Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение нитрила акриловой кислоты, выделяющегося из полиакрилонитрильного волокна в воздух, методом газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.580—96

Издание официальное

Минздрав России
Москва•1997

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.20
О60

О60 **Определение** нитрила акриловой кислоты, выделяющегося из полиакрилонитрильного волокна в воздух, методом газовой хроматографии: Методические указания.—М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997.—16 с.

ISBN 5—7508—0086—5

1. Методические указания разработаны Государственным унитарным предприятием Научно-исследовательский институт синтетического волокна (Крылов А. Л., Смирнов П. В., Пантаева В. М., Попова Н. И.); Научно-исследовательским институтом гигиены и профилактических заболеваний детей, подростков и молодежи (Баранов А. А., Кайсина О. В., Хабаров В. Б., Чумичева О. А.).

2. Утверждены и введены в действие Первым заместителем Председателя Госкомсанэпиднадзора России - Заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации С. В. Семеновым 29 октября 1996 г.

3. Введены взамен Методических указаний «Выполнение измерений массовой концентрации акрилонитрила, выделяющегося в воздух из полиакрилонитрильного волокна в статических условиях. МУК 4.1.001—94» от 25 января 1994 г., утвержденных Госкомсанэпиднадзором России.

ББК 51.20

ISBN 5—7508—0086—5

©Информационно-издательский
центр Минздрава России

Содержание

1. Область применения 4
2. Сущность метода 5
3. Отбор и подготовка проб 5
4. Аппаратура, материалы, реактивы 5
5. Требования техники безопасности при проведении испытаний 6
6. Подготовка к испытанию 7
6.1. Подготовка сорбента 7
6.2. Подготовка колонок 7
6.3. Подготовка прибора 7
6.4. Градуировка хроматографа 8
6.4.1. Градуировка хроматографа по паровоздушным смесям НАК 8
6.4.1.1. Приготовление градуировочных смесей 8
6.4.1.2. Построение градуировочного графика 9
6.4.2. Градуировка хроматографа по водным растворам НАК 10
6.4.2.1. Приготовление градуировочных растворов 10
6.4.2.2. Построение градуировочного графика 10
7. Проведение испытания 10
8. Обработка результатов 13
9. Контроль погрешности испытаний 14
Приложение 1 15
Приложение 2 15

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель Председателя Госкомсанэпиднадзора России – Заместитель Главного государственного санитарного врача Российской Федерации

С. В. Семенов

29 октября 1996 года

МУК 4.1.580—96

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Определение нитрила акриловой кислоты, выделяющегося из полиакрилонитрильного волокна в воздух, методом газовой хроматографии

Методические указания

1. Область применения

Настоящие методические указания распространяются на полиакрилонитрильное волокно и устанавливают метод определения нитрила акриловой кислоты (НАК), выделяющегося из волокна в воздух.

Концентрация НАК не должна превышать $ПДК_{а.в.}$ = 0,03 мг/м^3.

Методические указания не распространяются на модакриловое волокно (нитрон М).

Методические указания предназначены для учреждений госсанэпиднадзора, других ведомств и предприятий, осуществляющих контроль качества и безопасности синтетических волокон.

Издание официальное

Настоящие методические указания не могут быть полностью или частично воспроизведены, тиражированы и распространены без разрешения Департамента госсанэпиднадзора Минздрава России.

2. Сущность метода

Метод основан на улавливании НАК, выделяющегося из волокна в моделированных условиях (кратность газообмена – 1 объем в час, температура – 37 °С), на колонке-концентраторе с последующими термодесорбцией и газохроматографическим определением с детектированием по ионизации в пламени.

Нижний предел определения НАК – 0,007 мг/м^3.

3. Отбор и подготовка проб

Из объединенной пробы, отобранной по ГОСТу 10213.0, отбирают лабораторную пробу массой не менее 50 г.

4. Аппаратура, материалы, реактивы

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором с чувствительностью по пропану $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ мг/с, снабженный обогатительным устройством, состоящим из панели переключения газов, колонки-концентратора и печи десорбции или снабженный стеклянной колонкой-концентратором, помещаемой в испаритель хроматографа.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТу 24104—88 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г или другие, с аналогичными метрологическими характеристиками.

