

НОВАЯ МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

А.А. Кузовкова

к.б.н., Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»
Министерства здравоохранения Республики Беларусь (г. Минск)
E-mail: annalnets.kuzovkova@gmail.com

Т.П. Крымская

ведущий химик, Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»
Министерства здравоохранения Республики Беларусь (г. Минск)

Л.С. Ивашкевич

к.т.н., Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»
Министерства здравоохранения Республики Беларусь (г. Минск)

На основе парофазного газохроматографического анализа разработана методика выполнения измерений концентраций ацетальдегида в воздухе рабочей зоны. Согласно разработанной методике, ацетальдегид из воздуха рабочей зоны концентрируют в дистиллированную воду, помещенную в объеме по 5 см³ в три охлаждаемых последовательно соединенных поглотительных прибора. Извлечение ацетальдегида из поглотительного раствора проводят методом газовой экстракции при нагревании пробы в замкнутом объеме в присутствии сульфата натрия в концентрации 0,2 г/см³ с помощью автоматического дозатора равновесного пара (объем пара – 2 см³). Анализ равновесной паровой фазы проводят методом газовой хроматографии одновременно на полярной ZB-Wax и слабополярной DB-624 капиллярных колонках. Массовую концентрацию ацетальдегида в воздухе рабочей зоны устанавливают методом абсолютной калибровки. При метрологической аттестации методики устанавливали показатели прецизионности и правильности в диапазоне измерений массовых концентраций ацетальдегида в воздухе рабочей зоны от 1,0 до 10,0 мг/м³. Предел повторяемости разработанной методики составляет 17,6%, предел промежуточной прецизионности – 22,4%, относительная расширенная неопределенность – 15% при доверительной вероятности $p = 0,95$ и коэффициенте охвата $k = 2$, показатель правильности значимо не отличается от единицы. Методика выполнения измерений МВИ.МН 6023-2018 «Массовая концентрации ацетальдегида в воздухе рабочей зоны. Методика выполнения измерений методом газовой хроматографии» аттестована в Белорусском государственном институте метрологии (свидетельство об аттестации № 1115/2018 от 25.07.2018).

Ключевые слова: воздух рабочей зоны, ацетальдегид, парофазный газохроматографический анализ.

Для цитирования: Кузовкова А.А., Крымская Т.П., Ивашкевич Л.С. Новая методика выполнения измерений концентраций ацетальдегида в воздухе рабочей зоны. Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2019;22(8): 53–57. <https://doi.org/10.29296/25877313-2019-08-09>

Важное место в системе государственного санитарного надзора занимает контроль за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Контроль проводится для установления соответствия фактических концентраций опасных загрязнителей в воздухе рабочей зоны их предельно допустимым концентрациям и ориентировочно безопасным уровням воздействия, что позволяет предупредить возможное превышение установленных нормативов и обеспечивает безопасные условия труда людей и сохранение материальных ценностей. В настоящее время среди химических веществ, контролируемых структурами государственного санитарного надзора, одним из приоритетных признан ацетальдегид. Он относится к наиболее опасным альдегидам, широко встречающимся в природе и производящимся в больших ко-

личествах индустриально. Ацетальдегид образуется при горении и плавлении полимеров и пластиков, а также является продуктом деструкционных процессов, протекающих в изделиях из полимерных материалов. Он является канцерогеном, мутагеном и тератогеном для человека [1]. Вышеизложенное обосновывает необходимость систематического контроля за содержанием ацетальдегида в воздухе промышленных предприятий и санитарных зон вокруг них точными и высокочувствительными методами.

