Предисловие

Диметиламин является высокотоксичным веществом, относится ко 2-му классу опасности. Кроме того, что диметиламин является естественным продуктом метаболизма при гниении органических веществ, актуальность его определения в воздухе приобретает в последнее время все большее значение всвязи с созданием баз ликвидации ракет использующих в качестве ракетного топлива гептил. Гептил является высокотоксичным и химически очень неустойчивым соединением, одним из основных продуктов распада которого является диметиламин.

Известен ряд методик, предназначенных для анализа диметиламина в воздухе, в основном фотометрические и газохроматографические. Методики отличаются низкой чувствительностью, не селективны и не позволяют обеспечить аналитический контроль на уровне гигиенических нормативов.

Методические указания предназначены для контроля качества атмосферного воздуха и, учитывая высокую чувствительность, могут быть использованы для контроля качества воздушной среды жилых и общественных зданий.

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

_____Г.Г.Онищенко
"17" декабря 2005 г.

МУК 4.1.2010-05
Дата введения с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

Газохроматографическое определение диметиламина (ДМА) в воздухе

Методические указания

---

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику газохроматографического количественного химического анализа воздуха на содержание диметиламина (ДМА) в диапазоне концентраций 0,0005 – 0,02 мг/м^3.

C_2H_6NH

Молекулярная масса 45,08

Диметиламин в обычных условиях газ, напоминающий по запаху аммиак, хорошо растворим в воде и органических растворителях, плотность 0,68 (при 0^0С), температура кипения 6,3^{0}С, обладает щелочными свойствами.

Относится ко 2-му классу опасности.

Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе
ПДК$_{м.р.}$ = 0,005 мг/м^3, ПДК$_{с.с.}$ = 0,0025 мг/м^3.

2. Погрешность измерения

Настоящая методика обеспечивает выполнение измерений концентрации ДМА с погрешностью, не превышающей ±23%, при доверительной вероятности 0,95.

3. Метод измерений

Измерение массовой концентрации диметиламина в воздухе основано на улавливании его на пленочный хемосорбент, элюировании образовавшейся соли дистиллированной водой, обработке полученного раствора гидроксидом калия в герметичном сосуде и газохроматографическом анализе газовой фазы с регистрацией термоионным детектором.

Нижний предел измерения 0,03 мкг в анализируемой пробе.

Нижний предел измерения в пробе воздуха 0,0005 мг/м^3 при отборе 60 дм^3 воздуха.

Определению не мешают углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, амины, несимметричный диметилгидразин, хлорированные углеводороды.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Хроматограф лабораторный газовый «Кристалл 5000.1» с термоионным детектором и системой обработки хроматографической информации «Хроматэк-Аналитик».	
Весы аналитические, дискретность не более 0,0001, наименьший предел взвешивания не более 10 мг, наибольший предел взвешивания не менее 50 г.	ГОСТ 24104-2001
Секундомер, 3-го класса	ГОСТ 5272-79Е
Колбы мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770-74Е
Пипетки вместимостью 2 и 10 см^3	ГОСТ 29227-91
Шприц медицинский стеклянный вместимостью 1 см^3	ТУ 64-1-789-83
Термометр ТМ-8 (предел измерений от -35^{0}С до +40^{0}С)	ГОСТ 112-78Е
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Пробоотборное устройство ПУ-2Э	ТУ 6-95

4.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463-76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-232-70
Колонка хроматографическая стеклянная 200х0,3 см	ГОСТ 16225-20
Сорбционные трубки СТ 212 (маркировка 2)	ТУ 25-1110.039-82
Флаконы пенициллиновые вместимостью 25 $см^3$ с резиновыми пробками и алюминиевыми колпачками	
Пробирки вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 23932-79Е
Чашка фарфоровая выпарительная вместимостью 100 $см^3$	
Пресс для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442-73
Груша резиновая	
Насос водоструйный стеклянный	ГОСТ 10696-75
Холодильник бытовой	
Шкаф сушильный	ГОСТ 7365-55
Низкотемпературная лабораторная электропечь SNOL 67/350	

