

Газохроматографическое измерение концентраций ди-(2-этил)гексилового эфира метилфосфоновой кислоты (гексарана) в воздухе рабочей зоны

Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое измерение концентраций ди-(2-этил)гексилового эфира метилфосфоновой кислоты (гексарана) в воздухе рабочей зоны

МУК 4.1.0.368-96

Минздрав России

Москва · 1999

1. Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля соответствия фактических концентраций вредных веществ их предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочно безопасным уровням воздействия (ОБУВ) - санитарно-гигиеническим нормативам и являются обязательными при осуществлении санитарного контроля.

2. Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны (выпуск 32) утверждены и. о. Председателя Госкомсанэпиднадзора России - заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 8 июня 1996 г.

3. Введены впервые.

4. Включенные в данный выпуск методики контроля разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТа 12.1.005-88 ССБТ «Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования», ГОСТа 12.1.016-79 ССБТ «Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ», ГОСТа Р 1.5-92 п. 7.3, ГОСТа 8.101-90 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений». Методические указания одобрены комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Госкомсанэпиднадзора России и Проблемной комиссией «Научные основы гигиены труда и профпатологии».

Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны (выпуск 32) предназначены для центров Госсанэпиднадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также заинтересованных министерств и ведомств.

Ответственный исполнитель: Г.А. Дьякова

Исполнители: Г.А. Дьякова, Л.Г. Макеева, Е.М. Малинина, С.М. Попова, Н.С. Горячев, М.И. Аржанова, Т.В. Рязанцева, Е.Н. Грицун.

УТВЕРЖДЕНО

И. о. Председателя Госкомсанэпиднадзора

России - заместителем Главного

государственного санитарного врача

Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

8 июня 1996 г.

МУК 4.1.0.368-96

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое измерение концентраций ди-(2-этил)гексилового эфира метилфосфоновой кислоты (гексарана) в воздухе рабочей зоны

М. м. 320,36

Ди-(2-этил)гексильовый эфир метилфосфоновой кислоты (гексаран) - жидкость желтовато-коричневого цвета без запаха, плотность - 0,921 г/см³. Т_{кип.} - 333 °С. Давление насыщающих паров при 20 °С (расчетная) - 0,00094 мм рт. ст., показатель преломления - 1,410 - 1,437. Хорошо растворим в этаноле и других органических растворителях, растворимость в воде - 0,03 % при 20 °С.

В воздухе находится в виде паров и аэрозоля.

Опасен при попадании на слизистые оболочки и кожу.

Обладает кумулятивными свойствами.

ПДК в воздухе - 0,5 мг/м³.

Характеристика метода

Методика основана на использовании газожидкостной хроматографии с применением термоионного детектора.

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме гексарана - 0,001 мкг.

Отбор проб с концентрированием.

Нижний предел измерения гексарана в воздухе - 0,25 мг/м³.

Диапазон измеряемых концентраций - 0,25 - 2,5 мг/м³.

Суммарная погрешность измерения не превышает ±20 %.

Время выполнения измерения, включая отбор проб - 30 мин.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с термоионным детектором

Колонка стеклянная длиной 100 см и

внутренним диаметром 0,3 см Микрошприц

МШ-10

Лупа измерительная, с ценой деления 0,1 мм

(с 10-ти кратным увеличением)

ГОСТ 25706-83

Линейка измерительная, с ценой деления 1 мм

ГОСТ 437-75

Аспирационное устройство

Генератор водорода СГС-2

Мерные колбы, вместимостью 50 и 100 мл

ГОСТ 1770-74

Пипетки, вместимостью 1 и 2 мл с делениями

ГОСТ 20292-74

Пробирки градуировочные ПГШК, вместимостью 10 мл

ГОСТ 105515-75

Бюксы, вместимостью 50 мл

ГОСТ 25336

Поглотительные приборы с пористой пластинкой

Фильтры бумажные «синяя лента»

ТУ 6-09-1678-77

Фильтродержатели

Реактивы, растворы, материалы

Стандартный раствор № 1 гексарана с концентрацией 1 мг/мл готовят растворением 25 мг вещества в этиловом спирте в мерной колбе, вместимостью 25 мл.

Стандартный раствор № 2 с концентрацией 100 мкг/мл готовят соответствующим разведением стандартного раствора № 1.

Неподвижная жидкая фаза - 5 % Карбовакса 20М

Карбовакса 20М на хроматоне N-супер,

фр. 0,125 - 0,160 мм, производство

предприятия «Лажема» ЧСФР

Гексаран

ТУ 6-02-3-351-87

2-этилгексанол

ТУ 38-102-1226-801

Хлороформ, х. ч.

ГОСТ 20015-74

Спирт этиловый

ТУ 59-108-77

Азот, ос. ч.