Применяемая в аккредитованных лабораториях Республики Беларусь методика определения концентраций ацетальдегида в воздухе рабочей зоны [2] имеет ряд недостатков: она основана на устаревшем фотометрическом методе и не отличается хорошей селективностью. Методика, изложенная в «Методических указаниях по газохромато-

графическому измерению концентраций этилена, пропилена и ацетальдегида в воздухе рабочей зоны» [3], имеет невысокую чувствительность, высокую погрешность, требует анализа проб в день отбора в связи с невозможностью их длительного хранения. Аналогичная методика изложена в МУК 4.1.947-99 «Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетальдегида в воздухе рабочей зоны», разработанных в Российской Федерации в 1999 г. [4]. В настоящее время Белорусский государственный центр аккредитации отказывает в аккредитации лабораториям, работающим по данным методикам из-за отсутствия в них метрологической аттестации. Метод определения ацетальдегида в воздухе «Acetaldehyde. OSHA Method 68», разработанный в Управлении по охране труда США [5], а также метод ГОСТ Р ИСО 16000-3-2007 [6] основаны на абсорбции ацетальдегида на сорбент, которым заполнены специальные трубки. Методы отличаются высокой чувствительностью, однако являются дорогостоящими.

Ц е л ь р а б о т ы – на основе парофазного газохроматографического анализа разработать методику выполнения измерений (МВИ) концентраций ацетальдегида в воздухе рабочей зоны.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для отбора проб воздуха рабочей зоны использовали автоматический пробоотборник воздуха ОП-442 ТЦ и стеклянные поглотители с пористой пластинкой, предназначенные для поглощения газов. Хроматографический анализ осуществляли на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), оснащенном дозатором равновесного пара (ДРП), двумя капиллярными колонками: полярной ZB-Wax (длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы карбовакс 20М, толщиной 1,0 мкм) и слабополярной DB-624 (длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, со слоем неподвижной жидкой фазы из 6%-ного цианопротилфенила и 94%-ного диметилполисилоксана, толщиной 3,0 мкм), и двумя пламенно-ионизационными детекторами (ПИД). Стандарт ацетальдегида содержал 99,9 % вещества (ООО «ХромЛаб», Россия).

В качестве средств аттестации (образцов для исследования) МВИ использовали модельные пробы: 1) для оценки показателей точности (правильности и прецизионности) – поглотительные растворы (дистиллированная вода) с внесенным раствором ацетальдегида, через которые было прока-

чано 2,5 дм³ воздуха; 2) для установления градуировочных характеристик – стандартные растворы ацетальдегида различных массовых концентраций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно разработанной МВИ, концентрирование ацетальдегида из пробы воздуха проводят в поглотительный раствор (дистиллированную воду). Для этого воздух с объемным расходом 0,25 дм³/мин аспирируют автоматическим пробоотборником в течение 10 мин через три последовательно соединенных поглотительных прибора, которые содержат по 5 см³ кипяченой охлажденной дистиллированной воды каждый. Если в качестве поглотительного раствора и растворителя для стандарта ацетальдегида при приготовлении калибровочных растворов использовать дистиллированную воду без дополнительного кипячения, то анализ хроматограммы «холостой» пробы (5 см³ воды с 1 г безводного сернокислого натрия) может показать присутствие аналитического сигнала на времени удерживания ацетальдегида (приблизительно в концентрации 0,005 мкг/см³). Во время отбора проб воздуха поглотительные приборы охлаждают, помещая в емкости, заполненные смесью воды со льдом. Такая конструкция позволяет избежать возможных потерь легколетучего ацетальдегида при аспирировании воздуха. В одной точке должно быть отобрано не менее двух проб. После отбора пробы концы поглотительных приборов фиксируют стеклянными заглушками. Срок хранения проб составляет не более суток при температуре от 2 до 8 °С. При отборе проб одновременно измеряют температуру в месте отбора проб и атмосферное давление. В лаборатории каждый из поглотительных растворов в полном объеме переносится в специальные виалы для парофазного анализа, содержащие по 1 г безводного сульфата натрия. Добавление безводного сульфата натрия обеспечивает лучший переход ацетальдегида из водной в газообразную фазу.

