

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, 1983 г.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР

А.И. Заиченко
А.И. ЗАИЧЕНКО

№ 617 от 15.05.1983 г.

15.05.83

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 | 1,049 | 16,6 | 118,1 |
| Пропионовая | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ | 74,08 | 0,993 | -22,0 | 141,4 |
| Масляная | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ | 88,11 | 0,958 | -5,5 | 164,0 |
| Изомасляная | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ | 88,11 | 0,950 | -47,0 | 154,7 |
| Валериановая | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ | 102,13 | 0,939 | -35,0 | 186,4 |
| Изовалериановая | $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ | 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 ±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, ТУТСП 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 $0,1 \text{ мг/мл}$ готовят растворением 100 мг кислоты в 1 л воды.

Стандартные растворы кислот с концентрациями $0,2$; $0,3$; $0,5$; $2,0 \text{ мкг/мл}$ 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 -ДМС, фракция $0,20-0,25 \text{ мм}$.

Полиметиленгликоль 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 Рихтера.

Микрошприц МШ-10.

Набор сит "Физприбор".

Баня водяная.

Линейка и лупа измерительные.

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

Пипетки, ГОСТ 20292-74, емкость 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 полиэтиденгликоля 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 мкл пробы отдельно на каждого поглотительного прибора через самоуплотняющуюся мембрану в испарителе. 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 | 1 м |
| Диаметр колонки | 3 мм |
| Твердый носитель | хроматон, модифицированный 2% фосфорной кислотой |
| Жидкая фаза | полиэтиленгликоль 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 мкл |
| 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 |
| изовалерьяновой кислоты | 9,92 |
| валерьяновой кислоты | 13,07 |

Концентрацию каждого компонента в мг/м³ воздуха (X) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot Y_1}{Y \cdot Y_{20}}$$

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

Y₁ - общий объем пробы, мл;

Y - объем пробы, взятый для анализа, мл;

Y₂₀ - 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° - 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.

К О Э Ф Ф И Ц И Е Н Т Ы

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

| °C | Давление P, 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 пыли в воздухе промышленных предприятий. Выпуск IV, 1965 г., стр. 165. |
| 2. | Полибензоксазол | - " - |
| 3. | Сополимер стирола и метил-метакрилата (Инкар-27) | - " - |
| 4. | Сополимер бутилакрилата, стирола, метилметакрилата, аллилметакрилата (Инкар-27а) | - " - |
| 5. | Сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (А-150М) | - " - |
| 6. | Полюксадмазол (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- β -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 себаценовой 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 |
| Полярнографическое определение вольфрама | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г. Москва |
| Газохроматографическое определение диэтилентриамина, этилендиамин, триэтилентетрамина | Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Полярнографическое 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-диметокси-фенилацетонитрида (гомонитрида) | 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. Москва |
| Газохроматографическое определение дибутилсебацата | Белорусский санитарно-гигиенический институт |
| Газохроматографическое определение дибутилфталата, диоктилфталата, дибутилсебацата и диоктиладипината | Институт гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, г. Москва |
| Газохроматографическое определение изопропилхлорекса | ГОСНИИ ХЛОПРОЕКТ, г. Киев Филиал |
| Газохроматографическое определение кетоэфира | Уфимский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |

| I | 2 |
|--|--|
| Газохроматографическое определение компонентов бензومتанольной 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 бензومتанольной 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 стиромала | Ангарский НИИ гигиены труда и профзаболеваний |
| Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца | - " - |

| 1 | 2 |
|--|--|
| Полярнографическое определение титана | ВЦНИИОТ ВЦСПС, г.Москва |
| Фотометрическое определение тиодифениламина | Донецкий НИИ гигиены тру и профзаболеваний |
| Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилаэтанолamina, диэтилаэтанолamina, триэтанолamina) | - " - |
| Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины | Университет дружбы народ им.П.Думумбы |
| Хроматографическое определение фенолона | - " - |
| Фотометрическое определение фенилметилмочевины | - " - |
| Фотометрическое определение хлористого натрия | Донецкий НИИ гигиены тру и профзаболеваний |
| Хроматографическое определение хлорэндикового ангидрида | ВНИИ ГИНТОКС, г.Киев |
| Полярнографическое определение хрома (VI и III) | 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 |

