

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, 1963 г.

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

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

ВЫПУСК XIX

Редакционная коллегия: Кузьминых А.И., Македонская Р.Н.,
Овечкин В.Г.

Л-79263 от 28.10.83г. Зав. 1943 Тир. 1000

Типография Министерства Здравоохранения СССР.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССРА.И.ЗАИЧЕНКО
1983 г.МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕТУЧИХ
КИСЛОТ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Физические свойства компонентов

Кислоты	Формула	М	Уд.вес	Температура плавлен. °С	кип.
Уксусная	CH ₃ COOH	60,05	1,049	16,6	118,1
Пропионовая	CH ₃ CH ₂ COOH	74,08	0,993	-22,0	141,4
Масляная	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	88,11	0,958	-5,5	164,0
Изомасляная	(CH ₃) ₂ CHCOOH	88,11	0,950	-47,0	154,7
Валериановая	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	102,13	0,939	-35,0	186,4
Изовалериановая	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	102,13	0,931	-30,0	176,7

I. Характеристика метода

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

Отбор проб проводится с концентрированием в воду.

Предел измерения уксусной и пропионовой кислот - 0,001 мкг, других кислот - 0,01 мкг в анализируемом объеме пробы.

Предел измерения в воздухе уксусной и пропионовой кислот - 0,4 мг/м³, других кислот - 4,0 мг/м³ (при отборе 1,5 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций уксусной и пропионовой кислот - 0,4-4,0 мг/м³, других кислот - 4,0-20,0 мг/м³.

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

Определение не меяют меркаптамы, фенолы.

Предельно допустимые концентрации: уксусной и валермановой кислот - 5 мг/м³, масляной кислоты - 10 мг/м³, пропионовой кислоты - 20 мг/м³, изомасляной и изовалериановой - не установлена.

2. Реактивы, растворы и материалы

Кислота уксусная, ГОСТ 61-75, х.ч.

Кислота пропионовая, ТУТСР II50Р-63, х.ч.

Кислота изомасляная, МРТУ-6-09-2238-65, ч.

Кислота масляная, МРТУ 6-09-2170-65, чда.

Кислота изовалериановая, ТУГКХ.РУ 1820-62, ч.

Кислота валериановая, МРТУ 6-09-2525-65, чда.

Основные растворы кислот с концентрацией 0,1 мг/мл готовят растворением 100 мг кислоты в 1 л воды.

Стандартные растворы кислот с концентрациями 0,2; 0,3; 0,5;2,0 мг/мл готовят соответствующим разбавлением основных растворов водой. Растворы устойчивы в течение 30 дней.

Метиловый спирт, ГОСТ 6995-77, х.ч.

Хлороформ, ГОСТ 215-74, х.ч.

Кислота ортофосфорная, ГОСТ 10678-76, ч.

Хроматон *К-АВ-ДМС*, фракция 0,20-0,25 мм.

Полиэтиленгликоль 4000, для хроматографии.

Газообразные азот, ГОСТ 9293-74, водород, ГОСТ 3022-70, и воздух, ГОСТ II882-73 в баллонах с редукторами.

3. Приборы и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором.

Колонка из нержавеющей стали длиной 1 м и диаметром 3 мм.

Аспирационное устройство.

Поглотительные приборы Рыхтера.

Микроприц МШ-10.

Набор сист "Физприбор".

Баня водяная.

Линейка и лупа измерительные.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, емкостью 25 и 50 мл.

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

4. Проведение измерений

Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 0,3 л/мин аспирируют через 2 последовательно соединенных поглотительных прибора, содержащих по 3 мл воды. Для определения I/2 ПДК достаточно отобрать 1,5 л воздуха.

Условия анализа

Приготовление насадки для хроматографической колонки.

Носитель для хроматографической колонки готовят следующим образом: берут навеску ортофосфорной кислоты в количестве 2% по отношению к весу хроматона и растворяют в метаноле, взятом в количестве, достаточном для полного смачивания носителя. Метанол испаряют на водяной бане при постоянном перемешивании. Затем берут навеску полистиленгликоля 4000 в количестве 15% по отношению к весу хроматона и растворяют в хлороформе, раствор заливают в фарфоровую чашку с хроматоном, модифицированным ортофосфорной кислотой, и, аналогично вышеописанному, растворитель удаляют. Хроматографическую колонку заполняют приготовленным сорбентом и кондиционируют при температуре 160°C в течение 6-8 часов. Общую подготовку прибора проводят согласно инструкции.