4.3. Материалы

Азот технический	ГОСТ 9293-74
Водород технический марки А	ГОСТ 3022-80
Воздух сжатый	ГОСТ 11882-73
Пленка фторопластовая	ГОСТ 24222-80
Стекловата или стекловолокно	
Бумага фильтровальная	

4.4. Реактивы

Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-77
Калия гидроксид, ч.д.а.	ГОСТ 24363-80
Кислота серная, ос.ч.	ГОСТ 14262-78
Гексаметилдисилазан, ч.	ТУ 609-11-647-75
Диметиламина гидрохлорид	ТУ 6-09-905-76
Толуол, ч.д.а.	ГОСТ 5789-78
Хлороформ, ч.д.а.	ТУ 2631-020-112910-58-96
Спирт этиловый ректификационный	ГОСТ Р 51652-2000
Ацетон, ч.д.а.	ГОСТ 2603-79
Сорбент для хроматографии Хромосорб 103, 60/80 меш., производство США, SUPELCO	
Жидкая фаза для хроматографии Carbowax 20M	

***Примечание:** Допускается применение средств измерений, лабораторной посуды и реактивов других типов и марок по метрологическим и техническим характеристикам не хуже указанных*

5. Требования безопасности

5.1. При работе с химическими реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсическими, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005-88.

5.2. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа и электроаспиратора соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019-79 и инструкцией по эксплуатации приборов.

6. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика, с опытом работы на газовом хроматографе.

7. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

7.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150-69 при температуре воздуха 20±5^{0}С, атмосферном давлении 630-800 мм рт.ст. и влажности воздуха не более 80%.

7.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору и настоящими методическими указаниями.

8. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографической колонки, подготовка сорбционных трубок, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха.

8.1.Приготовление растворов

Исходный раствор ДМА для градуировки №1 (С=500 мкг/см^3) В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вводят 90,45 мг гидрохлорида диметиламина, что соответствует 50 мг ДМА, доводят до метки 1,5% раствором серной кислоты. Срок хранения 60 суток.

Исходный раствор ДМА для градуировки №2 (С=5 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вводят 1 см^3 исходного градуировочного раствора №1 и доводят объем колбы 1,5% раствором серной кислоты. Срок хранения 30 суток.

Раствор гексаметилдисилазана. 25 см^3 гексаметилдисилазана растворяют в 150 см^3 толуола.

Серной кислоты 15%-й раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50-60 см^3 дистиллированной воды, добавляют 8,2 см^3 концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Серной кислоты 1,5%-й раствор. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вводят 10 см^3 15%-го раствора серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор Carbowax.20M. 0,3 г Carbowax 20M растворяют в 70 см^3 хлороформа.

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают спиртом, ацетоном и заполняют раствором гексаметилдисилазана. Этим же раствором обрабатывают стекловолокно, используемое для закрепления насадки в колонке. Через 5-6 ч раствор сливают, колонку высушивают в токе азота, а стекловолокно – в сушильном шкафу при 100-110^{0}С. В фарфоровую чашку высыпают 3 г Хромосорба 103 и заливают 70 см^3 раствора гексаметилдисилазана. Через 2 ч чашку помещают в сушильный шкаф и высушивают насадку при 120^{0}С до сыпучего состояния. Затем насадку заливают 70 см^3 раствора Carbowax 20M и также высушивают в сушильном шкафу до сыпучего состояния.

Силанизированную колонку заполняют подготовленным сорбентом, оставляя пустым конец колонки, входящий в испаритель. Колонку подсоединяют к испарителю и кондиционируют в течение 8 часов без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры (4ч при 50-100^{0}С и 4ч при 150^{0}С) и расходе газа-носителя 10 см^3/мин. Подготовленную колонку охлаждают и подсоединяют к детектору.

8.3. Подготовка сорбционных трубок

Сорбционные трубки кипятят в дистиллированной воде в течение 20 мин. Затем сушат в сушильном шкафу при 100-110^{0}С.

