растворимость | |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|------------|--------------------------------|---------------|-----------------|
| | | | | вода | органич. раств. |
| Метанол | 32,04 | 64,05 | 88,7 | р | р |
| Изобутанол | 74,12 | 107,5 | 8,8 | 10(15°) | р |
| Углеводороды: парафины, цикло- парафины C ₁ -C ₁₀ | - | до 174°С | - | н.р. | р |

В воздухе присутствуют в виде паров.

I. Характеристика метода

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

Отбор проб проводится с концентрированием на активном угле.

Пределы измерения: метанола - 0,01 мкг, изобутанола - 0,01 мкг, углеводородов - 0,005 мкг в анализируемом объеме пробы.

Пределы измерения в воздухе: метанола - 2,5 мг/м³, изобутанола - 5,0 мг/м³, предельных углеводородов - 150 мг/м³ (при отборе 0,2 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций: для метанола от 2,5 до 25 мг/м³, для изобутанола от 5,0 до 50 мг/м³, для углеводородов -

от 1,0 до 1500 мг/м³.

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

Определению не мешают ароматические углеводороды.

Предельно допустимые концентрации в воздухе: метанола - 5 мг/л, изобутилового спирта - 10,0 мг/м³, предельных углеводородов - 300 мг/м³.

2. Реактивы, растворы и материалы

Спирт метиловый, ТУ 6-09-1709-72, хч.

Спирт изобутиловый, ТУ 6-09-2709-71, хч.

н-Гексан, ТУ 6-09-6519-70, хч.

Основные растворы метанола, изобутанола и н-гексана готовят следующим образом: взвешивают мерную колбу с 10 мл бутилацетата или хлорбензола, добавляют 2-3 капли анализируемого вещества и снова взвешивают. Рассчитывают концентрацию в 1 мл раствора.

Стандартные растворы метанола, изобутанола и н-гексана с концентрациями 10 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением основных растворов бутилацетатом или хлорбензолом.

Бутилацетат, ТУ 6-09-781-76, хч.

Хлорбензол, ГОСТ 13488-68, хч. Бутилацетат и хлорбензол дополнительно очищают от примесей перегонкой с дефлегматором. После очистки бутилацетат и хлорбензол не должны содержать примесей, мешающих определению метанола, изобутанола и углеводородов.

Хлороформ, ГОСТ 3160-51, хч.

Ацетон, ТУ 6-09-3513-75, хч.

Уголь активный БАУ, ГОСТ 6217-74, фракция 0,25-0,5 мм, промытый несколько раз ацетоном и дистиллированной водой и высушенный в токе азота в течение 2-х часов при температуре 200°C.

Твердый носитель - хроматон М (для хроматографии), фракция 0,3-0,1 мм.

Жидкая фаза - 1,2,3-трис(цианэтокси)пропан (для хроматографии)

Газообразные азот, ГОСТ 9293-74, и водород, ГОСТ 3022-70, в баллонах с редукторами.

3. Приборы и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка из нержавеющей стали длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм.

Концентрационные трубки из стекла длиной 8 см и внутренним диаметром 4 мм, заполненные активным углем БАУ.

Микрошприц МШ-10.

Микрокомпрессор АЗН-2

Набор сит "Физприбор".

Секундомер.

Аспирационное устройство.

Баня водяная.

Шкаф сушильный.

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

Пипетки, ГОСТ 20292-74Е, емкость 1, 2 и 5 мл.

4. Проведение измерения

Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 0,2 л/мин аспирируют через концентрационную трубку с 200 мг активного угля БАУ при охлаждении льдом.

Для определения 1/2 ПДК метанола, изобутанола и углеводородов достаточно отобрать 0,2 л воздуха. Отобранная проба сохраняется без изменения в термосе со льдом или в холодильнике в течение 10 суток.

Условия анализа

Для заполнения хроматографической колонки готовят сорбент нанесением 5% (по весу) раствора 1,2,3-трис(цианэтоксипропана в хлороформе на хроматон М. Хлороформ удаляют на водной бане при осторожном перемешивании сорбента, который затем высушивают при 100°C.

шильном шкафу при 100°C в течение 2-х часов. Хроматографическую колонку заполняют под вакуумом с помощью вибратора и кондиционируют в токе газа-носителя при 80°C в течение 6 часов. Прибор готовят к работе согласно инструкции.