Качественное и количественное определение ацетальдегида в воздухе рабочей зоны по разработанной МВИ выполняют с использованием парофазного газохроматографического анализа, который сочетает в себе газовую экстракцию (ее разнообразные статические и динамические версии) и хроматографию. В настоящее время парофазный хроматографический анализ является общепризнанным методом определения летучих веществ в самых разнообразных объектах любого агрегатного

состояния. В МВИ отбор пробы проводится из замкнутого пространства в статических условиях и используется одна из разновидностей парофазного анализа – так называемый «анализ равновесного пара». В данном случае обеспечивается равновесное распределение вещества между конденсированной (вода) и газовой (водяной пар) фазами [7].

В ходе разработки МВИ были установлены условия работы ДРП: время термостатирования виалы с пробой при 80 °С составляет 40 мин; наддув виалы осуществляется в течение 5 мин; избыточное давление в виале должно поддерживаться на уровне 0,07 МПа; температура крана-дозатора – 135 °С; отбор пробы проводится в течение 10 с; объем вводимой дозы равновесного пара – 2 см³.

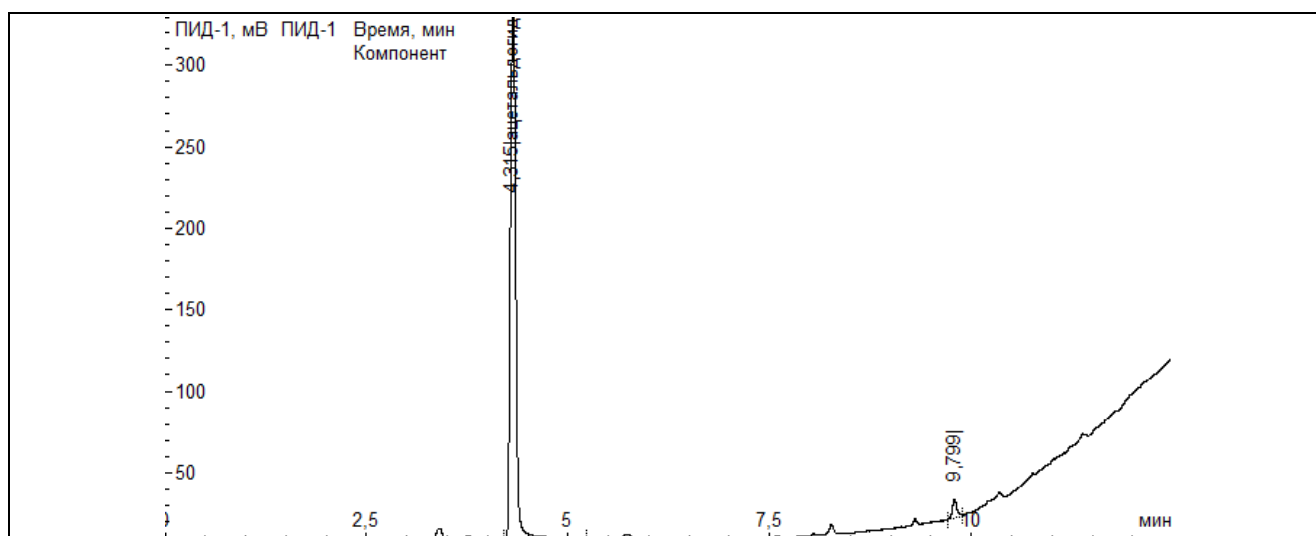
Хроматографический анализ пробы проводят сразу на двух разделительных колонках, что позволяет со 100%-ной точностью идентифицировать ацетальдегид, поскольку на каждой колонке анализируемое вещество будет иметь разное время удерживания, но его концентрация в пробе будет определяться на обеих колонках на одном и том же уровне (с погрешностью не более 10%). В частности, такой подход позволяет четко отделить ацетальдегид от этиленоксида, который имеет такую же формулу – C₂H₄O.

