

Утверждаю
Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР
М.И.НАРКЕВИЧ

10 сентября 1991 г. N 5833-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ Н-ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНА И ТРЕТ- ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Аннотация

Методические указания подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ "Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны" и ГОСТ 12.1.016-79. ССБТ "Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ". Методики изложены в виде "Методических указаний по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны" и обеспечивают избирательное измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны в присутствии сопутствующих компонентов на уровне 0,5 ПДК. Погрешность измерений концентраций вредного вещества, состоящая из суммы неисключенных систематической и случайной погрешностей, не превышает +/- 25%.

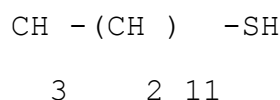
Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также научно-исследовательских институтов и других заинтересованных министерств и ведомств.

Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля соответствия фактических концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны их предельно допустимым концентрациям (ПДК) - санитарно-гигиеническим нормативам, утверждены МЗ СССР 10 сентября 1991 г. и являются обязательными при осуществлении санитарного контроля.

Методические указания являются действующими в соответствии с Постановлением Государственного комитета РСФСР Санэпиднадзора N 1 от 06.02.92 "О порядке действия на территории Российской Федерации нормативных актов бывшего Союза ССР в области санэпидблагополучия населения".

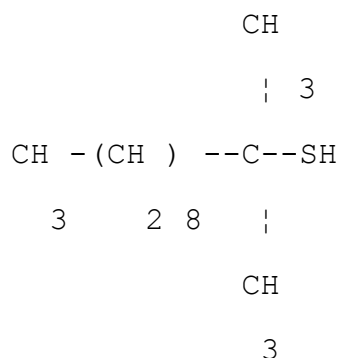
С момента утверждения данных Методических указаний утвержденные ранее ТУ на методы определения вредных веществ в воздухе, выпуск 11, М., 1976 г., утратили свое действие.

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – www.alppp.ru. Постоянно действующий третейский суд.



Н-додецилмеркаптан

М.м. 202,41.



Трет-додецилмеркаптан

М.м. 202,41.

Н-додецилмеркаптан представляет собой бесцветную жидкость с резким неприятным запахом. Плотность 0,8453 г/куб. см при 20 °С, Т. кип. 277 - 280 °С.

Трет-додецилмеркаптан представляет собой бесцветную жидкость с резким неприятным запахом. Плотность 0,8544 г/куб. см при 20 °С, Т. кип. 240 - 242 °С. Хорошо растворяются в органических растворителях. Не растворяются в воде.

В воздухе находятся в виде паров.

Поражают центральную нервную систему. Класс опасности III.

Предельно допустимая концентрация н-додецилмеркаптана и трет-додецилмеркаптана 5 мг/куб. м.

Характеристика метода

Метод основан на использовании газожидкостной хроматографии на приборе с пламенно-фотометрическим детектором со светофильтром длиной волны 394 нм.

Отбор проб производят с концентрированием на сорбент ТЗК.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы - 0,04 мкг для н-додецилмеркаптана и 0,048 мкг для трет-додецилмеркаптана.

Нижний предел измерения - 2,5 мг/куб. м (при отборе проб воздуха 8 л для н-

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – www.alppp.ru. Постоянно действующий третейский суд.

додецилмеркаптана и 9,6 л для трет-додецилмеркаптана).

Диапазон измеряемых концентраций - 2,5 - 12,5 мг/куб. м для анализируемых веществ.

Измерению не мешают низшие меркаптаны, сероводород, тиурам-Е, фенотиазин.

Суммарная погрешность не превышает +/- 15%.

Время выполнения измерения 20 мин.

Приборы, аппаратура, посуда

Газовый хроматограф марки "Цвет-100М" с пламенно-фотометрическим детектором.

Хроматографические колонки стальные длиной 2 м, диаметром 3 мм.

Печь муфельная.

Микрошприц МШ-10.

Стекловолокно высокочистое.