Весы лабораторные по ГОСТу 24104—88 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 20 г.

Интегратор электронный или лупу измерительную с ценой деления 0,1 мм по ГОСТу 25706—83 и линейку измерительную с ценой деления 1 мм по ГОСТу 427—75.

Термостат биологический со специальной ампулой вместимостью около 200 см^3 с пришлифованной крышкой или установка для отдувки НАК из волокна, включающая:

- регулятор расхода газа блока подготовки газов хроматографа;
- термостат, обеспечивающий температуру (37±1) °С;
- колбу Кн-1-250(500)-29/32 по ГОСТу 25336—82,
- насадку с газоотводной трубкой с взаимозаменяемым конусом 29/32, аналогичную насадке от склянки для промывания газов СН-2 по ГОСТу 25336—82.

Колонки хроматографические стеклянные длиной 200 см и внутренним диаметром 3 мм.

Термометр лабораторный (шкала 0—50 °С) с ценой деления 1 °С по ТУ 25-2021.003-88.

Барометр-анероид М-67 по ТУ 2504—1797—75.

Шприцы медицинские вместимостью 5, 10 и 50 $см^3$ по ТУ 64—1—789—75.

Микрошприц МШ-10 вместимостью 10 $мм^3$ по ТУ 2.833.106.

Пипетка вместимостью 1 $см^3$ с одной меткой по ГОСТу 29169—91 или градуированная по ГОСТу 29227—91.

Колбы мерные вместимостью 25, 50 и 250 $см^3$ по ГОСТу 1770—74.

Колба К-1-250-29/32 по ГОСТу 25336—82.

Насадка Н1-29/32-14/23-14/23 по ГОСТу 25336—82.

Бутыли стеклянные вместимостью 10 $дм^3$ или колбы К-1-10000 60/46, П-1-10000 60/46 по ГОСТу 25336—82 с притертой пробкой с отводом диаметром 6—8 мм и длиной 30—40 мм.

Ампулы стеклянные тонкостенные с диаметром шарика 10—15 мм.

Стекловата.

Нитрил акриловой кислоты по ГОСТу 11097—86.

Полимерный сорбент для колонки-концентратора: хромосорб 101 60/80 меш или полисорб 1, 0,16—0,25 мм.

Хроматон N-AW, 0,125—0,16 мм.

Диоктиловый эфир себациновой кислоты по ТУ 6—09—2585—77.

Газ-носитель – азот технический высшего сорта или азот особой чистоты по ГОСТу 9293—74 или гелий марки А по ТУ 51—940—80.

Водород технический, марка Б, по ГОСТу 3022—80.

Сжатый воздух по ГОСТу 17433—80, класс загрязнения 0, 3, 5.

Растворители: бензол по ГОСТу 5955—75 или толуол по ГОСТу 5789—78, ацетон по ГОСТу 2603—79.

Вода дистиллированная по ГОСТу 6709—72.

5. Требования техники безопасности при проведении испытаний

Анализируемые, исходные и градуировочные паровоздушные смеси содержат НАК, обладающий местным раздражающим и общетоксическим действием. При выполнении измерений необходимо соблюдать инструкции безопасной работы с токсичными веществами, стеклянной посудой и электрооборудованием согласно основным правилам безопасной работы в химических лабораториях.

6 Подготовка к испытанию

6.1. Подготовка сорбента

Взвешивают необходимое для заполнения хроматографических колонок количество (10—15 г) твердого носителя – хроматона N-AW.

Неподвижную фазу – диоктиловый эфир себациновой кислоты взвешивают в количестве 15 % от массы твердого носителя, помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 $см^3$ и растворяют в 80—100 $см^3$ ацетона.

Затем в колбу с раствором неподвижной фазы высыпают взвешенный твердый носитель. С помощью насадки присоединяют колбу к водоструйному насосу и удаляют растворитель, непрерывно перемешивая сорбент осторожным встряхиванием. Растворитель удаляют полностью до сыпучего состояния сорбента и отсутствия запаха ацетона, нагревая колбу на водяной бане.

6.2. Подготовка колонок

Хроматографические колонки промывают хромовой смесью, водой, дистиллированной водой и сушат потоком чистого азота или воздуха.

