

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

---

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ  
В ВОЗДУХЕ

Выпуск XVI

Москва, 1980

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ**

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР**

**Москва, 1980 г.**

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

### Выпуск XVI

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

Редакционная коллегия: Тарасов В.В., Бабина М.Д.,  
Набиев М.Н., Дьякова Г.А., Озечкин В.Г.

## УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР

А.И. ЗАЙЧЕНКО

"23" сентября 1980 г.

№ 22/л-80

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

Физико-химические свойства определяемых веществ представлены в таблице 6.

Таблица 6

Физико-химические свойства бромированных алкилов

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

Агрегатное состояние в воздухе - пары

## I. Общая часть.

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

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

Таблица 7

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

| Вещества           | Предел обнаружения в мкг | Предел обнаружения в мг/м <sup>3</sup> (расчетный) | Погрешность определения в % | Диапазон измеряемых концентраций в мг/м <sup>3</sup> |
|--------------------|--------------------------|--|-----------------------------|--|
| Бромистый изопрен  | 0,006                    | 0,1  | 3                           | 0,1-2  |
| Бромистый пропен   | 0,007                    | 0,1  | 3                           | 0,1-2  |
| Бромистый изобутил | 0,009                    | 0,1  | 5                           | 0,1-2  |
| Бромистый бутил    | 0,01                     | 0,1  | 5                           | 0,1-2  |
| Бромистый изоамил  | 0,015                    | 0,1  | 7                           | 0,1-2  |
| Бромистый амил     | 0,018                    | 0,1  | 7                           | 0,1-2  |
| Бромистый гексил   | 0,025                    | 0,1  | 8                           | 0,1-2  |
| Бромистый гептил   | 0,04                     | 0,1  | 8                           | 0,1-2  |
| Бромистый децил    | 0,15                     | 0,15   | 10                          | 0,15-2   |

3. Предельно допустимая концентрация бромистого бутила и бромистого гексила в воздухе - 0,3 мг/м<sup>3</sup>.

## II. Реактивы и аппаратура.

### 4. Применяемые реактивы.

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

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

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

Полифенилметилсилоксановая жидкость ПМС-4, ч.д.в.

Газообразный гелий, водород, воздух в баллонах с редукторами.

### 5. Применяемые посуда и прибор.

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

Концентрационные трубки для отбора проб. Изготовлены из молибденового стекла. Рабочий объем от 3 до 5 см<sup>3</sup>. Сорбент - диатомитовый кирпич ИИЗ-600 + 25% ПМС-4.

Сосуд Дьюара на 1-2 литра.

Электрическая печь для термической десорбции проб.

Аспирационное устройство

Диффузно-динамический дозатор

Набор сит "Физприбор"

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

Микрошприцы емкостью 1 и 10 мл



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

Линейка и лупа измерительные

Секундомер

### Ш. Отбор проб воздуха

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

### IV. Описание определения.

7. Для приготовления насадки колонки и концентрационной трубки диатомитовый кирпич просеивают, выделяют фракцию 0,25–0,5 мм, отзывают от пыли дистиллированной водой, обрабатывают раствором соляной кислоты (1:1), нейтрализуют ион хлора, высушивают при температуре 110°C в сушильном шкафу и прокалывают в муфельной печи при температуре 1100°C в течение 3-х часов.

Полифенилметилсилоксановую жидкость в количестве 10% от веса твердого носителя растворяют в перегнанном и обезвоженном этиловом эфире и заливают раствором сорбент. Осторожно перемешивают при комнатной температуре до удаления основного количества эфира, а затем на песочной бане при температуре 80–100°C до полного его испарения. Приготовленным сорбентом заполняют колонку и кондиционируют при 170°C 24 часа в токе гелия при отсоединенном детекторе.

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

Из газовых пипеток анализируемый воздух вытесняют насыщенным раствором поваренной соли и пропускают со скоростью 100 мл/мин

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

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

Условия анализа:

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

Время удерживания бромированных алкилов:

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



Приготовление калибровочных смесей можно осуществлять двумя способами:

а/ Калибровка методом отдельных навесок.

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

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

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

б/ Калибровка диффузионно-динамическим методом.

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

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

$\rho$  - плотность вещества, г/см<sup>3</sup>;

$S$  - сечение капилляра дозатора, см<sup>2</sup>;

$t$  - время, в течение которого мениск жидкости перейдет из положения  $\ell_0$  в положение  $\ell$ , сек.

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

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

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

$Q$  – вес ртути, г

$\rho'$  – плотность ртути при температуре измерения, г/см<sup>3</sup>

$L$  – длина столбика ртути, см.

Откалиброванный капилляр, заполненный исследуемым веществом, помещают в стеклянный резервуар дозатора. Воздух в дозатор подает из баллона. Скорость подачи регулируют с помощью редуктора и определяют ее газовыми часами.

Изменяя скорость воздуха и уровень вещества в капилляре, получают стандартную смесь дозируемого вещества различной концентрации. Расчет концентрации  $C_{см}$  на выходе дозатора производят по формуле:

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

$A$  – постоянная дозатора для данного вещества;

$V$  – скорость воздуха в см<sup>3</sup>/сек;

$\ell$  – расстояние от верхнего конца капилляра до мениска жидкости, см.