Концентрационные трубки стеклянные прямолинейные размером 80 x 5 мм с суженными концами.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50 мл.

Пробирки с пришлифованными пробками, ГОСТ 10515-75, вместимостью 5 мл с ценой деления 0,1 мл.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Линейка измерительная, ГОСТ 427-75.

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

Секундомер, ГОСТ 5072-79.

Реактивы, растворы, материалы

Н-додецилмеркаптан, х.ч.

Трет-додецилмеркаптан, х.ч.

Хроматон N-AW-DMCS 0,16 - 0,20 мм, пропитанный 5% SE-30, производства Чехословакии.

Изопропиловый спирт, ч., ТУ 6-09-402-75.

Трепел Зикеевского карьера (ТЗК) 0,25 - 0,40 мм, прокаленный в муфеле при 450 °С в течение 5 ч, или хроматон N.

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – www.alppp.ru. Постоянно действующий третейский суд.

Азот газообразный, о.с.ч., ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором.

Водород технический газообразный, ГОСТ 3022-80, в баллоне с редуктором.

Воздух для питания пневматических приборов и средств автоматизации ГСП, ГОСТ 11882-73, в баллоне с редуктором.

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 1 л/мин. аспирируют через стеклянную концентрационную трубку, заполненную 1,4 г ТЗК с размером гранул 0,25 - 0,40 мм, который предварительно прокалывают в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 5 ч.

Для измерения 1/2 ПДК исследуемых веществ следует отобрать 8 л и 9,6 л воздуха соответственно.

Подготовка к измерению

Носитель хроматон N-AW-DMCS, пропитанный 5% SE-30, вносят в чистую сухую колонку и кондиционируют в термостате колонки хроматографа в течение 14 ч при скорости газоносителя азота 50 мл/мин., постепенно повышая температуру колонки от 50 до 220 °С без подсоединения колонки к детектору.

Прибор готовят к работе согласно инструкции.

Из отобранной пробы анализируемые вещества элюируют изопропиловым спиртом. Для этого через концентрационную трубку пропускают 2,5 мл изопропилового спирта и 2,0 мл элюата, собирают в градуированную пробирку, 4,0 мкл элюата вводят в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану испарителя. При использовании трепела процент десорбции составляет 99%, в случае хроматона десорбция протекает неполностью, что требует введения поправочного коэффициента, который устанавливается экспериментально.

Для количественного измерения н-додецилмеркаптана и трет-додецилмеркаптана используют метод абсолютной калибровки.

Стандартный раствор N 1 в изопропиловом спирте готовят путем взвешивания 2,5 мг н-додецилмеркаптана и 3,0 мг трет-додецилмеркаптана в мерной [колбе](#) вместимостью 50 мл.

Градуировочные растворы с концентрацией от 10 до 50 мкг/мл (н-додецилмеркаптан) и от 12 до 60 мкг/мл (т-додецилмеркаптан) готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора N 1 изопропиловым спиртом.

Растворы устойчивы в течение 7 дней.

По 4 мкл каждого градуировочного раствора 5 - 10 раз вводят в хроматограф через мембрану испарителя.

Условия анализа и калибровки должны быть идентичными.

Для получения прямолинейной зависимости между концентрациями анализируемых веществ и их площадями пиков переходят к их логарифмическим значениям, логарифмируя умноженное значение концентрации на 100, и строят калибровочный график. Полученный таким образом коэффициент (из калибровочной кривой) используют в расчетах и результаты затем антилогарифмируют, что дает подлинные значения концентраций анализируемых веществ.