Затем хроматографические колонки заполняют сорбентом, подготовленным по 6.2, закрывают концы колонок тампонами из стекловаты. Колонки устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя их выходы к детекторам, кондиционируют при температуре 110 °С в течение 15—20 ч в потоке газа-носителя с расходом 30 $см^3$/мин.

Колонку-концентратор промывают бензолом или толуолом, затем ацетоном и дистиллированной водой, сушат потоком сухого азота или воздуха, заполняют полимерным сорбентом (хромосорб 101 или полисорб 1) закрывают концы колонки тампонами из стекловаты. Входной конец колонки присоединяют к газовой линии обогатительного устройства, надвигают печь десорбции и кондиционируют колонку в потоке азота (30 $см^3$/мин) при температуре на 20 °С выше рабочей температуры десорбции по п. 6.4.1.2 в течение 24 ч, не присоединяя выходной конец колонки к обогатительному устройству.

6.3. Подготовка прибора

Хроматограф с обогатительным устройством готовят к работе в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

6.4. Градуировка хроматографа

Градуировку хроматографа проводят по паровоздушным смесям НАК или по водным растворам НАК.

6.4.1. Градуировка хроматографа по паровоздушным смесям НАК

6.4.1.1. Приготовление градуировочных смесей.

Приготовление градуировочных смесей производят статическим методом в бутылях вместимостью 10 дм^3. Для приготовления исходной градуировочной паровоздушной смеси в шаровидной ампуле взвешивают около 0,0200 г НАК*. Ампулу помещают в бутыль, содержащую тефлоновые пластинки для перемешивания смеси. Бутыль герметично закрывают притертой пробкой с отводом, снабженным силиконовой трубкой с заглушкой. Промежуток между концом отвода и заглушкой не должен превышать 10—15 мм. Затем, встряхивая бутыль, разбивают ампулу. Бутыль оставляют на 30 мин и тщательно перемешивают смесь с помощью тефлоновых пластинок.

Массовую концентрацию НАК (С) в миллиграммах на метр кубический рассчитывают по формуле 1:

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \text{ где} \qquad (1)$$

m – масса навески НАК, мг;

V – объем бутыли, дм^3.

Точный объем бутыли определяют по массе дистиллированной воды, заливаемой в бутыль, и плотности воды при температуре измерений.

Из исходной градуировочной смеси с массовой концентрацией НАК примерно 2000 мг/м^3 готовят рабочую градуировочную смесь, дозируя через силиконовую трубку 4 см^3 исходной смеси шприцем вместимостью 5 см^3 в другую бутыль вместимостью 10 дм^3. Таким образом получают рабочую градуировочную смесь с массовой концентрацией НАК 0,8 мг/м^3 (или 0,8 мкг/дм^3).

6.4.1.2. Построение градуировочного графика.

Градуировку проводят в диапазоне 0,004—0,03 мкг НАК в пробе (0,007—0,05 мг/м^3).

---

* Допускается однократное дозирование НАК с помощью микрошприца.

Для этого в колонку-концентратор дозируют шприцами вместимостью 5, 10 и 50 $см^3$ последовательно 5, 10, 15, 25 и 35 $см^3$ рабочей градуировочной смеси, что соответствует массе НАК в анализируемой пробе 0,004; 0,008; 0,012; 0,020 и 0,028 мкг соответственно.

После дозирования каждой пробы колонку-концентратор присоединяют к обогатительному устройству, надвигают печь десорбции с температурой 180 °С, кран переключения потока газа ставят в положение «продувка» и записывают хроматограмму в следующих условиях:

температура колонки, °С	70 ± 5
температура печи десорбции, °С:	
для хромосорба 101	180 ± 10
полисорба 1	160 ± 10
расход газов, $см^3$/мин:	
газа-носителя (азот)	30 ± 2
водорода	30 ± 2
воздуха	300 ± 20
масштаб шкалы, А	$(20—50)\cdot 10^{-12}$
время удерживания НАК, с	370 (ориентировочно)

Определяют площадь пика НАК как произведение высоты пика на его ширину на половине высоты. Высоту пика измеряют линейкой с точностью до 0,1 см, ширину – измерительной лупой с точностью до 0,01 см.

Снимают по пять хроматограмм для каждой концентрации смеси.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу НАК в микрограммах, по оси ординат площадь пика НАК в квадратных сантиметрах.

