МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Выпуск N 27
(в двух частях)

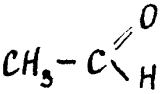
часть 2

"Рарог" МП
Москва, 1992 г.

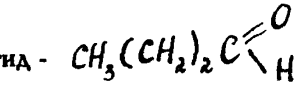
gost.e-ecolog.ru

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного государственного
санитарного врача СССР
_____В.И.Чибураев
28 декабря 1990 г.
N 5301-90

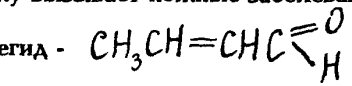
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по газохроматографическому измерению концентраций ацетальдегида, масляного альдегида и кротонового альдегида в воздухе рабочей зоны

Ацетальдегид -  М.м. 44,05

Бесцветная жидкость с запахом прелых яблок. Температура кипения 20,8°С, температура воспламенения 35°С, плотность 0,7878, растворим в воде, спирте, эфире, бензоле. Порог восприятия запаха 0,1 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 -  М.м. 72,10

Бесцветная жидкость с острым запахом. Температура кипения 74,8°С, температура плавления 97,1°С. 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 -  М.м. 80,09

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

Чрезвычайно сильно раздражает конъюктиву глаз и слизистые верхних дыхательных путей. Порог восприятия запаха 0,5-1 мг/м^3.

Все альдегиды в воздухе находятся в виде паров.

ПДК ацетальдегида и масляного альдегида 5 мг/м^3, кротонового альдегида 0,5 мг/м^3.

Характеристика метода

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

Отбор проб с концентрированием в диметилформамид.

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

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

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

Погрешность определения составляет ± 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 $см^3$.

Пенный измеритель расхода газов, цена наименьшего деления 0,1 $см^3$, 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 свежеперегнанный, х.ч., ТУ 6-09-3828-74.

Кротоновый альдегид свежеперегнанный, 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.

Диоктилсебацинат, 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 кротонового 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°С 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 ($мм^2$) 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°С
Температура испарителя 230°С
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 10.10^{-12}А
для ацетальдегида и
масляного альдегида 50.10^{-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 (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot B \cdot 1000}{б \cdot V}$$, 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°С, давление 760 мм рт.ст.) проводят по следующей формуле:

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

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

Приложение 2.
Справочное

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

°С	Давление Р, 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
[illegible]	[illegible]349	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

gost.e-ecolog.ru