После отбора пробы уголь из концентрационной трубки переносят в пробирку с притертой пробкой (или микробкс с притертой крышкой) с 0,5 мл бутилацетата или хлорбензола и оставляют на 30 минут. 10 мкл полученного раствора вводят при помощи микрошприца через самоуплотняющуюся мембрану в испаритель хроматографа. Для количественного определения используют метод абсолютной калибровки. Для этого готовят серии стандартных растворов *n*-гексана с концентрациями от 0,5 до 8 мкг/мл, метанола и изобутанола - с концентрациями от 1,0 до 8 мкг/мл и по 10 мкл каждого раствора вводят по 5 раз в испаритель хроматографа. По результатам определения строят градуировочный график зависимости концентрации от площади пиков. Условия анализа и калибровки должны быть идентичными.

| | |
|------------------------------------------|--------------------------------|
| Длина колонки | 3 м |
| Диаметр колонки | 3 мм |
| Твердый носитель | хроматон <i>N</i> |
| Неподвижная фаза | 1,2,3-трис(цианэтокси)-пропан. |
| Температура колонки | 55°C |
| Температура испарителя | 180°C |
| Скорость потока газа-носителя (азота) | 25 мл/мин |
| Скорость потока водорода | 30 мл/мин |
| Скорость потока воздуха | 300 мл/мин |
| Скорость диаграммной ленты | 600 мм/час |
| Объем вводимой пробы | 10 мкл |
| Время удерживания: | |
| углеводороды | 1 мин 30 |
| метанол | 6 мин 50 |
| изобутанол | 14 мин |

Концентрация метанола, изобутанола и углеводородов в мг/м³ воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot V_I}{V \cdot V_{20}};$$

где: G - количество вещества, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;
V_I - общий объем пробы, мл;
V - объем пробы, взятый для анализа, мл;
V₂₀ - 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.

К О Э Ф Ф И Ц И Е Н Т Ы

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 IV, 1965 г., стр. 165. |
| 2. | Полибензоксазол | - " - |
| 3. | Сополимер стирола и метил-метакрилата (Инкар-27) | - " - |
| 4. | Сополимер бутилакрилата, стирола, метилметакрилата, аллилметакрилата (Инкар-27а) | - " - |
| 5. | Сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (А-150М) | - " - |
| 6. | Полюксадмазол (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-δ-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 себаценовой кислот | Институт гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана |
| Фотометрическое определение бутилнитрита | Университет дружбы народов им. П. Лумумбы |
| Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса) | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Полярнографическое определение вольфрама | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г. Москва |
| Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамин, триэтилентетрамина | Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Полярнографическое определение диэтилтеллурида | 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-фенилацетонитрида (гомонитрида) | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва |
| Фотометрическое определение 3,4-диметоксибензилхлорида | - " - |
| Фотометрическое определение 2,3-дибром-2-бутен-1,4-диола | Одесский медицинский институт |
| Фотометрическое определение 1,2-диметоксибензола (вератрола) | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва |
| Газохроматографическое определение дибутилсебацата | Белорусский санитарно-гигиенический институт |
| Газохроматографическое определение дибтилфталата, диоктилфталата, дибтилсебацата 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 |

| I | 2 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Газохроматографическое определение компонентов бензometанольной 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 | ВНИИЖГ, г. Москва |
| Поляррографическое определение марганца и железа | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г. Москва |
| Поляррографическое определение меди | - " - |
| Газохроматографическое определение метанола из бензometанольной смеси | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва |
| Фотометрическое определение метурина | Университет дружбы народов им. П. Лумумбы |
| Поляррографическое 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 норборненг и норбарнадиена | - " - |
| Газохроматографическое определение окиси углерода | Казанское пуско-наладочное управление инженерно-производственного треста "Оргнефтехимзаводы" |
| Поляррографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва |
| Спектрофотометрическое определение стиромаля | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца | - " - |

| 1 | 2 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Полярнографическое определение титана | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва |
| Фотометрическое определение тиодифениламина | Донецкий НИИ гигиены тру и профзаболеваний |
| Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилаэтанолamina, диэтилаэтанолamina, триэтанолamina) | - " - |
| Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины | Университет дружбы народ им.П.Думумбы |
| Хроматографическое определение фенолона | - " - |
| Фотометрическое определение фенилметилмочевины | - " - |
| Фотометрическое определение хлористого натрия | Донецкий НИИ гигиены тру 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 |