При измерении площади пика с помощью интегратора она выражена в единицах счета.

Режим работы прибора при проведении градуировки и анализа должен быть строго постоянным и одинаковым.

Допускается градуировка хроматографа с использованием диффузионно-динамической установки типа «Микрогаз».

6.4.2. Градуировка хроматографа по водным растворам НАК

6.4.2.1. Приготовление градуировочных растворов.

Стандартный раствор НАК с массовой концентрацией 1 $мг/см^3$ (или 1 $мкг/мм^3$) готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ помещают небольшое количество дистиллированной воды (10—15 $см^3$), закрывают

колбу пробкой и взвешивают. В колбу помещают оттянутым капилляром 1—2 небольшие капли (≈0,025 г) НАК, закрывают колбу пробкой и снова взвешивают. По разности взвешиваний находят массу НАК. Все взвешивания проводят с точностью до четвертого десятичного знака. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают раствор. Рассчитывают массовую концентрацию НАК в растворе в миллиграммах на сантиметр кубический (микрограммах на миллиметр кубический).

Из приготовленного стандартного раствора НАК готовят два градуировочных раствора НАК, дозируя по 1 $см^3$ стандартного раствора в мерные колбы вместимостью 250 $см^3$ (раствор А) и 50 $см^3$ (раствор Б), содержащих 15—20 $см^3$ дистиллированной воды. Растворы в колбах доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Получают градуировочные растворы с массовой концентрацией НАК 0,004 мкг/$мм^3$ (раствор А) и 0,020 мкг/$мм^3$ (раствор Б).

6.4.2.2. Построение градуировочного графика.

Градуировку проводят в диапазоне 0,004—0,03 мкг НАК в пробе.

Для этого в колонку-концентратор дозируют микрошприцем вместимостью 10 $мм^3$ последовательно 1,0; 2,0 $мм^3$ раствора А и 0,6; 1,0 и 1,4 $мм^3$ раствора Б, что соответствует массе НАК в анализируемой пробе 0,004; 0,008; 0,012; 0,020 и 0,028 мкг соответственно.

После дозирования каждой пробы через колонку-концентратор с помощью медицинского шприца вместимостью 50 $см^3$ пропускают 50 $см^3$ воздуха, после чего осуществляют термодесорбцию, хроматографирование введенной пробы, измерение площади пика НАК и построение градуировочного графика согласно п. 6.4.1.2.

7. Проведение испытания

Навеску волокна массой 2,5000 (5,0000) г из расчета 10 г на 1 $дм^3$ воздуха помещают в колбу установки для отдувки НАК (рис. 1) и закрывают колбу насадкой. Колбу погружают в термостат с температурой (37±1) °С, устанавливают расход азота из расчета 1 объем в час и продувают азотом не менее 15 ч. Затем к газоотводной трубке колбы подсоединяют колонку-концентратор и улавливают выделяющийся НАК, отбирая для испытания пробу отдувочного газа в объеме 600 $см^3$.

Схема установки для отдувки НАК из волокна в моделированных условиях

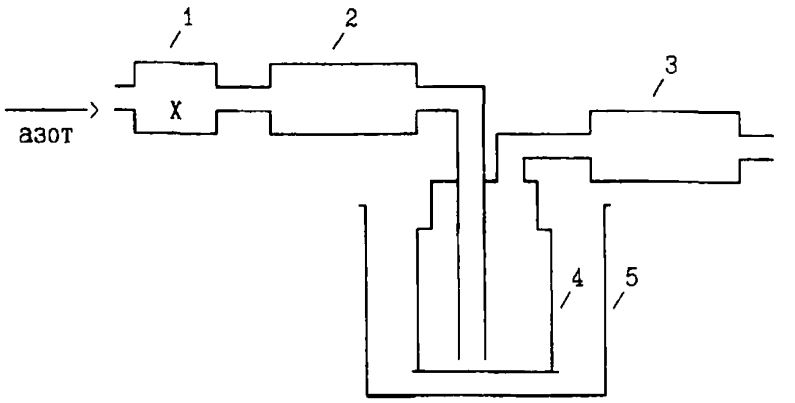

Рис. 1

1 - регулятор расхода газа блока подготовки газов хроматографа; 2 - колонка для очистки азота, аналогичная колонке-концентратору, 3 - колонка-концентратор, 4 - сосуд (колба или склянка для промывки газов) с насадкой с газоотводной трубкой с взаимозаменяемым конусом, 5 - термостат, обеспечивающий температуру (37±1) °С.

