Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение ди-(2-гидроксиэтил)-амина (диэтаноламина) в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2323—08

Издание официальное

Москва • 2009

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Газохроматографическое определение ди-(2-гидроксиэтил)-амина (диэтаноламина) в атмосферном воздухе

Методические указания
МУК 4.1.2323–08

ББК 51.21
Г-12

Г-12 **Газохроматографическое** определение ди-(2-гидроксиэтил)-амина (диэтаноламина) в атмосферном воздухе: Методические указания. - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 12 с.

1. Разработаны: ФГУН «Нижегородский НИИ гигиены и профессиональной патологии» (Е.А. Комракова - руководитель разработки, Л.В. Мельникова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучию человека (протокол от «06» декабря 2007 г. № 3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г.Онищенко 28.12.2007.

4. Введены в действие с 25 марта 2008 г.

5. Ведены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75

Тираж 200 экз.

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20.

Тиражировано отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89.

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный Государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г.Г. Онищенко

28.12.2007

Дата введения: 25 марта 2008 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

Газохроматографическое определение ди-(2-гидроксиэтил)-амина (диэтаноламина) в атмосферном воздухе

Методические указания МУК 4.1.2323–08

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику газохроматографического количественного химического анализа воздуха на содержание диэтаноламина в диапазоне концентраций 0,04 – 0,4 мг/м^3.

$C_4H_{11}NO_2$

Молекулярная масса 105,14

Диэтаноламин – прозрачная, бесцветная или светло-желтая жидкость с характерным запахом; плотность 1,0666 (при 18 – 20^{0}С), температура кипения 270^{0}С, обладает щелочными свойствами, хорошо растворим в воде и спиртах. В воздухе находится в виде паров и аэрозоля. Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) – 0,05 мг/м^3.

2. Погрешность измерения

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

3. Метод измерений

Измерение массовой концентрации диэтаноламина основано на улавливании его поглотительным раствором, экстракции толуолом, дериватизации пентафторпропионовым ангидридом и газохроматографическом анализе с электронозахватным детектором. Определению не мешают триэтилендиамин, диметилэтаноламин, этаноламин, изоцианаты и углеводороды.

4. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1. Средства измерений

Хроматограф лабораторный газовый «Цвет-500»с электронозахватным детектором и компьютерной системой обработки хроматографической информации	
Весы аналитические, дискретность не более 0,0001 г, 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
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
Микрошприц МШ-1	ТУ 2833-104
Микрошприц МШ-10	ГОСТ 8043-74

4.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721-79
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-232-70
Колонка хроматографическая стеклянная 100х0,3 см	ГОСТ 16225-20
Поглотительные приборы с пористой пластинкой	ТУ 25-11-1081-75
Воронка делительная вместимостью 10 $см^3$	ГОСТ 25336-82
Пробирки вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 23932-79Е

Холодильник бытовой	
Груша резиновая	

4.3. Материалы

Азот особой частоты	ГОСТ
Стекловолокно	ГОСТ 10146-79
Шланг хлорвиниловый	

4.4. Реактивы

Диэтаноламин, содержание основного вещества 99.8%, ч	ТУ 6-09-2652-91
Толуол, ч.д.а.	ГОСТ 5789 – 78
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652-2000
Дигидрофосфат калия, х.ч	ГОСТ 4166-76
Гидрофосфат натрия, х.ч.	ГОСТ 4172-76
Гидроксид натрия, х.ч , насыщенный водный раствор	ГОСТ 4328-77
Натрия сульфат, безводный, ч.	ГОСТ 4166-76
Пентафторпропионовый ангидрид, (производство Швейцария, фирма Fluka)	
Натрий углекислый кислый	ГОСТ 4201-79
Насадка для хроматографической колонки 5% OV-17 на Инертоне-Супер (0,125 – 0,16 мм)	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72

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, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха.

8.1. Приготовление растворов

Исходный раствор диэтаноламина №1 (С=100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вводят 10 мг диэтаноламина, доводят до метки поглотительным раствором. Срок хранения 10 суток в холодильнике.

Исходный раствор диэтаноламина №2 (С= 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вводят 10 см^3 исходного раствора № 1 и доводят до метки поглотительным раствором. Срок хранения 3 суток в холодильнике.

Дигидрофосфат калия, 9% раствор. 9 г дигидрофосфата калия растворяют в 91 см^3 дистиллированной воды.

Гидрофосфат натрия, 12% раствор. 12 г гидрофосфата натрия растворяют в 88 см^3 дистиллированной воды.

Фосфатнокислый буферный раствор pH 7. Готовят смешением 39 см^3 раствора дигидрофосфата калия и 61 см^3 гидрофосфата натрия.

Поглотительный раствор. 6 г натрия углекислого кислого растворяют в 94 см^3 дистиллированной воды.

8.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую колонку промывают дистиллированной водой, спиртом и высушивают в токе азота. Колонку заполняют готовым сорбентом 5% OV-17 на Инертоне Супер, оставляя пустым конец, входящий в испаритель.

Колонку подсоединяют к испарителю и кондиционируют в течение 8 часов без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры (4 час. при 50-150^0 и 4 час. при 200^{0}С) и расходе газаносителя 10 см^3/мин. Подготовленную колонку охлаждают и подсоединяют к детектору.