Таблица 26

ШКАЛА СТАНДАРТОВ

Номер стандарта	Стандартный раствор	Растворитель	Концентрация	Концентрация
трет-	додецилмеркаптана	додецилмеркаптана	мкг/мл	мкг/4 мкл
1	1,0	4,0	10	0,04
2	1,5	3,5	15	0,06
3	2,0	3,0	20	0,08
4	2,5	2,5	25	0,10
5	3,0	2,0	30	0,12
6	-	5,0	-	-
7	-	-	-	-

7	3,5	1,5	35	0,14	42
0,168					
8	4,0	1,0	40	0,16	48
0,192					
9	4,5	0,5	45	0,18	54
0,216					
10	5,0	-	50	0,20	60
0,240					

L-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----

Условия хроматографирования

Длина хроматографической колонки	2 м
Внутренний диаметр колонки	3 мм
Насадка - хроматон N-AW-DMCS, 0,16 - 0,20	5% SE-30
Температура колонки	175 °С
Температура испарителя	300 °С
Температура детектора "меньше"	положение
Расход газа-носителя азота	50 мл/мин.
Расход водорода	50 мл/мин.
Расход воздуха	90 мл/мин.
Скорость диаграммной ленты	200 мм/ч
Объем вводимой пробы	4,0 мкл
Абсолютное время удерживания	
н-додецилмеркаптана	2 мин. 15 с
трет-додецилмеркаптана	1 мин. 25 с
Время проведения измерения	3 мин.

Содержание н-додецилмеркаптана и трет-додецилмеркаптана в мг/куб. м (С) в воздухе вычисляют по формуле:

а х в

$$C = \frac{a}{b \times V},$$

где:

a - концентрация анализируемого вещества, найденная по градуировочному графику, мкг;

b - общий объем (2,5 мл) пробы, мл;

V - объем воздуха, взятый для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле, л (см. Приложение 1);

б - объем пробы, взятый для анализа, мл.

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (20 °С, 760 мм рт. ст.) производят по следующей формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t \times (273^\circ + 20^\circ) \times P}{(273^\circ + t) \times 760},$$

где:

V - объем воздуха, отобранный для анализа, л;

t

P - барометрическое давление, мм рт. ст.;

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

Можно также пользоваться таблицей коэффициентов (см. Приложение 2). Для

приведения объема воздуха к стандартным условиям надо умножить V на

t

соответствующий коэффициент.

Приложение 2

**КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ ПРИВЕДЕНИЯ ОБЪЕМА ВОЗДУХА
К СТАНДАРТНЫМ УСЛОВИЯМ: ТЕМПЕРАТУРА +20 °С И АТМОСФЕРНОЕ
ДАВЛЕНИЕ 760 ММ РТ. СТ.**

t																						
°С		Атмосферное давление, мм рт. ст.																				
		730	732	734	736	738	740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770
30	1,1582	1,1614	1,1646	1,1677	1,1709	1,1741	1,1772	1,1803	1,1836	1,1867	1,1899	1,1932	1,1963	1,1994	1,2026	1,2058	1,2089	1,2122	1,2153	1,2185	1,2217	
28	1,1487	1,1519	1,1550	1,1581	1,1613	1,1644	1,1675	1,1707	1,1739	1,1770	1,1801	1,1834	1,1865	1,1896	1,1928	1,1959	1,1990	1,2022	1,2053	1,2084	1,2117	
26	1,1393	1,1425	1,1456	1,1487	1,1519	1,1550	1,1581	1,1612	1,1644	1,1674	1,1705	1,1737	1,1768	1,1799	1,1831	1,1862	1,1893	1,1925	1,1956	1,1986		

| 1,2018 |

| -

24 | 1,1302 | 1,1334 | 1,1364 | 1,1391 | 1,1427 | 1,1454 | 1,1488 | 1,1519 | 1,1550 | 1,1581
| 1,1612 | 1,1644 | 1,1674 | 1,1705 | 1,1736 | 1,1767 | 1,1797 | 1,1829 | 1,1859 | 1,1891
| 1,1922 |

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – www.alppp.ru. Постоянно действующий третейский суд.