В хроматограф вводят 5 мл пробы раздельно из каждого поглотительного прибора через самоуплотняющуюся мембрану в испарителе. Для качественного определения используют метод абсолютной калибровки. Для этого в хроматограф вводят по 5 мл стандартных растворов каждого из веществ. На основании полученных данных строят градуировочный график зависимости площадей пиков от концентрации веществ из пяти параллельных определений. Условия калибровки и анализа должны быть одинаковыми.

Длина колонки	1 м
Диаметр колонки	3 мм
Твердый носитель	хроматон, модифицированный 2% фосфорной кислотой
Лидкая фаза	полиметиленгликоль 4000
Температура колонки	130°C
Температура испарителя	180°C
Скорость потока газа-носителя-азота	30 мл/мин
Скорость потока водорода	30 мл/мин
Скорость потока воздуха	300 мл/мин
Скорость диаграммной ленты	600 мм/час
Объем вводимой пробы	5 мкг
Время анализа	10 мин
Относительное время удерживания:	
воды	1,00
уксусной кислоты	4,00
пропионовой кислоты	5,74
изомасляной кислоты	6,52
масляной кислоты	7,96
изовалериановой кислоты	9,92
валеряновой кислоты	13,07

Концентрацию каждого компонента в $\text{мг}/\text{м}^3$ воздуха (Х) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot Y_I}{Y \cdot Y_{20}};$$

где: G - количество вещества, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;

Y_I - общий объем пробы, мл;

Y - объем пробы, взятый для анализа, мл;

Y_{20} - 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:

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

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.

Приложение 2

КОЭФФИЦИЕНТЫ

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

° C	Давление Р, 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 пыль в воздухе промышленных предприятий. Выпуск IV, 1965 г., стр.165.
2.	Полибензоксазол	- " -
3.	Сополимер стирола и метилметакрилата (Инкар-27)	- " -
4.	Сополимер бутилакрилата, стирола, метилметакрилата, аллилметакрилата (Инкар-27а)	- " -
5.	Сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (А-150М)	- " -
6.	Поликсадиазол (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- <i>β</i> -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 себациновой кислот	Институт гигиены им. Ф.Ф.Эрисмана
Фотометрическое определение бутил-нитрита	Университет дружбы народов им.П.Лумумбы
Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса)	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Поляграфическое определение вольфрама	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамина, триэтилентетрамина	Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Поляграфическое определение диэтилтеттурида	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-фенилацетонитрила (гомонитрила)	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР. г.Москва - " -
Фотометрическое определение 3,4-диметоксибензилхлорида	Одесский медицинский институт
Фотометрическое определение 2,3-дибром-2-бутен-1,4-диола	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Фотометрическое определение 1,2-диметоксибензола (вератрола)	Белорусский санитарно-гигиенический институт
Газохроматографическое определение дибутилсебацината	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебацината и диоктиладипината	ГОСНИИ ХЛОРПРОЕКТ, г.Киев
Газохроматографическое определение изопропилхлорекса	Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение кетоэфира	

1	2
Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды)	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Хроматографическое определение кеторана	Ташкентский медицинский институт
Фотометрическое определение канифоли	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение летучих жирных кислот	- " -
Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля	ВНИИГ, г.Москва
Полярографическое определение марганца и железа	ВДНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Полярографическое определение меди	- " -
Газохроматографическое определение метанола из бензометанольной смеси	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Фотометрическое определение метурина	Университет дружбы народов им.П.Лумумбы
Полярографическое определение молибдена	ВДНИИОТ 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 норборнен ⁹ и норбарнадиена	- " -
Газохроматографическое определение окиси углерода	Казанское пуско-наладочное управление инженерно-производственного треста "Оргнефтехимзаводы"
Полярографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва
Спектрофотометрическое определение стиromалла	Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца	- " -

I	2
Поляграфическое определение титана	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Фотометрическое определение тиодифениламина	Донецкий НИИ гигиены тру и профзаболеваний
Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина,диметилэтаноламина,диэтилэтаноламина,триэтаноламина)	- " -
Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины	Университет дружбы народ им.П.Думумбы
Хроматографическое определение фенурона	- " -
Фотометрическое определение фенилметилмочевины	- " -
Фотометрическое определение хлористого натрия	Донецкий НИИ гигиены тру и профзаболеваний
Хроматографическое определение хлорэндикового ангидрида	ВНИИ ГИИТОКС, г.Киев
Поляграфическое определение хрома (VI и III)	ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва
Фотометрическое определение цианистого водорода	Ленинградский НИИ гигиени труда и профзаболеваний
Газохроматографическое определение этилена,пропилена и ацетальдегида	Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР г.Москва

