

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ**

Выпуск N 27
(в двух частях)

часть 2

"Рапор" МП
Москва, 1992 г.

“УТВЕРЖДАЮ”

Заместитель Главного государственного
санитарного врача СССР

В.И.Чибураев

28 декабря 1990 г.

N 5301-90

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по газохроматографическому измерению концентраций
ацетальдегида, масляного альдегида и кротонового альдегида в
воздухе рабочей зоны

Ацетальдегид - $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$

М.м. 44,05

Бесцветная жидкость с запахом прелых яблок. Температура кипения $20,8^\circ\text{C}$, температура воспламенения 35°C , плотность $0,7878$, растворим в воде, спирте, эфире, бензоле. Порог восприятия запаха $0,1 \text{ мг/м}^3$. Вызывает раздражение слизистых оболочек. При больших концентрациях наступает удушье, кашель, головные боли, наблюдается учащение пульса. К небольшим концентрациям возможно привыкание.

Масляный альдегид - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$

М.м. 72,10

Бесцветная жидкость с острым запахом. Температура кипения $74,8^\circ\text{C}$, температура плавления $97,1^\circ\text{C}$. Смешивается с большинством органических растворителей. Порог восприятия запаха 4 мг/м^3 . Действует раздражающе на слизистую оболочку глаза, при попадании на кожу вызывает кожные заболевания.

Кротоновый альдегид - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H}$

М.м. 80,09

Бесцветная жидкость с резким запахом, слезоточив. Температура кипения $102,2^{\circ}\text{C}$, температура плавления $69,0^{\circ}\text{C}$, плотность $0,8480$. Растворимость в воде $18,1^{20}$, неограниченно растворим в этаноле, эфире, бензоле, хорошо растворим в ацетоне.

Чрезвычайно сильно раздражает конъюнктиву глаз и слизистые верхних дыхательных путей. Порог восприятия запаха $0,5-1 \text{ мг/м}^3$.

Все альдегиды в воздухе находятся в виде паров.

ПДК ацетальдегида и масляного альдегида 5 мг/м^3 , кротонового альдегида $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Характеристика метода

Метод основан на использовании газожидкостной хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб с концентрированием в диметилформамид.

Нижний предел измерения кротонового альдегида - $0,0012 \text{ мкг}$, ацетальдегида и масляного альдегида - $0,004 \text{ мкг}$ в анализируемом объеме раствора (2 мкл).

Нижний предел измерения в воздухе кротонового альдегида $0,24 \text{ мг/м}^3$, ацетальдегида и масляного альдегида $0,8 \text{ мг/м}^3$ (при отборе $7,5 \text{ л}$ воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций кротонового альдегида $0,24-2,4 \text{ мг/м}^3$, ацетальдегида и масляного альдегида $0,8-40 \text{ мг/м}^3$.

Погрешность определения составляет $\pm 12\%$.

Определению не мешают бутанол, метилметакрилат, стирол, 2-этилгексанол.

Время выполнения анализа, включая отбор проб, 45 минут .

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка хроматографическая из нержавеющей стали, длиной 3 м и диаметром 3 мм .

Микрошприц МШ-10, ГОСТ 8043-74.

Лупа измерительная, ГОСТ 8309-75.

Секундомер, ГОСТ 5072-79.

Мерные колбы, пипетки; пробирки, ГОСТ 20292-74 и 1770-74.

Аспирационное устройство с расходомером.

Поглотительные приборы типа Зайцева.

Прибор для перегонки веществ.

Флаконы пенициллиновые вместимостью 10 см³.

0,1 см³, Пенижный измеритель расхода газов, цена наименьшего деления
ГОСТ 20292-74.

Весы лабораторные ВЛА-200, 2 кл., ГОСТ 24104-80Е.

Рекативы, растворы и материалы

Ацетальдегид, х.ч., МРТУ 6-09-5708-68.

Масляный альдегид свежеперегранный, х.ч., ТУ 6-09-3828-74.

Кротоновый альдегид свежеперегранный, х.ч., ТУ 6-09-3667-74.

Диметилформамид, ГОСТ 20289-74, ч.д.а.

Диметилформамид марки "хч" или "чда" предварительно перегоняют и продувают азотом в течение 5 часов для удаления легколетучих соединений. Затем проверяют чистоту диметилформамида газохроматографическим методом при указанных ниже условиях.

Газообразные: воздух сжатый, очищенный, ГОСТ 11882-73, водород технический, ГОСТ 3022-80, аргон, ГОСТ 10157-79, в баллонах с редукторами.

Диоктилсебацат, неподвижная жидкая фаза, ч., ТУ 6-09-2585-77.

Себациновая кислота, неподвижная жидкая фаза, ч., ГОСТ 15582-70.

Хроматон N-AW, фракция 0,20-0,25.