Поток отдувочного газа очищают от примесей, чтобы исключить их концентрирование на колонке-концентраторе. Для этого в линию отдувочного газа помещают аналогичную колонку-концентратор из комплекта обогатительного устройства, заполненную хромосорбом 101.

Регенерацию очистительной колонки проводят путем термодесорбции в тех же условиях, которые используются для анализа концентрированного НАК.

По окончании отбора пробы отдувочного газа колонку-концентратор присоединяют к обогатительному устройству, надвигают печь десорбции с температурой 180 °С (температура печи десорбции указана для колонки-концентратора, заполненной хромосорбом 101) и кран переключения потока газа устанавливают в положение «продувка». При использовании стеклянной колонки-концентратора после отбора пробы ее помещают для термодесорбции непосредственно в испаритель хроматографа, как показано на рис. 2.

Крепление стеклянной колонки-концентратора в испарителе хроматографа

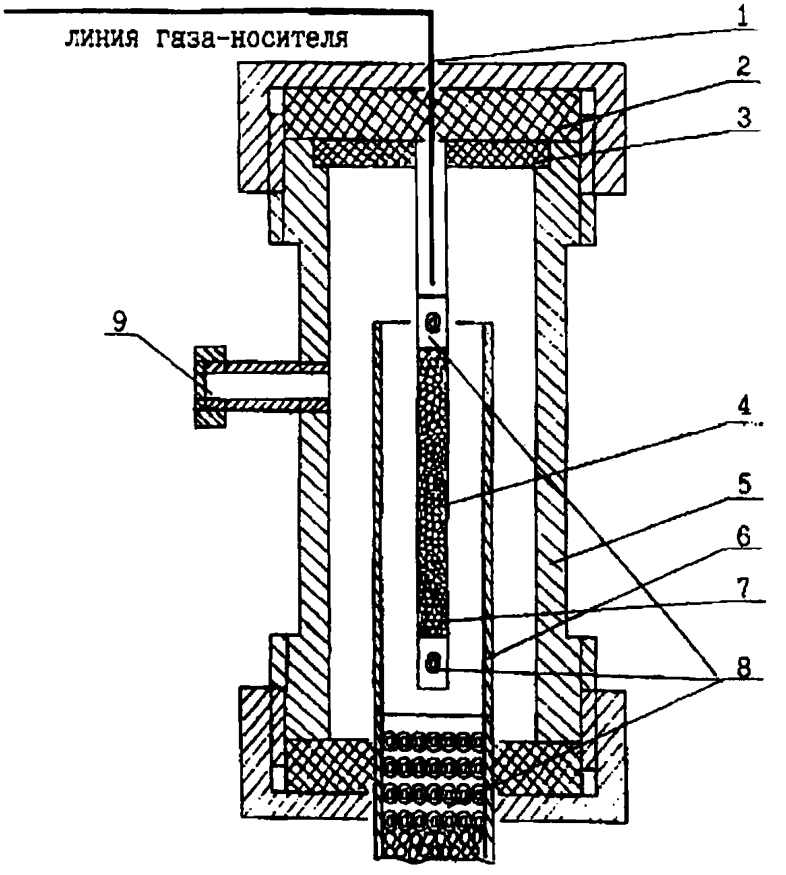

Рис. 2.

1 – игла, 2 – верхняя уплотнительная прокладка, 3 – прокладка, 4 – стеклянная колонка-концентратор, 5 – испаритель, 6 – хроматографическая колонка, 7 – полимерный сорбент в стеклянной колонке-концентраторе (высота слоя сорбента 75 мм), 8 – минеральная вата, 9 – заглушка на линии ввода газа-носителя в испаритель.

Записывают хроматограмму концентрированной пробы по п. 6.4.1.2.

Измеряют площадь пика НАК на хроматограмме. По градуировочному графику находят массу НАК в микрограммах.

Типовая хроматограмма приведена на рис. 3.