| -
22 | 1,1212 | 1,1243 | 1,1274 | 1,1304 | 1,1336 | 1,1366 | 1,1396 | 1,1427 | 1,1458 | 1,1488
| 1,1519 | 1,1550 | 1,1581 | 1,1611 | 1,1643 | 1,1673 | 1,1703 | 1,1735 | 1,1765 | 1,1795
| 1,1827 |

| -
20 | 1,1123 | 1,1155 | 1,1185 | 1,1215 | 1,1246 | 1,1276 | 1,1306 | 1,1337 | 1,1368 | 1,1398
| 1,1428 | 1,1459 | 1,1489 | 1,1519 | 1,1551 | 1,1581 | 1,1611 | 1,1643 | 1,1673 | 1,1703
| 1,1734 |

| -
18 | 1,1036 | 1,1067 | 1,1097 | 1,1127 | 1,1158 | 1,1188 | 1,1218 | 1,1247 | 1,1278 | 1,1308
| 1,1338 | 1,1369 | 1,1399 | 1,1429 | 1,1460 | 1,1490 | 1,1519 | 1,1551 | 1,1581 | 1,1615
| 1,1642 |

| -
16 | 1,0953 | 1,0981 | 1,1011 | 1,1041 | 1,1071 | 1,1101 | 1,1131 | 1,1160 | 1,1191 | 1,1221
| 1,1250 | 1,1282 | 1,1311 | 1,1341 | 1,1372 | 1,1401 | 1,1431 | 1,1462 | 1,1491 | 1,1521
| 1,1552 |

| -
14 | 1,0866 | 1,0897 | 1,0926 | 1,0955 | 1,0986 | 1,1015 | 1,1045 | 1,1074 | 1,1105 | 1,1134
| 1,1164 | 1,1194 | 1,1224 | 1,1253 | 1,1284 | 1,1313 | 1,1343 | 1,1373 | 1,1402 | 1,1432
| 1,1463 |

| -
12 | 1,0782 | 1,0813 | 1,0842 | 1,0871 | 1,0901 | 1,0931 | 1,0959 | 1,0989 | 1,1019 | 1,1049
| 1,1078 | 1,1108 | 1,1137 | 1,1166 | 1,1197 | 1,1226 | 1,1255 | 1,1285 | 1,1315 | 1,1344
| 1,1374 |

| -
10 | 1,0701 | 1,0731 | 1,0760 | 1,0789 | 1,0819 | 1,0848 | 1,0877 | 1,0906 | 1,0936 | 1,0965
| 1,0994 | 1,1024 | 1,1053 | 1,1082 | 1,1112 | 1,1141 | 1,1169 | 1,1200 | 1,1229 | 1,1258
| 1,1288 |

| -8
| 1,0620 | 1,0650 | 1,0679 | 1,0708 | 1,0737 | 1,0766 | 1,0795 | 1,0824 | 1,0853 | 1,0882 |
1,0911 | 1,0941 | 1,0969 | 1,0998 | 1,1028 | 1,1057 | 1,1086 | 1,1115 | 1,1144 | 1,1173 |
1,1203 |

| -6
| 1,0540 | 1,0570 | 1,0599 | 1,0627 | 1,0657 | 1,0685 | 1,0714 | 1,0742 | 1,0772 | 1,0801 |
1,0829 | 1,0858 | 1,0887 | 1,0916 | 1,0945 | 1,0974 | 1,1003 | 1,1032 | 1,1061 | 1,1089 |
1,1118 |

| -4
| 1,0462 | 1,0491 | 1,0519 | 1,0548 | 1,0577 | 1,0605 | 1,0634 | 1,0662 | 1,0691 | 1,0719 |
1,0748 | 1,0777 | 1,0806 | 1,0834 | 1,0864 | 1,0892 | 1,0921 | 1,0949 | 1,0978 | 1,1006 |
1,1036 |