Стандартный раствор N 1. В мерную колбу вместимостью 25 мл вносят 10-15 мл диметилформамида, взвешивают, прибавляют 2-3 капли кротонowego альдегида, взвешивают, прибавляют 2-3 капли масляного альдегида, взвешивают, прибавляют 2-3 капли ацетальдегида, взвешивают. Раствор доводят до метки диметилформамидом и рассчитывают концентрацию каждого альдегида в 1 мл.

Стандартные растворы N 2, 3 и 4 с содержанием 0,1; 0,01; 0,001 мг/мл каждого вещества готовят в мерных колбах вместимостью 25 мл последовательным разбавлением ДМФА предыдущих растворов.

Срок хранения стандартных растворов 5 суток.

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 0,5 л/мин аспирируют через три последовательно соединенных поглотителя Зайцева, заполненных по 3 мл диметилформамида. Для измерения 1/2 ПДК веществ необходимо отобрать 7,5 л воздуха. С целью очистки воздуха от пыли и влаги перед первым поглотителем помещается патрон со стекловатой и прокаленным хлористым кальцием. Срок хранения отобранных проб 5 суток.

Подготовка к измерению

Колонку из нержавеющей стали, длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, заполняют насадкой, приготовленной путем нанесения на твердый носитель хроматон N-AW жидкой фазы диоктилсебацината в количестве 10% от массы носителя и себациновой кислоты в количестве 2,5% от массы носителя.

Приготовленную колонку кондиционируют при температуре 110°C в токе газа-носителя в течение 8 часов, не присоединяя к детектору. Наладку, проверку герметичности, вывод хроматографа на режим выполняют в соответствии с инструкцией к прибору.

Градуировочные растворы с содержанием кротонового альдегида от 0,6 до 6 мкг/мл, ацетальдегида и масляного альдегида от 2 до 100 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением диметилформамидом стандартных растворов N 2, 3 и 4.

Во избежание изменения концентрации растворов при калибровке детектора помещают в пенициллиновые флаконы с резиновыми пробками. Отбор растворов из флакона проводят микрошприцем через резиновую пробку.

При калибровке в испаритель хроматографа вводят по 2 мкл вышеуказанных растворов.

Измеряют площади пиков и по полученным средним данным из пяти определений для каждой концентрации строят для каждого вещества калибровочный график зависимости площади пика (мм²) от количества вещества /мкг/ в анализируемом объеме. Условия калибровки и анализа должны быть идентичными.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб

Температура термостата колонок 80°C

Температура испарителя 230°C

Газ-носитель аргон, объемный расход 30 мл/мин

Соотношение расходов аргон:водород:воздух = 1:1:10

Объем вводимой пробы 2 мкл

Скорость диаграммной ленты 240 мм/час

Время удерживания: ацетальдегида 1 мин 45 сек

масляного альдегида 2 мин 45 сек

кротонового альдегида 3 мин 45 сек

Шкала электрометра: для кротонового альдегида $10 \cdot 10^{-12}$ А

для ацетальдегида и

масляного альдегида $50 \cdot 10^{-12}$ А.

Проведение измерения

Жидкость из поглотительных приборов после отбора проб переносят в отдельные пенициллиновые флаконы с резиновыми пробками. Для анализа микрошприцем из флаконов отбирают по 2 мкл исследуемого раствора и хроматографируют. Измеряют площади полученных пиков и по градуировочному графику находят количество определяемого компонента.

Расчет концентрации

Концентрацию вещества "С" в воздухе ($\text{мг}/\text{м}^3$) вычисляют по формуле:

$$C := \frac{a \cdot B \cdot 1000}{\delta \cdot V} \quad , \text{ где}$$

а - количество вещества, найденное в анализируемом объеме пробы по градуировочному графику, мкг;

в - общий объем раствора пробы, мл;

б - объем раствора пробы, взятый для анализа, мл;

V - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л (Приложение 1).

Приложение 1.
Справочное

Приведение объема воздуха к условиям по ГОСТ 12.1.016-79 (температура 20°C, давление 760 мм рт.ст.) проводят по следующей формуле:

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

V_t - объем воздуха, отобранный для анализа, л;

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

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

Для удобства расчета V следует пользоваться таблицей коэффициентов (приложение 2). Для приведения объема воздуха к температуре 20°C и к давлению 760 мм рт.ст. надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Коэффициент К для приведения объема воздуха к условиям по ГОСТ 12.1.016-79

453

°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	1,2058	1,2122
-26	1,1393	1,1456	1,1519	1,1581	1,1644	1,1705	1,1763	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	1,1159	1,1218	1,1278	1,1338	1,1399	1,1400	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	1,0986	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	0,999	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	0,9880	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	0,8475	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	0,9755	0,9851
+28	0,9349	0,9401	0,9453	0,9503	0,9655	0,9605	0,9657	0,9708	0,9734	0,9785
+30	0,9288	0,9339	0,9891	0,9440	0,9432	0,9542	0,9594	0,9646	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	0,9198	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471