Условия хроматографического анализа следующие: температура ПИД и испарителя – 250 °С; нагревание разделительных колонок должно происходить в градиентном режиме: температура 1-го изотермического участка составляет 45 °С, его длительность – 6 мин, при этом скорость программирования температуры устанавливается на уров-

не 70 °С/мин, температура 2-го изотермического участка – 220 °С, его длительность – 3 мин; давление на входе в колонку составляет 52,6 кПа; расход газа-носителя на поддув детектора происходит со скоростью 40 см³/мин; расход водорода – со скоростью 40 см³/мин, расход воздуха – 400 см³/мин; общее время анализа составляет 11,5 мин.

В разработанной МВИ массовую концентрацию ацетальдегида в воздухе рабочей зоны устанавливают методом абсолютной калибровки. Линейность методики определяют на пяти уровнях концентраций ацетальдегида в воде (0,5; 1,25; 2,5; 4,0 и 5,0 мкг/см³) в пяти сериях. Коэффициент корреляции между площадями пика ацетальдегида и соответствующими им концентрациями вещества в водных стандартных растворах составляет не менее 0,997, что свидетельствует о линейности методики в указанном диапазоне концентраций. Согласно МВИ, контроль градуировочного графика проводят по второй точке, для которой относительное стандартное отклонение составляет 1,83%. В итоге норматив стабильности градуировочного графика равен 3,8%.

При разделении ацетальдегида на капиллярной колонке ZB-Wax время удерживания водного раствора ацетальдегида (при вводе 2 см³) составило 4,321 мин (рисунок), а на колонке DB-624 – 4,736 мин. Установленные условия хроматографирования позволяют получать пики ацетальдегида со стабильным временем удерживания (относительное стандартное отклонение времени удерживания для пиков ацетальдегида при разделении на двух колонках не превышает 0,14 %).



Хроматограмма водного раствора ацетальдегида в концентрации 5,0 мкг/см³, полученная с использованием полярной колонки ZB-Wax (имитирование пробы воздуха, отобранной на поглотитель и содержащей ацетальдегид в концентрации 5,0 мкг/см³)

При метрологической аттестации МВИ устанавливали показатели прецизионности и правильности. Правильность метода оценивали показателем смещения. Изучали степень извлечения ацетальдегида из воздуха рабочей зоны в поглотительный раствор в процессе внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости путем измерения проб, отобранных на поглотительный раствор с известной добавкой ацетальдегида.

Предел повторяемости разработанной МВИ составляет 17,6%, предел промежуточной прецизионности – 22,4%, максимальная относительная расширенная неопределенность – 15% при доверительной вероятности $p = 0,95$, степень извлечения вещества – 99,2% в диапазоне измерений массовых концентраций ацетальдегида в воздухе рабочей зоны от 1,0 до 10,0 мг/м³.

ВЫВОДЫ

Разработана МВИ концентрации ацетальдегида в воздухе рабочей зоны, основанная на концентрировании ацетальдегида из воздуха в поглотительный раствор, извлечении из воды газовой экстракцией при нагревании пробы в замкнутом объеме, анализе равновесной паровой фазы методом газовой хроматографии и количественном определении методом абсолютной градуировки.