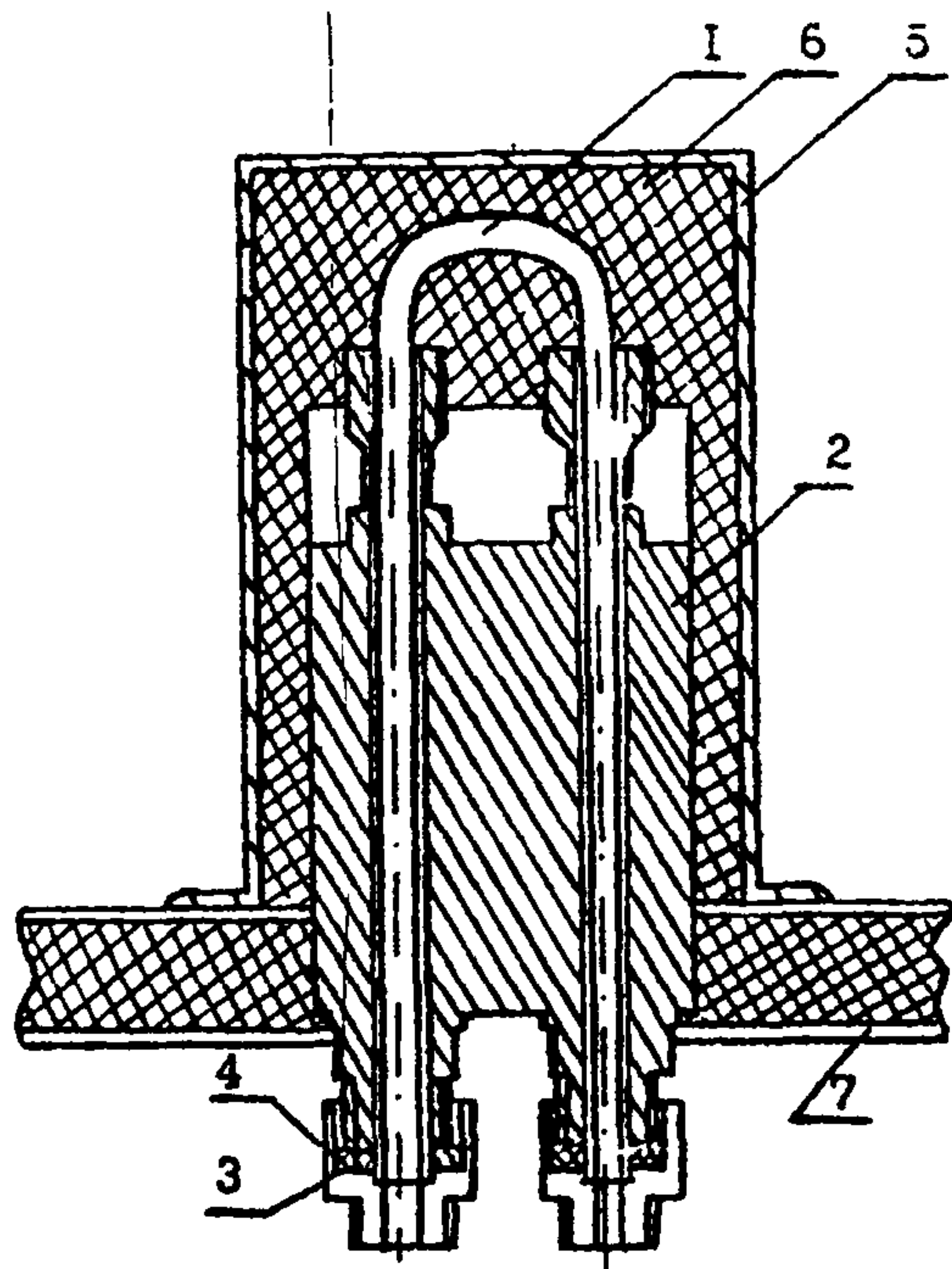


Рис.1. Общий вид установки реактора в испаритель.
 1 - реактор, 2 - испаритель, 3 - букса, 4 - штуцер, 5 - кожух испарителя, 6 - шлаковата, 7 - крышка блока анализатора.