ГОСТ 9293-74

Водород

ГОСТ 3022-88

Воздух

ГОСТ 11882-73

Отбор проб воздуха

Пробу воздуха со скоростью 1,0 л/мин последовательно аспирируют через помещенный в фильтродержатель фильтр «синяя лента» и поглотитель, содержащий 10 мл этилового спирта. Для определения 1/2 ПДК гексарана достаточно отобрать 16 л воздуха.

Подготовка к измерению

Сухую, чистую стеклянную колонку заполняют готовым сорбентом 5 % Карбовакс 20М на хроматоне N-супер. Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа, не подсоединяя к детектору, устанавливают расход азота 20 мл/мин. Поднимают температуру термостата от комнатной до 240 °С со скоростью 6 °С/мин, выдерживают колонку при температуре 240 °С в течение 30 - 40 часов, после чего колонка готова к работе.

Градуировочные растворы с концентрацией 0,2 мкг/мл, 0,4 мкг/мл, 1 мкг/мл, 2 мкг/мл.

Для количественного определения используют метод абсолютной калибровки. В испаритель хроматографа через самоуплотняющуюся мембрану испарителя вводят по 5 мкл каждого раствора, что соответствует 0,001, 0,002, 0,004, 0,005 и 0,01 мкг гексарана. На основании полученных данных строят градуировочный график, выражающий зависимость высоты пика (мм) от количества гексарана. Построение градуировочного графика проводят по 5 точкам.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

| | |
|--|--|
| Температура колонки | 210 ± 3 °С |
| Температура испарителя | 250 ± 5 °С |
| Расход газа-носителя (азота) | 30 мл/мин |
| Расход водорода | 15 мл/мин |
| Расход воздуха | 400 мл/мин |
| Скорость движения диаграммной ленты | 200 мм/ч |
| Объем вводимой пробы | 5 мкл |
| Шкала измеряемых токов | 2×10 ⁻¹⁰ - 5 ×10 ⁻¹⁰ |
| Абсолютное время удерживания гексарана | 1,5 мин |

Проведение измерения

Содержимое поглотительного прибора переносят в бюкс, туда же переносят фильтр с отобранной пробой и приливают 10 мл этилового спирта. Затем фильтры отжимают и удаляют, экстракт переносят в пробирку с делениями и доводят до 20 мл. Для анализа в хроматограф вводят 5 мкл раствора.

Расчет концентраций

Массовую концентрацию гексарана (C) в воздухе (мг/м³) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a \cdot e}{b \cdot V}, \text{ где}$$

a - количество гексарана, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;

e - общий объем раствора пробы, мл;

b - объем пробы, взятой для анализа, мл;

V - объем воздуха, отобранного для анализа приведенного к стандартным условиям, л (см. приложение 1).

Методические указания разработаны Волгоградской областной СЭС.

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °С и давление 760 мм рт. ст.) проводят по формуле:

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

V_t - объем воздуха, отобранный для анализа, л;

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

t - температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

Для удобства расчета V₂₀ следует пользоваться таблицей коэффициентов (приложение 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 2

Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям

| °С | Давление P, кПа/мм рт. ст. | | | | | | | | | |
|-----|----------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|---------|------------|------------|------------|------------|
| | 97,33/730 | 97,86/734 | 98,4/738 | 98,93/742 | 99,46/746 | 100/750 | 100,53/754 | 101,06/758 | 101,33/760 | 101,86/764 |
| -30 | 1,1582 | 1,1646 | 1,1709 | 1,1772 | 1,1836 | 1,1899 | 1,1963 | 1,2026 | 1,2038 | 1,2122 |
| -26 | 1,1393 | 1,1456 | 1,1519 | 1,1581 | 1,1644 | 1,1705 | 1,1768 | 1,1831 | 1,1862 | 1,1925 |
| -22 | 1,1212 | 1,1274 | 1,1336 | 1,1396 | 1,1458 | 1,1519 | 1,1581 | 1,1643 | 1,1673 | 1,1735 |
| -18 | 1,1036 | 1,1097 | 1,1158 | 1,1218 | 1,1278 | 1,1338 | 1,1399 | 1,1460 | 1,1490 | 1,1551 |
| -14 | 1,0866 | 1,0926 | 1,0986 | 1,1045 | 1,1105 | 1,1164 | 1,1224 | 1,1284 | 1,1313 | 1,1373 |
| -10 | 1,0701 | 1,0760 | 1,0819 | 1,0877 | 1,0936 | 1,0994 | 1,1053 | 1,1112 | 1,1141 | 1,1200 |
| -6 | 1,0540 | 1,0599 | 1,0657 | 1,0714 | 1,0772 | 1,0829 | 1,0887 | 1,0945 | 1,0974 | 1,1032 |
| -2 | 1,0385 | 1,0442 | 1,0499 | 1,0556 | 1,0613 | 1,0669 | 1,0726 | 1,0784 | 1,0812 | 1,0869 |
| 0 | 1,0309 | 1,0366 | 1,0423 | 1,0477 | 1,0535 | 1,0591 | 1,0648 | 1,0705 | 1,0733 | 1,0789 |
| +2 | 1,0234 | 1,0291 | 1,0347 | 1,0402 | 1,0459 | 1,0514 | 1,0571 | 1,0627 | 1,0655 | 1,0712 |
| +6 | 1,0087 | 1,0143 | 1,0198 | 1,0253 | 1,0309 | 1,0363 | 1,0419 | 1,0475 | 1,0502 | 1,0557 |
| +10 | 0,9944 | 0,9999 | 1,0054 | 1,0108 | 1,0162 | 1,0216 | 1,0272 | 1,0326 | 1,0353 | 1,0407 |
| +14 | 0,9806 | 0,9860 | 0,9914 | 0,9967 | 1,0027 | 1,0074 | 1,0128 | 1,0183 | 1,0209 | 1,0263 |
| +18 | 0,9671 | 0,9725 | 0,9778 | 0,9830 | 0,9884 | 0,9936 | 0,9989 | 1,0043 | 1,0069 | 1,0122 |