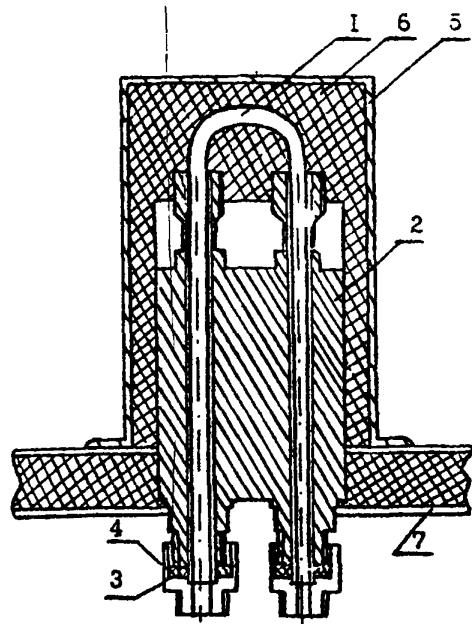


Рис.1. Общий вид установки реактора в испаритель.
 1 - реактор, 2 - испаритель, 3 - букса, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

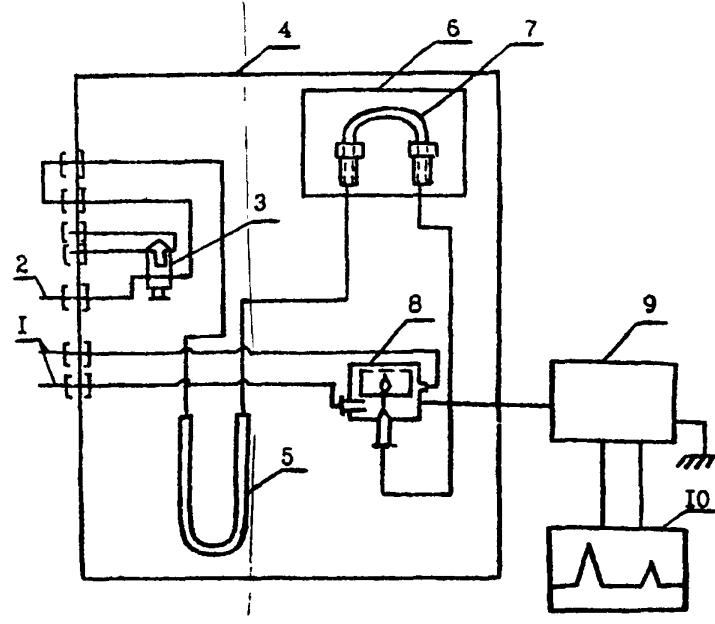


Рис.2. Схема подключения реактора.
 1 - подача воздуха, 2 - подача водорода, 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора, 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор, 8 - детектор, 9 - усилитель, 10 - потенциометр.

СОДЕРЖАНИЕ

	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-дibром-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 кетозифира.....	55
Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды)....	60
Хроматографическое определение каторана.....	65
Фотометрическое определение канифоли.....	69
Газохроматографическое определение летучих жирных кислот.....	72
Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля...	76

	стр.
Полярографическое определение марганца и железа.....	80
Полярографическое определение меди.....	86
Газохроматографическое определение метанола из бензо- метанольной смеси.....	90
Фотометрическое определение метурина.....	93
Полярографическое 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
Полярографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии.....	117
Спектрофотометрическое определение стиромоли.....	122
Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца.....	125
Полярографическое определение титана.....	129
Фотометрическое определение тиодифениламина.....	134
Фотометрическое определение третичных азирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилэтаноламина, диэтил- этаноламина, триэтаноламина).....	137
Фотометрическое определение трифторметилфениламочевинны...	142
Хроматографическое определение фенуриона.....	145
Фотометрическое определение фенилметиламочевинны.....	150
Фотометрическое определение хлористого натрия.....	153
Хроматографическое определение хлорендикиового ангидрида.	156
Полярографическое определение хрома (VI и III).....	161
Фотометрическое определение цианистого водорода.....	167
Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида.....	171