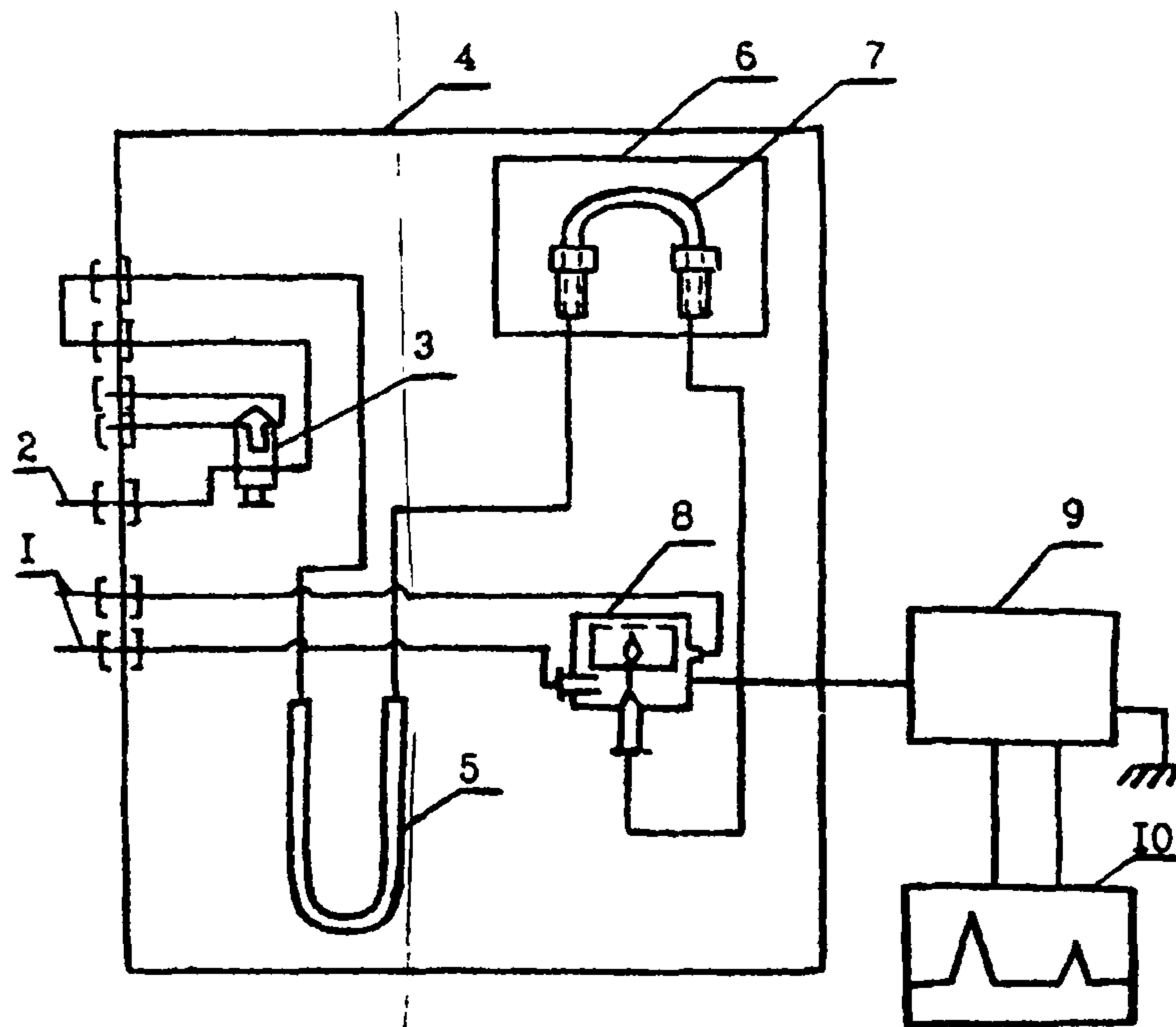


Рис.2. Схема подключения реактора.
 1 - подача воздуха, 2 - подача водорода, 3 - кран-дозатор, 4 - блок анализатора, 5 - хроматографическая колонка, 6 - кожух с теплоизоляционным материалом, 7 - реактор, 8 - детектор, 9 - усилитель, 10 - потенциометр.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

| | стр. |
|---|------|
| Фотометрическое определение адипиновой и себаценовой кислот..... | 3 |
| Фотометрическое определение бутилнитрита..... | 7 |
| Газохроматографическое определение винилглицидилового эфира этиленгликоля (винилокса)..... | 10 |
| Полярографическое определение вольфрама..... | 13 |
| Газохроматографическое определение диэтилентриамин, 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-дибром-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 кетозфира..... | 55 |
| Газохроматографическое определение компонентов бензо-метанольной 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. |
|---|------|
| Полярнографическое определение марганца и железа..... | 80 |
| Полярнографическое определение меди..... | 86 |
| Газохроматографическое определение метанола из бензо- метанольной смеси..... | 90 |
| Фотометрическое определение метурина..... | 93 |
| Полярнографическое 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 |
| Полярнографическое определение свинца, олова, меди и кадмия при совместном присутствии..... | 117 |
| Спектрофотометрическое определение стиромала..... | 122 |
| Газохроматографическое определение тетраэтилсвинца..... | 125 |
| Полярнографическое определение титана..... | 129 |
| Фотометрическое определение тридифениламина..... | 134 |
| Фотометрическое определение третичных жирных аминов и аминоспиртов (триэтиламина, диметилаэтанолamina, диэтил- этанолamina, триэтанолamina)..... | 137 |
| Фотометрическое определение трифторметилфенилмочевины... | 142 |
| Хроматографическое определение фенурона..... | 145 |
| Фотометрическое определение фенилметилмочевины..... | 150 |
| Фотометрическое определение хлористого натрия..... | 153 |
| Хроматографическое определение хлоранodikового ангидрида. | 156 |
| Полярнографическое определение хрома (VI и III)..... | 161 |
| Фотометрическое определение цианистого водорода..... | 167 |
| Газохроматографическое определение этилена, пропилена и ацетальдегида..... | 171 |