Сорбционную трубку концом с гранулами опускают в 15% раствор серной кислоты на высоту слоя гранул. Затем трубку вынимают из раствора и выдувают грушей излишки раствора. Трубку тщательно обтирают фильтровальной бумагой и заглушают с обоих концов. Подготовленные сорбционные трубки могут храниться 15 суток.

8.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки по градуировочным растворам ДМА. Для этого готовят 3 серии растворов. Каждая серия состоит из 6 растворов с концентрациями 0,01-0,4 мкг/см^3. Градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей 1 в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Объем колб доводят до метки 1,5% раствором серной кислоты.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций диметиламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем исходного градуировочного раствора №2 (С=5 мкг/см^3), см^3	0	0,2	0,4	0,8	2	4	8
Концентрация градуировочного раствора. мкг/см^3	0	0,01	0,02	0,04	0,1	0,2	0,4

Срок хранения растворов №№ 1-6 – 5 суток в холодильнике.

Сорбционную трубку концом, содержащим стеклянные гранулы, помещают в пробирку вместимостью 5 см^3 и вводят пипеткой через открытый конец трубки 3 см^3 градуировочного раствора. Прокачивают раствор через слой гранул с помощью резиновой груши и вынимают трубку из пробирки. В пенициллиновый флакон вместимостью 25 см^3 засыпают 17±0,5 г гидроксида калия и вливают раствор из пробирки. Быстро закрывают флакон резиновой пробкой с прокладкой из фторопластовой пленки и обжимают прессом. Встряхивают флакон несколько раз, помещают в термостат и выдерживают 5 мин при температуре 60^{0}С. Анализируют 1 см^3 газовой фазы, отбирая ее шприцем, предварительно прогретым при 60^{0}С. Условия хроматографического анализа:

Температура колонки	100^{0}С
Температура испарителя	120^{0}С
Температура детектора	390^{0}С
Расход газа-носителя (азот)	20 см^3/мин
Расход водорода	14 см^3/мин
Расход воздуха	200 см^3/мин
Ориентировочное время удерживания ДМА	120 сек

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывают площади пиков ДМА и по средним результатам измерений строят градуировочную характеристику. Градуировку проверяют каждый раз перед проведением измерений.

8.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха проводят в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01-86.

Для отбора пробы сорбционную трубку устанавливают вертикально гранулами вниз, к открытому концу трубки присоединяют аспиратор и протягивают 60 дм^3 анализируемого воздуха со скоростью 5 дм^3/мин. После отбора пробы сорбционную трубку заглушают с обоих концов, снабжают сопроводительным документом по утвержденной форме и отправляют в лабораторию для анализа. Пробы могут храниться в холодильнике в течение 5 суток.

9. Выполнение измерений

Сорбционную трубку с пробой помещают в пробирку вместимостью 5 см^3 концом с гранулами и вводят пипеткой через открытый конец трубки 3 см^3 дистиллированной воды. Выдувают грушей раствор с гранул в пробирку и анализируют его в условиях построения градуировочной характеристики.

10. Обработка результатов измерений

На полученной хроматограмме автоматически рассчитываются площади пиков ДМА.

Концентрацию ДМА в воздухе (мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m}{V_0},$$

где:

m – масса ДМА, найденная по градуировочной характеристике, мкг;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям, дм^3:

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760},$$

где:

V_1 – объем пробы воздуха при температуре отбора, дм^3;

P – атмосферное давление, мм рт.ст.;

t – температура воздуха, ^{0}С.

11. Оформление результатов анализа

Результаты измерений оформляют протоколом в виде С, мг/м^3 ± 23% или С±0,23С с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

12. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляют в форме контроля стабильности градуировочной характеристики, оперативного контроля повторяемости результатов параллельных определений массы диметиламина в градуировочных растворах, оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности результатов измерений массы диметиамина в градуировочных растворах.

12.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики

12.1.1. Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют путем сравнения данных о содержании диметиламина, полученных с помощью градуировочной характеристики, с реальным содержанием диметиламина в контрольных растворах.