| -2
| 1,0385 | 1,0414 | 1,0442 | 1,0470 | 1,0499 | 1,0528 | 1,0556 | 1,0584 | 1,0613 | 1,0641 |
1,0669 | 1,0698 | 1,0726 | 1,0755 | 1,0784 | 1,0812 | 1,0841 | 1,0869 | 1,0897 | 1,0925 |
1,0955 |

| 0
| 1,0309 | 1,0338 | 1,0366 | 1,0394 | 1,0423 | 1,0451 | 1,0477 | 1,0506 | 1,0535 | 1,0563 |
1,0591 | 1,0621 | 1,0648 | 1,0676 | 1,0705 | 1,0733 | 1,0761 | 1,0789 | 1,0817 | 1,0846 |
1,0875 |

| +2

| 1,0234 | 1,0263 | 1,0291 | 1,0318 | 1,0347 | 1,0375 | 1,0402 | 1,0430 | 1,0459 | 1,0487 |
 1,0514 | 1,0543 | 1,0571 | 1,0598 | 1,0627 | 1,0655 | 1,0683 | 1,0782 | 1,0739 | 1,0767 |
 1,0795 |

|+4
 | 1,0160 | 1,0189 | 1,0216 | 1,0244 | 1,0272 | 1,0299 | 1,0327 | 1,0355 | 1,0383 | 1,0411 |
 1,0438 | 1,0467 | 1,0494 | 1,0522 | 1,0551 | 1,0578 | 1,0605 | 1,0634 | 1,0662 | 1,0689 |
 1,0717 |

|+6
 | 1,0087 | 1,0115 | 1,0143 | 1,0170 | 1,0198 | 1,0226 | 1,0253 | 1,0280 | 1,0309 | 1,0336 |
 1,0363 | 1,0392 | 1,0419 | 1,0446 | 1,0475 | 1,0502 | 1,0529 | 1,0557 | 1,0585 | 1,0612 |
 1,0641 |

|+8
 | 1,0015 | 1,0043 | 1,0070 | 1,0097 | 1,0126 | 1,0153 | 1,0179 | 1,0207 | 1,0235 | 1,0262 |
 1,0289 | 1,0317 | 1,0345 | 1,0372 | 1,0399 | 1,0454 | 1,0427 | 1,0482 | 1,0509 | 1,0536 |
 1,0565 |

|+10 | 0,9944 | 0,9972 | 0,9999 | 1,0026 | 1,0054 | 1,0081 | 1,0108 | 1,0134 | 1,0162 |
 1,0189 | 1,0216 | 1,0244 | 1,0272 | 1,0298 | 1,0326 | 1,0353 | 1,0379 | 1,0407 |
 1,0435 | 1,0462 | 1,0489 |

|+12 | 0,9875 | 0,9903 | 0,9929 | 0,9956 | 0,9984 | 1,0011 | 1,0037 | 1,0064 | 1,0092 |
 1,0118 | 1,0145 | 1,0173 | 1,0199 | 1,0226 | 1,0254 | 1,0281 | 1,0307 | 1,0335 |
 1,0362 | 1,0388 | 1,0416 |

|+14 | 0,9806 | 0,9833 | 0,9860 | 0,9886 | 0,9914 | 0,9940 | 0,9967 | 0,9993 | 1,0021 |
 1,0048 | 1,0074 | 1,0102 | 1,0128 | 1,0155 | 1,0183 | 1,0209 | 1,0235 | 1,0263 |
 1,0289 | 1,0316 | 1,0344 |

|+16 | 0,9737 | 0,9765 | 0,9791 | 0,9818 | 0,9845 | 0,9871 | 0,9898 | 0,9924 | 0,9951 |
 0,9978 | 1,0004 | 1,0032 | 1,0058 | 1,0084 | 1,0112 | 1,0138 | 1,0164 | 1,0192 |
 1,0218 | 1,0244 | 1,0272 |