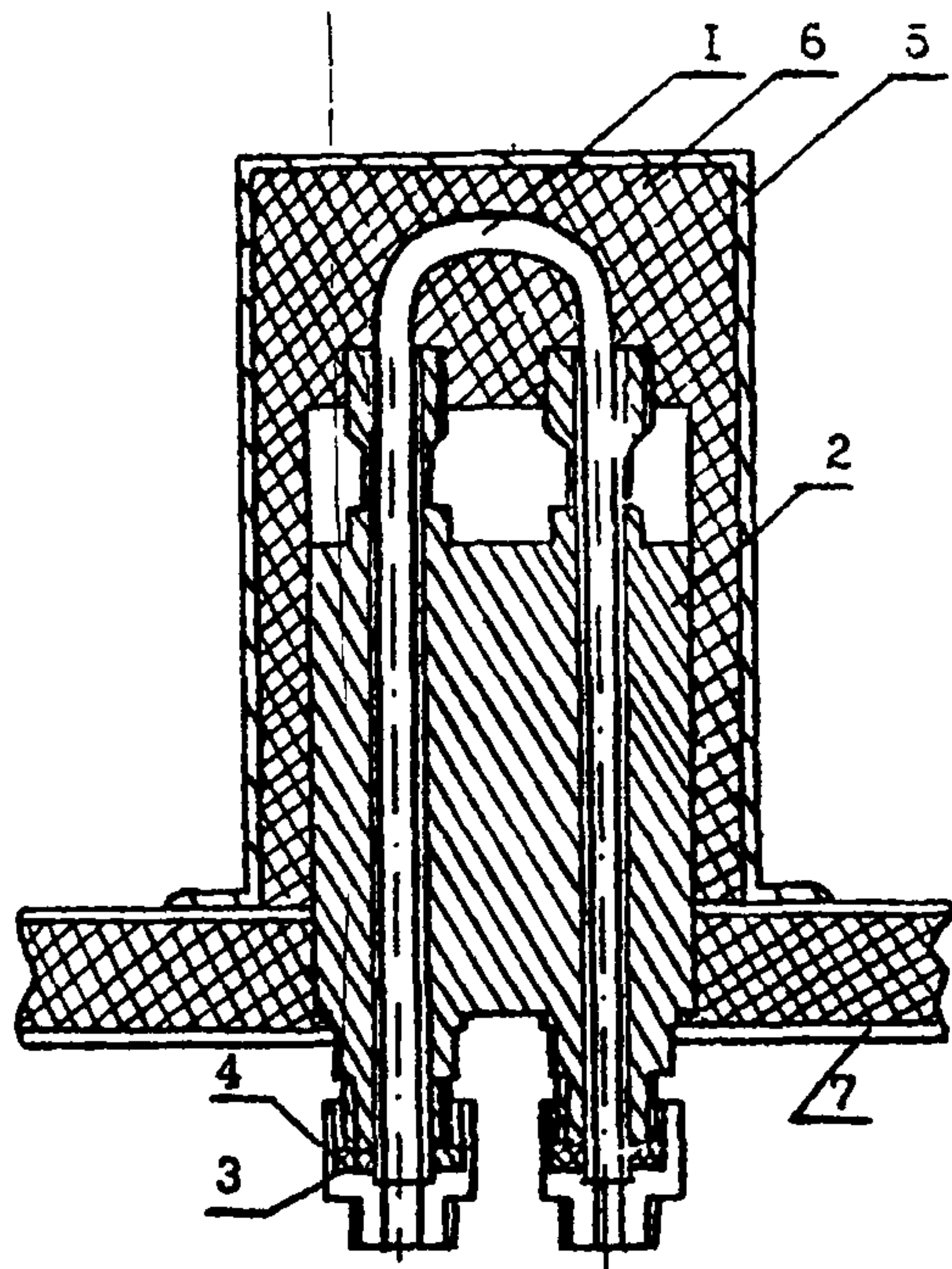


Рис.1. Общий вид установки реактора в испаритель.
 1 - реактор, 2 - испаритель, 3 - бокса,
 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя,
 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