12.1.2. Для контроля стабильности градуировочной характеристики измерений готовят 3 контрольных раствора с массой диметиламина, относящейся к началу, середине и концу градуировочного графика.

12.1.3. Проводят измерение массы диметиламина с помощью градуировочной характеристики. Измеренное таким образом значение массы диметиламина сравнивают с реальным значением массы диметиламина в контрольном растворе.

12.1.4. Стабильность градуировочной характеристики считают удовлетворительной, если для каждой контрольной точки выполняется следующее условие:

$$K = \left| \frac{m_r - m_{гр}}{m_r} \right| \le K_н, \qquad (1)$$

где: m_r – реальная масса диметиламина в контрольном растворе по процедуре приготовления, мкг;

$m_{гр}$ – масса диметиламина, полученная с помощью градуировочной характеристики, мкг;

$K_н$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, равный 15% отн.

12.1.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики измерений осуществляется по 3 точкам не реже одного раза в 3 месяца. График считается стабильным, если отклонение не превышает $\pm K_н$, %. Если условие (1) не выполняется, эксперимент повторяют. Если результат повторного сравнения неудовлетворительный, то выясняют причины, приводящие к получению неудовлетворительных результатов контроля, и устраняют их. В случае невозможности устранения причин, приводящих к превышению норматива, градуировочную характеристику строят вновь.

12.2.Оперативный контроль повторяемости

12.2.1. Контроль повторяемости параллельных определений массы диметиламина в градуировочных растворах осуществляют при каждом выполнении процедуры контроля стабильности градуировочной характеристики.

12.2.2. Оперативный контроль повторяемости проводят путем сравнения расхождения параллельных определений массы диметиламина в контрольном градуировочном растворе с пределом повторяемости по формуле:

$$m_{max} - m_{min} \leq \left| \frac{m_{max} + m_{min}}{200} \right| \cdot r$$

где: m_{max}, m_{min} – максимальный и минимальный результат параллельных определений;

r – предел повторяемости (допускаемое расхождение между результатами параллельных определений).

12.2.3. Значение предела повторяемости r представлено в таблице 2.

12.2.4. При превышении предела повторяемости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

12.3. Контроль внутрилабораторной прецизионности

12.3.1. Для контроля внутрилабораторной прецизионности используют градуировочные растворы диметиламина.

12.3.2. Готовят градуировочные растворы одинаковой концентрации и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т.е. получают два результата анализа разными исполнителями, с использованием разных наборов мерной посуды, разных партий реактивов.

12.3.3. Контроль внутрилабораторной прецизионности проводят по мере необходимости.

12.3.4. Внутрилабораторную прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если расхождение между результатами анализа градуировочных растворов, полученными в одной лаборатории (разными исполнителями, с использованием разных средств измерений, наборов мерной посуды, разных партий реактивов) не превышает предела внутрилабораторной прецизионности $R_л = R/1,2$:

$$X_{max} - X_{min} \leq \left| \frac{X_{max} - X_{min}}{200} \right| R_л,$$

где X_{max}, X_{min} – максимальный и минимальный результат анализа при контроле воспроизводимости; $(X_{max} - X_{min})$ – фактическое расхождение между результатами анализов; R –предел воспроизводимости, приведенный в таблице 2.

При удовлетворительной внутрилабораторной прецизионности приемлемы оба результата анализа, а в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение.

12.3.5. При превышении предела внутрилабораторной прецизионности $R_л$ могут быть использованы методы приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Таблица 2

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Диапазон анализируемых массовых концентраций диметиламина, мг/м^3	Предел повторяемости[3], (для 2 результатов параллельных определений), r, % отн.	Предел воспроизводимости[4], (для двух результатов анализа) R, % отн.
От 0,0005 до 0,020	14	17

[3] – предел повторяемости параллельных определений массы диметиламина в градуировочных растворах (не учитывается процедура отбора проб);

[4] – предел воспроизводмости измерения массовых концентраций диметиламина в градуировочных растворах (не учитывается процедура отбора проб).

gost.e-ecolog.ru