Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1922—4.1.1934—04

Выпуск 47

Издание официальное

Москва • 2005

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
18 августа 2004 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций амидодианилинметана (дифенилгуанидина) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

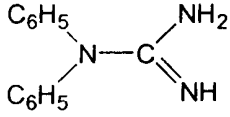
Методические указания
МУК 4.1.1923—04

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание дифенилгуанидина в диапазоне массовых концентраций от 0,05 до 0,5 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_{13}H_{13}N_3$.

2.3. Молекулярная масса 211,27.

2.4. Регистрационный номер CAS 102-06-7.

2.5. *Физико-химические свойства.* Дифенилгуанидин – твердое мелкокристаллическое вещество белого цвета, без запаха. Температура плавления не ниже 145 °С. Дифенилгуанидин слабо растворяется в воде, растворим в этиловом, метиловом, изопропиловом спиртах, ацетонитриле. Растворимость в ацетонитриле составляет 10,7 г в 100 см^3 растворителя при 20 °С.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. *Токсикологическая характеристика.* Дифенилгуанидин по степени воздействия на организм относится ко 2 классу опасности (вещество высокоопасное): вызывает жжение в глазах, покраснение век, горечь во рту, болезненность в области пищевода. Длительное поступление пыли в организм может привести к разрыхлению десен, понижению кислотности желудочного сока. Длительный контакт с кожей может вызвать дерматиты и экземы.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) дифенилгуанидина в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений массовой концентрации дифенилгуанидина с относительной погрешностью ± 15 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации дифенилгуанидина выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором. В качестве элюента используют смесь ацетонитрила и воды в объемном соотношении 20 : 80 с добавлением 1 см^3 ортофосфорной кислоты на 1 дм^3 элюента.

Измерение проводят при длине волны детектора 254 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания дифенилгуанидина в анализируемом объеме раствора – 0,05 мкг.

Нижний предел измерения массовой концентрации дифенилгуанидина в воздухе – 0,05 мг/м^3 (при отборе 270 дм^3 воздуха).

Метод специфичен в условиях производства на стадиях сушки и фасовки дифенилгуанидина.

Определению не мешают анилин, хлорциан.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

5.1.1. Жидкостный хроматограф фирмы «Hewlett Packard» серии 1050, укомплектованный:
УФ-детектором; изократическим насосом;
персональной вычислительной машиной Vectra

VL2 с дисплеем Ultra VGA 1280 с программным обеспечением HPLC Chem Station или интегратором любой марки; печатающим устройством Laser 4 Plus , устройством для введения образца с петлей, вместимостью 0,02 $см^3$

5.1.2. Колонка хроматографическая длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,0 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2 с размером частиц 5 мкм, производства фирмы «Merck», Германия	
5.1.3. Аспирационное устройство М 822	ТУ 64-1-862—82
5.1.4. Ротаметр с пределами измерения расхода воздуха от 1 до 20 $дм^3$/мин	ТУ 64-1-0801-266—80
5.1.5. Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—95
5.1.6. Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-№2	ТУ 25-2021.003—88
5.1.7. Секундомер СОС пр.20-2-000 «Агат» 4290В	ГОСТ 5072—79
5.1.8. Фильтродержатель	ТУ 95.72.05—77
5.1.9. Весы лабораторные ВЛР-200	ГОСТ 24104—01
5.1.10. Гири, набор (1—100) г F_1	ГОСТ 7328—01
5.1.11. Фильтр бумажный обеззоленный «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—86
5.1.12. Фильтр АФА ВП-10	ТУ 95-1892—89
5.1.13. Микрошприц фирмы «Hamilton» V = 0,05 $см^3$	
5.1.14. Колбы 1-50-2, 1-100-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770—74
5.1.15. Цилиндр 3-250-2, 3-500-2	ГОСТ 1770—74
5.1.16. Стакан Н-2-25 ТС	ГОСТ 25336—82
5.1.17. Пипетка 1-2-1, 2-2-5	ГОСТ 29169—91
5.1.18. Пипетка 1-1-2-2, 1-1-2-5	ГОСТ 29227—91
5.1.19. Воронка Бюхнера 2	ГОСТ 9147—80
5.1.20. Стакан В-1-400 ТС	ГОСТ 25336—82
5.1.21. Сушильный шкаф СНОЛ 3,5.3,5.3,5/3,5 ИП	ТУ 16.681.032—84
5.1.22. Электроплитка	ГОСТ 14919—83