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

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

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

*g* - количество вещества в мкг;

*V* - объем воздуха в л, взятый для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле (см. приложение I).

## Приложение I

Приведение объема воздуха к стандартным условиям проводят по следующей формуле:

$$V'_{20} = \frac{V'_t (273 + 20) \cdot P}{(273 + t^\circ) \cdot 101,33}, \text{ где}$$

$V'_t$  – объем воздуха, отобранный для анализа, л

$P$  – барометрическое давление, кПа (101,33 кПа=760 мм рт.ст)

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

Для удобства расчета  $V'_{20}$  следует пользоваться таблицей коэффициентов (приложение 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить  $V'_t$  на соответствующий коэффициент.



## К О Э Ф Ф И Ц Е Н Т Ы

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

| С | Давление P, кПа |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|   | 97,33           | 97,86  | 98,4   | 98,93  | 99,46  | 100    | 100,53 | 101,06 | 101,33 | 101,66 | 102,40 |
| 0 | 1,1582          | 1,1646 | 1,1709 | 1,1772 | 1,1836 | 1,1899 | 1,1963 | 1,2026 | 1,2058 | 1,2122 | 1,2185 |
| 6 | 1,1393          | 1,1456 | 1,1519 | 1,1581 | 1,1644 | 1,1705 | 1,1768 | 1,1831 | 1,1862 | 1,1925 | 1,1986 |
| 2 | 1,1212          | 1,1274 | 1,1336 | 1,1396 | 1,1458 | 1,1519 | 1,1581 | 1,1643 | 1,1673 | 1,1735 | 1,1795 |
| 3 | 1,1036          | 1,1097 | 1,1158 | 1,1218 | 1,1278 | 1,1338 | 1,1399 | 1,1460 | 1,1490 | 1,1551 | 1,1611 |
| 4 | 1,0866          | 1,0926 | 1,0986 | 1,1045 | 1,1105 | 1,1164 | 1,1224 | 1,1284 | 1,1313 | 1,1373 | 1,1432 |
| 0 | 1,0701          | 1,0760 | 1,0819 | 1,0877 | 1,0936 | 1,0994 | 1,1053 | 1,1112 | 1,1141 | 1,1200 | 1,1258 |
|   | 1,0540          | 1,0599 | 1,0657 | 1,0714 | 1,0772 | 1,0829 | 1,0887 | 1,0945 | 1,0974 | 1,1032 | 1,1089 |
|   | 1,0385          | 1,0442 | 1,0499 | 1,0556 | 1,0613 | 1,0669 | 1,0726 | 1,0784 | 1,0812 | 1,0869 | 1,0925 |
|   | 1,0309          | 1,0366 | 1,0423 | 1,0477 | 1,0535 | 1,0591 | 1,0648 | 1,0705 | 1,0733 | 1,0789 | 1,0846 |
|   | 1,0234          | 1,0291 | 1,0347 | 1,0402 | 1,0459 | 1,0514 | 1,0571 | 1,0627 | 1,0655 | 1,0712 | 1,0767 |
|   | 1,0087          | 1,0143 | 1,0198 | 1,0253 | 1,0309 | 1,0363 | 1,0419 | 1,0475 | 1,0502 | 1,0557 | 1,0612 |
| 0 | 0,9944          | 0,9999 | 1,0054 | 1,0108 | 1,0162 | 1,0216 | 1,0272 | 1,0326 | 1,0353 | 1,0407 | 1,0462 |
| 1 | 0,9806          | 0,9860 | 0,9914 | 0,9967 | 1,0021 | 1,0074 | 1,0128 | 1,0183 | 1,0209 | 1,0263 | 1,0316 |
| 3 | 0,9671          | 0,9725 | 0,9778 | 0,9830 | 0,9884 | 0,9936 | 0,9989 | 1,0043 | 1,0069 | 1,0122 | 1,0175 |
| 0 | 0,9605          | 0,9658 | 0,9711 | 0,9763 | 0,9816 | 0,9868 | 0,9921 | 0,9974 | 1,0000 | 1,0053 | 1,0105 |
| 2 | 0,9539          | 0,9592 | 0,9645 | 0,9696 | 0,9749 | 0,9800 | 0,9853 | 0,9906 | 0,9932 | 0,9985 | 1,0036 |
| 1 | 0,9475          | 0,9527 | 0,9579 | 0,9631 | 0,9683 | 0,9735 | 0,9787 | 0,9839 | 0,9865 | 0,9917 | 0,9968 |
| 3 | 0,9412          | 0,9464 | 0,9516 | 0,9566 | 0,9618 | 0,9669 | 0,9721 | 0,9773 | 0,9799 | 0,9851 | 0,9902 |
| 3 | 0,9349          | 0,9401 | 0,9453 | 0,9503 | 0,9555 | 0,9605 | 0,9657 | 0,9708 | 0,9734 | 0,9785 | 0,9836 |
| 0 | 0,9288          | 0,9339 | 0,9391 | 0,9440 | 0,9492 | 0,9542 | 0,9594 | 0,9645 | 0,9670 | 0,9723 | 0,9772 |



| I   | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| +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 |