МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

## ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Выпуск XIX

Москва, 1984 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Москва, 1983 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. Зак. 1943 Тир. 1000

Типография Министерства Здравоохранения СССР.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР
А.И.ЗАЙЧЕНКО
"__" _____ 1983 г.
№ _____

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЛЕТУЧИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Физические свойства компонентов

| Кислоты | Формула | М | Уд.вес | Температура °С плавлен. | кип. |
|---|---|---|---|---|---|
| Уксусная | $CH_3COOH$ | 60,05 | I,049 | I6,6 | II8,I |
| Пропионовая | $CH_3CH_2COOH$ | 74,08 | 0,993 | -22,0 | I4I,4 |
| Масляная | $CH_3(CH_2)_2COOH$ | 88,II | 0,958 | -5,5 | I64,0 |
| Изомасляная | $(CH_3)_2CHCOOH$ | 88,II | 0,950 | -47,0 | I54,7 |
| Валериановая | $CH_3(CH_2)_3COOH$ | I02,I3 | 0,939 | -35,0 | I86,4 |
| Изовалериановая | $(CH_3)_2CHCH_2COOH$ | I02,I3 | 0,93I | -30,0 | I76,7 |

## 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 - 0,00I мкг, других кислот - 0,0I мкг в анализируемом объеме пробы.

Предел измерения в воздухе уксусной и пропионовой кислот - 0,4 мг/м$^3$, других кислот - 4,0 мг/м$^3$ (при отборе I,5 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций уксусной и пропионовой кислот - 0,4-4,0 мг/м$^3$, других кислот - 4,0-20,0 мг/м$^3$.

Граница суммарной погрешности измерения не превышает ±25%.

Определению не мешают меркаптаны, фенолы.

Предельно допустимые концентрации: уксусной и валериановой кислот - 5 мг/м$^3$, масляной кислоты - 10 мг/м$^3$, пропионовой кислоты - 20 мг/м$^3$, изомасляной и изовалериановой - не установлена.

2. Реактивы, растворы и материалы

Кислота уксусная, ГОСТ 61-75, х.ч.

Кислота пропионовая, ТУТСР 1150Р-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 мкг/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 N-AW-ДМСС, фракция 0,20-0,25 мм.

Полиэтиленгликоль 4000, для хроматографии.

Газообразные азот, ГОСТ 9293-74, водород, ГОСТ 3022-70, и воздух, ГОСТ 11882-73 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.

Микрошприц МШ-10.

Набор сит "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 измерения

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 1/2 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 полиэтиленгликоля 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°С в течение 6-8 часов. Общую подготовку прибора проводят согласно инструкции.

В хроматограф вводят 5 мкл пробы раздельно из каждого поглотительного прибора через самоуплотняющуюся мембрану в испаритель. Для количественного определения используют метод абсолютной калибровки. Для этого в хроматограф вводят по 5 мкл 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 | I м |
| Диаметр колонки | 3 мм |
| Твердый носитель | хроматон, модифицированный 2% фосфорной кислотой |
| Жидкая фаза | полиэтиленгликоль 4000 |
| Температура колонки | I30°С |
| Температура испарителя | I80°С |
| 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 мкл |
| Время анализа | I0 мин |
| Относительное время удерживания: | |
| воды | I,00 |
| уксусной кислоты | 4,00 |
| пропионовой кислоты | 5,74 |
| изомасляной кислоты | 6,52 |
| масляной кислоты | 7,96 |
| изовалериановой кислоты | 9,92 |
| валериановой кислоты | I3,07 |

Концентрацию каждого компонента в мг/м$^3$ воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot V_I}{V \cdot V_{20}};$$

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

$V_I$ - общий объем пробы, мл;

$V$ - объем пробы, взятый для анализа, мл;

$V_{20}$ - 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:

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

где: $V_t$ - объем воздуха, отобранный для анализа, л.

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

$t^\circ$ - температура воздуха в месте отбора пробы, °С

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

## К О Э Ф Ф И Ц И Е Н Т Ы

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

| °С | 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 |
|---|---|---|
| I. | Полиоксиамид | ТУ на метод определения пыли в воздухе промышленных предприятий. Выпуск IУ,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-I50М) | - " - |
| 6. | Полиоксадиазол (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-$\beta$-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 бутилнитрита | Университет дружбы народов им.П.Лумумбы |
| Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса) | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Полярографическое определение вольфрама | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва |
| Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамина, триэтилентетрамина | Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Полярографическое определение диэтилтеллурида | 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-диметоксифенилацетонитрила (гомонитрила) | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР. г.Москва |
| Фотометрическое определение 3,4-диметоксибензилхлорида | - " - |
| Фотометрическое определение 2,3-дибром-2-бутен-1,4-диола | Одесский медицинский институт |
| Фотометрическое определение 1,2-диметоксибензола (вератрола) | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г."осква |
| Газохроматографическое определение дибутилсебацината | Белорусский санитарно-гигиенический институт |
| Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебацината и диоктиладипината | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва |
| Газохроматографическое определение изопропилхлорекса | ГОСНИИ ХЛОРПРОЕКТ, г.Киев филиал |
| Газохроматографическое определение кетоэфира | Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |

| 1 | 2 |
|---|---|
| Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол, изобутанол, углеводороды) | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г.Москва |
| Хроматографическое определение которана | Ташкентский медицинский институт |
| Фотометрическое определение канифоли | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Газохроматографическое определение летучих жирных кислот | - " - |
| Спектрофотометрическое определение масляного аэрозоля | ВНИИЖГ, г.Москва |
| Полярографическое определение марганца и железа | ВЦНИИОТ 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 | ВЦНИИОТ 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 норборнена 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 стиромаля | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца | - " - |

| I | 2 |
|---|---|
| Полярографическое определение титана | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва |
| Фотометрическое определение тиодифениламина | Донецкий НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилэтаноламина, диэтилэтаноламина, триэтаноламина) | - " - |
| Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины | Университет дружбы народов им.П.Лумумбы |
| Хроматографическое определение фенурона | - " - |
| Фотометрическое определение фенилметилмочевины | - " - |
| Фотометрическое определение хлористого натрия | Донецкий НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Хроматографическое определение хлорэндикового ангидрида | ВНИИ ГИНТОКС, г.Киев |
| Полярографическое определение хрома (УI и Ш) | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва |
| Фотометрическое определение цианистого водорода | Ленинградский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР г.Москва |

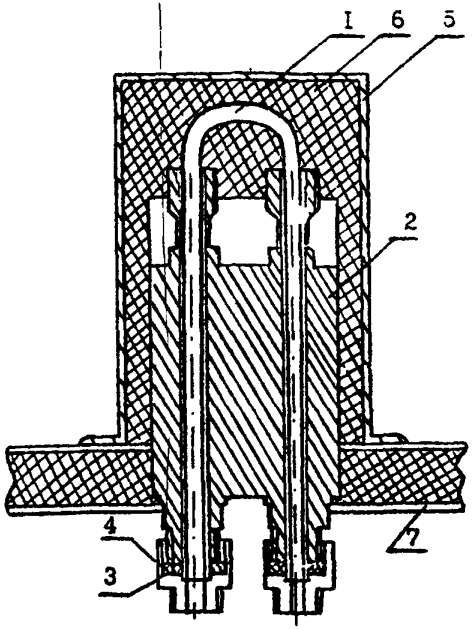


Рис.I. Общий вид установки реактора в испаритель.
I - реактор, 2 - испаритель, 3 - букса, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

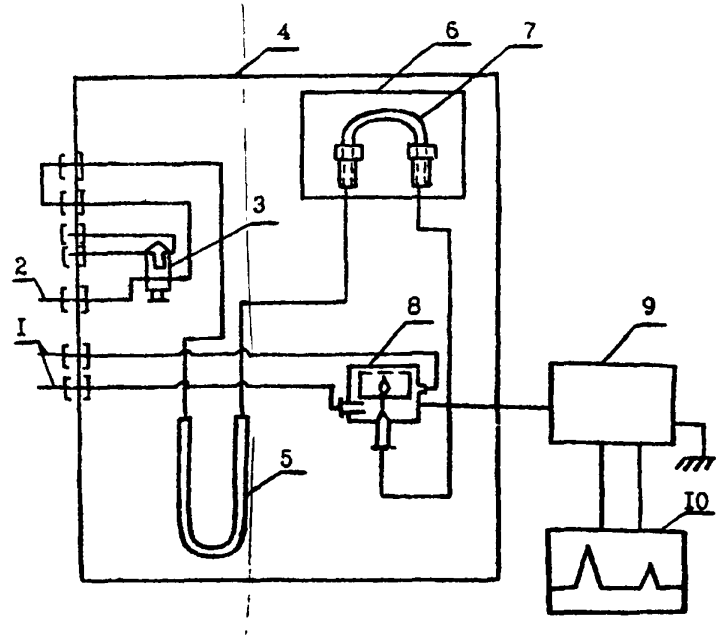


Рис.2. Схема подключения реактора.
I - подача воздуха, 2 - подача водорода, 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора, 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор, 8 - детектор, 9 - усилитель, I0 - потенциометр.

## С О Д Е Р Ж А Н И Е


| | стр. |
|---|---|
| Фотометрическое определение адипиновой и себациновой кислот | 3 |
| Фотометрическое определение бутилнитрита | 7 |
| Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса) | I0 |
| Полярографическое определение вольфрама | I3 |
| Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамина, триэтилентетрамина | I7 |
| Полярографическое определение диэтилтеллурида | 2I |
| 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-дибром-2-бутен-I,4-диола | 37 |
| Фотометрическое определение I,2-диметоксибензола (вератрола) | 40 |
| Газохроматографическое определение дибутилсебацината | 43 |
| Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебацината и диоктиладипината | 47 |
| Газохроматографическое определение изопропилхлорекса | 52 |
| Газохроматографическое определение кетоэфира | 55 |
| Газохроматографическое определение компонентов бензометанольной смеси (метанол,изобутанол,углеводороды) | 60 |
| Хроматографическое определение которана | 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-бутилового и изобутилового спиртов..... I02

Газохроматографическое определение 3-нитро-4-хлорбензотрифторида..... I06

Газохроматографическое определение норборнена и норборнадиена..... I09

Газохроматографическое определение окиси углерода..... II3

Полярографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии..... II7

Спектрофотометрическое определение стиромаля..... I22

Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца..... I25

Полярографическое определение титана..... I29

Фотометрическое определение тиодифениламина..... I34

Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилэтаноламина, диэтилэтаноламина, триэтаноламина)..... I37

Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины... I42

Хроматографическое определение фенурона..... I45

Фотометрическое определение фенилметилмочевины..... I50

Фотометрическое определение хлористого натрия..... I53

Хроматографическое определение хлорэндикового ангидрида. I56

Полярографическое определение хрома (УI и Ш)..... I6I

[illegible] определение цианистого водорода..... I67

Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида..... I7I

gost.e-ecolog.ru