Методика выполнения измерений метрологически аттестована в Белорусском государственном институте метрологии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Acetaldehyde. Hazardous Substance Fact Sheet [Electronic resource] // New Jersey Department of Health. 2010. Mode of access: <http://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0001.pdf>. Date of access: 20.11.2017.
- 2 Методические указания по фотометрическому измерению концентраций ацетальдегида в воздухе // Методические указания по измерению концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны (переработанные технические условия выпуска №№ 6–7). М., 1982. 180 с.
- 3 Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций этилена, пропилена и ацетальдегида в воздухе рабочей зоны // Методические указания по определению вредных веществ в воздухе. М.: Типография Министерства здравоохранения СССР, 1983. 174 с.
- 4 Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетальдегида в воздухе рабочей зоны [Электронный ресурс]: МУК 4.1.947–99. Режим доступа: <http://www.alppp.ru/law/trud-i-zanjatost-naselenija/trud/58/metodicheskie-ukazaniya-po-gazohromatograficheskomu-izmereniyu-koncentracij-acetaldegida-v.html>. Дата доступа: 21.11.2017.
- 5 Acetaldehyde. OSHA Method 68 [Electronic resource] // United States Department of Labor. Occupational safety and Health Administration. Mode of access: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org068/org068.html>. – Date of access: 20.11.2017.
- 6 Воздух замкнутых помещений. Ч. 3. Определение содержания формальдегида и других карбонильных соединений. Метод активного отбора проб: ГОСТ Р ИСО 16000–3–2007. Стандартинформ, 2008. 48 с.
- 7 Витенберг А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII. № 1. С. 7–22.

Поступила после доработки 11 июня 2019 г.

NEW MEASUREMENT PROCEDURE OF THE ACETALDEHYDE CONCENTRATION IN WORK PLACE AIR

© Authors, 2019

A.A. Kuzovkova

Ph.D. (Biol.), Republican Unitary Enterprise «Scientific Practical Centre of Hygiene» (Minsk, Belarus)

E-mail: annalenets.kuzovkova@gmail.com

T.P. Krymskaya

Leading Chemist, Republican Unitary Enterprise «Scientific Practical Centre of Hygiene» (Minsk, Belarus)

L.S. Ivashkevich

Ph.D. (Eng.), Republican Unitary Enterprise «Scientific Practical Centre of Hygiene» (Minsk, Belarus)

The purpose of the work is to develop measurement procedure of the acetaldehyde concentration in work place air on the basis of headspace chromatographic analysis. According to the measurement procedure, acetaldehyde from the work place air is concentrated into distilled water in a volume of 5 cm³ placed in three cooled successively connected absorption devices. Acetaldehyde extraction from the absorption solution is carried out by gas extraction by heating the sample in a closed volume in the presence of sodium sulfate at a concentration of 0,2 g/cm³ using an automatic equilibrium vapor dispenser (vapor volume – 2 cm³). The headspace chromatographic analysis is carried out by gas chromatography simultaneously with polar ZB-Wax and weakly polar DB-624 capillary columns. The acetaldehyde mass concentration in the work place air is established by the method of absolute calibration. In the process of the metrological certification of the measurement procedure, indicators of precision and accuracy were established in the range of measurements of acetaldehyde mass concentrations in the work place air from 1.0 to 10.0 mg/m³. The limit of repeatability of the devel-

oped measurement procedure is 17.6%, the limit of intermediate precision is 22.4%, the relative expanded uncertainty is 15% with a confidence probability of $p = 0.95$ and coverage factor $k = 2$, the accuracy indicator is not significantly different from unity. The measurement procedure MVI.MN 6023-2018 «Acetaldehyde mass concentration in the work place air. The measurement procedure by gas chromatography» was certified by the Belarusian State Institute of Metrology (metrology certificate No. 1115/2018 dated July 25, 2018).

Key words: work place air, acetaldehyde, headspace chromatographic analysis.

For citation: Kuzovkova A.A., Krymskaya T.P., Ivashkevich L.S. New measurement procedure of the acetaldehyde concentration in work place air. Problems of biological, medical and pharmaceutical chemistry. 2019;22(8): 53–57. <https://doi.org/10.29296/25877313-2019-08-09>