|+18 | 0,9671 | 0,9698 | 0,9725 | 0,9751 | 0,9778 | 0,9804 | 0,9830 | 0,9856 | 0,9884 |
 0,9909 | 0,9936 | 0,9968 | 0,9989 | 1,0010 | 1,0043 | 1,0069 | 1,0095 | 1,0122 |
 1,0148 | 1,0175 | 1,0202 |

|+20 | 0,9605 | 0,9632 | 0,9658 | 0,9684 | 0,9711 | 0,9737 | 0,9763 | 0,9789 | 0,9816 |
 0,9842 | 0,9868 | 0,9895 | 0,9921 | 0,9947 | 0,9974 | 1,0000 | 1,0026 | 1,0053 |
 1,0079 | 1,0105 | 1,0132 |

|+22 | 0,9539 | 0,9566 | 0,9592 | 0,9618 | 0,9645 | 0,9670 | 0,9696 | 0,9723 | 0,9749 |
 0,9775 | 0,9800 | 0,9827 | 0,9853 | 0,9879 | 0,9906 | 0,9932 | 0,9957 | 0,9985 |
 1,0011 | 1,0036 | 1,0063 |

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей
 Приладожья, Поморья и Прионежья – www.alppp.ru. Постоянно действующий третейский суд.

|+24|0,9475|0,9502|0,9527|0,9553|0,9579|0,9605|0,9631|0,9657|0,9683|
0,9709|0,9735|0,9762|0,9787|0,9813|0,9839|0,9865|0,9891|0,9917|
0,9943|0,9968|0,9995|

|+26|0,9412|0,9438|0,9464|0,9489|0,9516|0,9541|0,9566|0,9592|0,9618|
0,9644|0,9669|0,9696|0,9721|0,9747|0,9773|0,9799|0,9824|0,9851|
0,9876|0,9902|0,9928|

|+28|0,9349|0,9376|0,9401|0,9426|0,9453|0,9478|0,9503|0,9528|0,9555|
0,9580|0,9605|0,9632|0,9657|0,9682|0,9708|0,9734|0,9759|0,9785|
0,9811|0,9836|0,9863|

|+30|0,9288|0,9314|0,9339|0,9364|0,9391|0,9415|0,9440|0,9466|0,9492|
0,9517|0,9542|0,9568|0,9594|0,9618|0,9645|0,9670|0,9695|0,9723|
0,9746|0,9772|0,9797|

|+32|0,9227|0,9252|0,9277|0,9302|0,9328|0,9353|0,9378|0,9403|0,9429|
0,9479|0,9479|0,9505|0,9530|0,9555|0,9581|0,9606|0,9631|0,9657|
0,9682|0,9707|0,9733|

|+34|0,9167|0,9193|0,9218|0,9242|0,9268|0,9293|0,9318|0,9342|0,9368|
0,9393|0,9418|0,9444|0,9468|0,9493|0,9519|0,9544|0,9569|0,9595|
0,9619|0,9644|0,9669|

|+36|0,9107|0,9133|0,9158|0,9182|0,9208|0,9233|0,9257|0,9282|0,9308|
0,9332|0,9357|0,9382|0,9407|0,9432|0,9457|0,9482|0,9507|0,9532|
0,9557|0,9582|0,9607|

|+38|0,9049|0,9074|0,9099|0,9123|0,9149|0,9173|0,9198|0,9222|0,9248|
0,9272|0,9297|0,9322|0,9347|0,9371|0,9397|0,9421|0,9445|0,9471|
0,9495|0,9520|0,9545|

|+40|0,8991|0,9017|0,9041|0,9065|0,9090|0,9115|0,9139|0,9163|0,9189|
0,9213|0,9237|0,9263|0,9287|0,9311|0,9337|0,9361|0,9385|0,9411|
0,9435|0,9459|0,9485|

L-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+-----+
+-----+-----

Не является официальной версией, бесплатно предоставляется членам Ассоциации лесопользователей Приладожья, Поморья и Прионежья – www.alppp.ru. Постоянно действующий третейский суд.