Типовая хроматограмма пробы

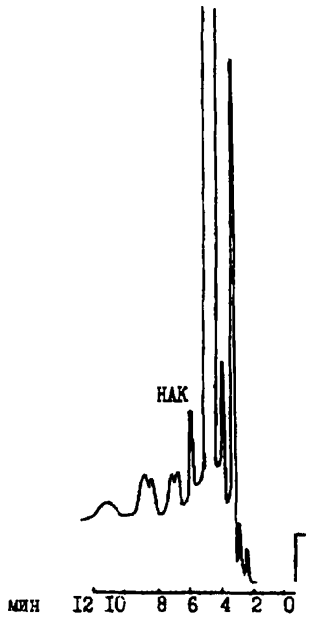

Рис. 3

8. Обработка результатов

Концентрацию НАК в воздухе (X) в миллиграммах на метр кубический вычисляют по формуле 2:

$$X = m/V, \text{ где} \qquad (2)$$

m – масса НАК, найденная по градуировочному графику, мкг;

V – объем отдувочного газа, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям в соответствии с приложением 1, $дм^3$.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между

которыми не превышает значения допускаемого расхождения, равного 0,004 мг/м^3.

Пределы допускаемого значения суммарной погрешности результата анализа ±37 % при доверительной вероятности P = 0,95.

При возникновении разногласий в результатах анализа, арбитражным является испытание с применением полимерного сорбента хромосорб 101.

9. Контроль погрешности испытаний

Для контроля погрешности испытаний снимают в условиях анализа 4—5 хроматограмм рабочей градуировочной смеси, приготовленной по п. 6.4. На каждой хроматограмме определяют площадь пика НАК и по градуировочному графику находят массу НАК в пробе, в мкг. По формуле (2) раздела 8 рассчитывают массовую концентрацию НАК в смеси и вычисляют среднее арифметическое результатов определений. Сравнивают полученное с известным значением концентрации градуировочной смеси. Расхождение не должно превышать значения предельной суммарной погрешности ±37 %.

Контроль погрешности испытаний проводят не реже одного раза в квартал и при смене хроматографической колонки.

Приложение 1

Приведение объема газа к нормальным условиям

Температура 20 °С	(293 К)
Давление	101,3 кПа (760 мм рт. ст.)

Объем газа V, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, вычисляют по формуле:

$$V = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}3}$$

V_t – объем газа при температуре t в месте отбора пробы, $дм^3$;

P – давление газа, кПа или мм рт. ст.;

t – температура газа в месте отбора пробы, °С.

Приложение 2

Определение объема удерживания НАК на колонке-концентраторе при комнатной температуре

Перед использованием колонки-концентратора определяют объем удерживания НАК при комнатной температуре.

В подготовленную по п. 6.2 колонку-концентратор дозируют с помощью шприца вместимостью 5 $см^3$ 1 $см^3$ паров НАК, отобранных над поверхностью чистого акрилонитрила. Затем колонку-концентратор присоединяют к обогатительному устройству, устанавливают кран переключения потока газа в положение «продувка» и, не надвигая печь десорбции, записывают хроматограмму по п. 6.4.1.2. Отмечают время, соответствующее началу выхода размытого пика НАК.

Объем удерживания (V_{tk}) НАК на колонке-концентраторе в сантиметрах кубических рассчитывают по формуле:

$$V_{tk} = (\tau_1 - \tau) \cdot \alpha \text{, где}$$

τ – время удерживания НАК в условиях анализа, мин;

τ_1 – время, соответствующее началу выхода НАК без термодесорбции, мин;

α – расход газа-носителя в условиях анализа, $см^3$/мин.

Полученное значение объема удерживания следует иметь в виду при отборе газовых проб, чтобы не допустить проскока НАК в процессе анализа.

Определение нитрила акриловой кислоты, выделяющегося из полиакрилонитрильного волокна в воздух, методом газовой хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.580—96

Редактор Акопова Н. Е.
Технический редактор Киселева Ю. А.

Подписано в печать 1.07.97

Формат 60x90/16. Печ. л. 1,0
Тираж 500 экз. Заказ 82

ЛР № 020877 от 20.05.94 г.
Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
Информационно-издательским центром Минздрава России
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11. Отдел реализации, тел. 198-61-01

gost.e-ecolog.ru