| | | | | | | | | | | |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| +20 | 0,9605 | 0,9658 | 0,9711 | 0,9783 | 0,9816 | 0,9868 | 0,9921 | 0,9974 | 1,0000 | 1,0053 |
| +22 | 0,9539 | 0,9592 | 0,9645 | 0,9696 | 0,9749 | 0,9800 | 0,9853 | 0,9906 | 0,9932 | 0,9985 |
| +24 | 0,9475 | 0,9527 | 0,9579 | 0,9631 | 0,9683 | 0,9735 | 0,9787 | 0,9839 | 0,9865 | 0,9917 |
| +26 | 0,9412 | 0,9464 | 0,9516 | 0,9566 | 0,9618 | 0,9669 | 0,9721 | 0,9773 | 0,9799 | 0,9851 |
| +28 | 0,9349 | 0,9401 | 0,9453 | 0,9503 | 0,9555 | 0,9605 | 0,9657 | 0,9708 | 0,9734 | 0,9785 |
| +30 | 0,9288 | 0,9339 | 0,9391 | 0,9440 | 0,9432 | 0,9542 | 0,9594 | 0,9645 | 0,9670 | 0,9723 |
| +34 | 0,9167 | 0,9218 | 0,9268 | 0,9318 | 0,9368 | 0,9418 | 0,9468 | 0,9519 | 0,9544 | 0,9595 |
| +38 | 0,9049 | 0,9099 | 0,9149 | 0,9199 | 0,9248 | 0,9297 | 0,9347 | 0,9397 | 0,9421 | 0,9471 |

Приложение 3

Вещества, определяемые по ранее утвержденным методическим указаниям по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

| Определяемое вещество | Ссылка на источник |
|---|--|
| Аммония полифосфат | Методические указания на фотометрическое определение аммиака в воздухе, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 58 |
| Алюминия сульфат | Методические указания на фотометрическое определение алюминия, окиси алюминия и алюмоникелевого катализатора в воздухе, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 3 |
| 2,5-бифенилилендиацетат | Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235 |
| Виндидат | Методические указания по измерению концентраций сульфата калия, калийной магнезии и хлорида калия в воздухе рабочей зоны методом пламенной фотометрии, в. 22. - М., 1988. - С. 182 |
| Диэтилентриамин | Методические указания по фотометрическому измерению концентраций третичных жирных аминов и аминспиртов в воздухе рабочей зоны, в. 19. - М., 1984. - С. 137 |
| Дубитель хромовый | Методические указания на фотометрическое определение окиси хрома в воздухе рабочей зоны, в. 14. - М., 1979. - С. 108 |
| Дуниты | Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5, - М., 1981, - С. 235 |
| Кобазол | Методические указания по фотометрическому определению кобальта, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 14 |
| Кремния карбид | Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235 |
| Полибутилентерепфталат | Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235 |
| Полимер кубовых остатков ректификации стирола (термополимер «КОРС») | Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235 |
| В-фенилэтиламиндихлоруксусная кислота (контроль по бензолу) | Методические указания по газохроматографическому измерению ацетона, дихлорметана, дихлорэтана, трихлорэтилена, бензола в воздухе рабочей зоны, в. 9. - М., 1986. - С. 23 |
| Фториды редкоземельных металлов | Методические указания по ионометрическому измерению концентраций солей фтористоводородной кислоты, в. 21. - М., 1986. - С. 269 |
| Хлопковая мука | Методические указания по фотометрическому определению БВК в воздухе рабочей зоны, в. 18. - М., 1983. - С. 139 |
| Целлюлоза микрокристаллическая | Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235 |

Приложение 4

Рис. 1

Ловушка-концентратор. Общий вид

Рис. 2

Ловушка-концентратор