REFERENCES

1. Acetaldehyde. Hazardous Substance Fact Sheet [Electronic resource] // New Jersey Department of Health. 2010. Mode of access: <http://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0001.pdf>. Date of access: 20.11.2017.
2. Metodicheskie ukazaniya po fotometricheskomu izmereniyu koncentracij acetal'degida v vozduhe // Metodicheskie ukazaniya po izmereniyu koncentracii vrednyh veshchestv v vozduhe rabochej zony (pererabotannye tekhnicheskie usloviya vypuska №№ 6–7). M., 1982. 180 s.
3. Metodicheskie ukazaniya po gazohromatograficheskomu izmereniyu koncentracij etilena, propilena i acetal'degida v vozduhe rabochej zony // Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu vrednyh veshchestv v vozduhe. M.: Tipografiya Ministerstva zdavoohraneniya SSSR, 1983. 174 s.
4. Metodicheskie ukazaniya po gazohromatograficheskomu izmereniyu koncentracij acetal'degida v vozduhe rabochej zony [Elektronnyj resurs]: MUK 4.1.947–99. Rezhim dostupa: <http://www.alppp.ru/law/trud-i-zanjatost-naselenija/trud/58/metodicheskie-ukazaniya-po-gazohromatograficheskomu-izmereniyu-koncentracij-acetaldegida-v.html>. Дата доступа: 21.11.2017.
5. Acetaldehyde. OSHA Method 68 [Electronic resource] // United States Department of Labor. Occupational safety and Health Administration. Mode of access: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org068/org068.html>. Date of access: 20.11.2017.
6. Vozduh zamknutyh pomeshchenij. CH. 3. Opredelenie sodержaniya formal'degida i drugih karbonil'nyh soedinenij. Metod aktivnogo otbora prob: GOST R ISO 16000–3–2007. Standartinform, 2008. 48 s.
7. Vitenberg A.G. Statcheskij parofaznyj gazohromatograficheskij analiz. Fiziko-himicheskie osnovy i oblasti primeneniya // Rossijskij himicheskij zhurnal. 2003. T. XLVII. № 1. S. 7–22.



Лекарственные препараты, разработанные ВИЛАР

Алпизарин (таблетки, мазь), рег. №№ 85/507/2; 85/507/10; 85/507/16 – противовирусное средство, получаемое из травы копеечника альпийского (*Hedysarum alpinum* L.) или копеечника желтеющего (*Hedysarum flavescens* Rerel et Schmalh).

По сравнению с ацикловиром обладает более широким спектром действия.

Аммифури (таблетки, спиртовой раствор), рег. №№ 83/914/9; 70/151/47; 70/151/48 – фотосенсибилизирующее средство, получаемое из плодов амми большой (*Ammi majus* L.).

Камадол (масляный экстракт) (рег. № 96/432/13) – противовоспалительное средство, получаемое из травы ромашки аптечной (ромашки ободранной) *Chamomilla recutita* (L.) Rauschert (*Matricaria recutita* L., *M. chamomilla* L.) и травы ноготков лекарственных (календулы лекарственной) – *Calendula officinalis* L., экстракцией маслом из плодов расторопши пятнистой – *Silybum marianum* (L.) Gaertn.

Леспефлан (экстракт жидкий очищенный) (рег. №№ 001423/01; 000571; 001865/01) – гипозотемическое, диуретическое и противовоспалительное средство в комплексном лечении хронической почечной недостаточности различного генеза, получаемое из побегов леспедецы двуцветной (*Lespedeza bicolor* Turcz.).

Элеутерококк (сухой экстракт, таблетки, покрытые оболочкой) (рег. № № 92/210/3; 92/210/7) – общетонизирующее средство, получаемое из корневищ и корней элеутерококка колючего (*Eleutherococcus senticosus* (Rupr. et Maxim.) Maxim.).

Эвкалимин (раствор, суппозитории для детей и взрослых) (рег. №№ 90/249/2; 91/194/13; 91/194/12) – антибактериальное и противовоспалительное средство, получаемое из эвкалипта прутовидного (*Eucalyptus viminalis* Labill.).

Тел. контакта: 8(495)388-55-09; 8(495)388-61-09; 8(495)712-10-45

Факс: 8(495)712-09-18;

e-mail: vilarnii.ru; www.vilarnii.ru