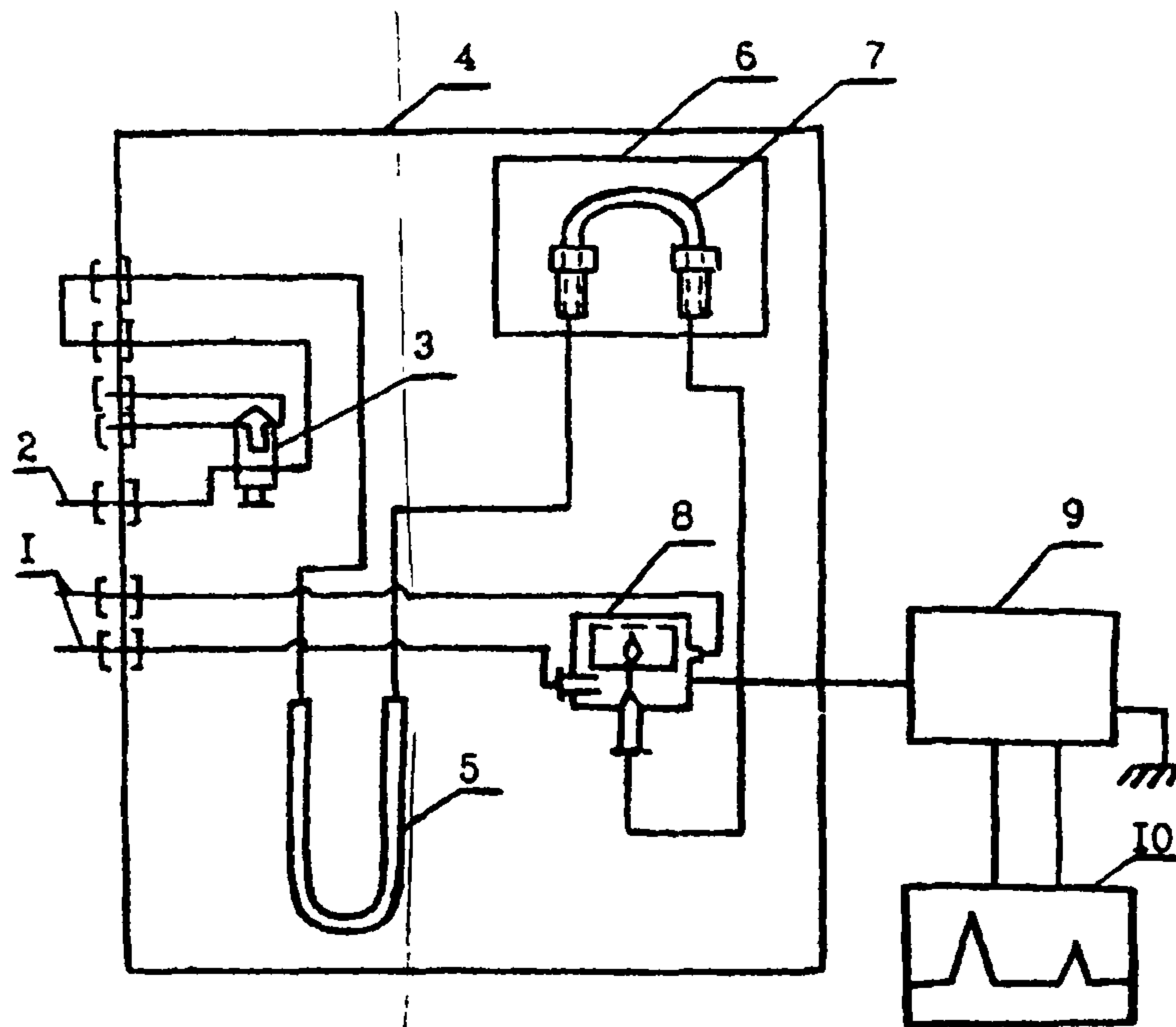


Рис.2. Схема подключения реактора.
 1 - подача воздуха, 2 - подача водорода,
 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора,
 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор,
 8 - детектор, 9 - усилитель, 10 - потенциометр.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | 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 (метанола, изобутанол, углеводороды)..... | 60 |
| Хроматографическое определение которана..... | 65 |
| Фотометрическое определение канифоли..... | 69 |
| Газохроматографическое определение летучих жирных кислот..... | 72 |
| Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля... | 76 |

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