8.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки по трем сериям растворов для градуировки. Градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей 1 в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Объем колб доводят до метки поглотительным раствором.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций диэтаноламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем исходного градуировочного раствора №2 (С=10 мкг/см^3), см^3	0	1	2	4	7	10
Концентрация градуировочного раствора, мкг/см^3	0	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0

Срок хранения растворов №№ 2 – 6 3 суток в холодильнике.

В делительную воронку вместимостью 10 см^3 вносят 1 см^3 раствора, добавляют по 1 см^3 насыщенного раствора гидроксида натрия и толуола, проводят экстракцию в течение 1 мин, отделяют водный слой и

добавляют к толуольному экстракту 10 мм^3 пентафторпропионового ангидрида, встряхивают несколько раз и оставляют на 10 мин для дериватизации. Затем добавляют 1 см^3 фосфатнокислого буферного раствора pH 7, встряхивают несколько раз и отделяют толуольный слой в пробирку вместимостью 5 см^3. Добавляют 0,4 г безводного сернокислого натрия и через 2-3 мин хроматографируют 1 мм^3 раствора не менее двух раз при следующих условиях:

Температура колонки	100^{0}C
Температура испарителя	250^{0}C
Температура детектора	270^{0}C
Расход газа-носителя	30 см^3/мин
Время удерживания деэтанолпентафторпропионамида	150 с

По полученным результатам определяют градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади хроматографического пика от концентрации раствора.

8.4. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ 17.2.3.01-86.

Воздух с объемным расходом 2 дм^3/мин аспирируют через поглотительный прибор с пористой пластинкой, содержащей 4 см^3 поглотительного раствора. Объем пропущенного воздуха 10 дм^3. Отобранные пробы снабжают сопроводительным документом по утвержденной форме и отправляют в лабораторию для анализа. Пробы могут храниться в течение 3 суток в холодильнике.

9. Выполнение измерений

Содержимое поглотительного прибора переводят в пробирку, обмывают прибор 1 см^3 поглотительного раствора и доводят смывом содержимое пробирки до 4 см^3. 1 см^3 пробы из пробирки вносят в делительную воронку и далее последовательность анализа такая же, как при определении градуировочной характеристики.

10. Обработка результатов измерений

Проводят измерения концентрации диэтаноламина в анализируемой пробе по градуировочной характеристике с использованием ком-

пьютерной системы обработки хроматографической информации, C_x (мкг/см^3).

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

$$C = \frac{C_x V_x}{V_0}, \text{ где}$$

V_x – объем общий пробы, см^3;

V_0 – объем пробы воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, дм^3.

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

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

P – атмосферное давление, мм рт.ст.;

t – температура воздуха, ^{0}C.

11. Оформление результатов анализа

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если выполняется следующее неравенство:

$$\frac{x_{max} - x_{min}}{\bar{x}} \cdot 100 \leq r,$$

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

$\bar{x}$ - среднее арифметическое результатов параллельных определений

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

Значение предела повторяемости представлено в табл. 2.

Таблица 2

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

Определяемый компонент	Диапазон анализируемых массовых концентраций компонента, мг/м^3	Предел повторяемости, (для 2 результатов параллельных определений), r,% отн	Предел воспроизводимости (для двух результатов анализа) R, % отн.
ди-(2-гидроксиэтил)-амин (диэтаноламин)	от 0,04 до 0,4	14	17

При превышении предела повторяемости, определения повторяют. При повторном превышении указанного норматива анализ прекращают до выяснения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам контроля и устранения их. Контроль воспроизводимости проводят по мере необходимости.

Результат количественного анализа «С» в мг/м^3 представляют в виде

$$C \pm \Delta \ (P=0,95)$$

12. Контроль точности в форме стабильности градуировочной характеристики

12.1. Для контроля стабильности градуировочной характеристики готовят 3 контрольных пробы с концентрацией диэтаноламина, относящейся к началу, середине и концу градуировочной характеристики. Последовательно анализируют контрольные пробы, проводят определение концентрации амина с помощью градуировочных характеристик и сравнивают результаты анализов с реальным значением концентрации диэтаноламина в пробе, рассчитанным по процедуре приготовления.

12.2. Стабильность градуировочной характеристики считают удовлетворительной, если для каждой контрольной точки выполняется следующее неравенство:

$$\left|\frac{C_0 - C_г}{C_0}\right| \times 100\% \le K_г, \text{ где}$$

$C_0 - C_г$ – расхождение между аттестованным по процедуре приготовления значением концентрации и концентрацией определенной с помощью градуировочных характеристик, мкг/см^3;

$C_г$ – концентрация амина, определенная по градуировочной характеристики;

$K_г$ - норматив контроля стабильности градуировочной характеристики.

$$K_г = 15\% \text{ отн.}$$

12.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется не реже одного раза в 3 месяца. Градуировочная характеристика считается стабильной, если отклонение не превышает $\pm K_г$. Если условие 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, градуировочной характеристики график строят вновь.

Методические указания разработаны: Е.А. Комраковой и Л.В. Мельниковой (ФГУН «Нижегородский НИИ гигиены и профессиональной патологии»).

gost.e-ecolog.ru