5.2. Реактивы

5.2.1. Дифенилгуанидин технический, очищенный по п. 9.1.1 данной методики, хроматографически чистый в условиях анализа п. 9.5 данной методики, с массовой долей основного вещества не менее 99 %, определенной по методике п. 4.3 ТУ с абсолютной погрешностью ± 0,7 %	ТУ 2491-43220031-001—01

5.2.2. Ацетонитрил, чда ТУ 6-09-5437—91
5.2.3. Спирт этиловый ректификованный технический ГОСТ 18300—87
5.2.4. Вода дистиллированная ГОСТ 6709—72
5.2.5. Ортофосфорная кислота, хч ГОСТ 6552—80

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МВИ.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

6.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ должны соблюдаться меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91.

6.3. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцию по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, прошедшие обучение работе на жидкостном хроматографе.

8. Условия измерений

8.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводятся следующие работы: очистка дифенилгуанидина, приготовление растворов, подготовка жидкостного хроматографа, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Очистка дифенилгуанидина

Помещают 20,0 г технического продукта дифенилгуанидина в стакан вместимостью 400 $см^3$, растворяют в 200 $см^3$ этилового спирта, нагревают до кипения на электроплитке и фильтруют через предварительно

но подогретую в сушильном шкафу воронку Бюхнера с бумажным фильтром «синяя лента», фильтрат охлаждают до температуры 20 °С.

Выпавший осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», тщательно отжимают и высушивают до постоянной массы (в четвертом десятичном разряде) в сушильном шкафу при температуре $t = 100 \pm 2$ °С.

9.1.2. Приготовление исходного стандартного раствора дифенилгуанидина с массовой концентрацией 0,25 мг/см³

Навеску стандартного образца дифенилгуанидина по п. 5.2.1 массой 0.0250 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в 5 см³ ацетонитрила, затем доводят объем раствора до метки водно-ацетонитрильной смесью, приготовленной по п. 9.1.4.

Раствор устойчив в течение рабочего дня.

9.1.3. Приготовление элюента

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ помещают 200 см³ ацетонитрила, 1 см³ ортофосфорной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Элюент готовят непосредственно перед проведением анализа. Приготовленный раствор хранится в течение рабочего дня.

9.1.4. Приготовление водно-ацетонитрильной смеси

В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ помещают 200 см³ ацетонитрила и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор хранится в течение недели.

9.2. Подготовка прибора

Включение прибора и вывод его на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

9.3. Подготовка хроматографической колонки к работе

Аналитическую колонку устанавливают в ячейку термостата хроматографа и пропускают через нее элюент со скоростью 1 см³/мин в течение 1 часа в условиях рабочего режима.

9.4. Условия хроматографирования градуировочных растворов и анализируемых проб

Объемный расход элюента	1 см³/мин
Объем вводимой пробы	0,02 см³
Температура термостата	30 °С
Длина волны детектора	254 нм
Время удерживания	8 ± 0,2 мин

9.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (относительные единицы) от содержания дифенилгуанидина, устанавливают по пяти сериям растворов. Каждую серию, состоящую из шести градуировочных растворов и «холостого», готовят в мерных колбах вместимостью 50 $см^3$. Для этого в соответствии с табл. 1, в каждую колбу вносят соответствующий объем исходного стандартного раствора дифенилгуанидина, приготовленного по п. 9.1.2, доводят объемы растворов до меток водно-ацетонитрильной смесью, приготовленной по п. 9.1.4.

Градуировочные растворы устойчивы в течение рабочего дня.

Каждый из полученных растворов вводят с помощью микрошприца в инжектор хроматографа и хроматографируют в условиях, указанных в п. 9.5.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении дифенилгуанидина

№ градуировочного раствора	Стандартный раствор дифенилгуанидина (C = 0,25 $мг/см^3$), $см^3$	Водно-ацетонитрильная смесь, $см^3$	Концентрация дифенилгуанидина, $мг/см^3$	Содержание дифенилгуанидина в хроматографируемом объеме, мкг
1	0	50,0	0	0
2	0,25	49,75	0,00125	0,025
3	0,5	49,5	0,0025	0,05
4	1,0	49,0	0,005	0,1
5	1,5	48,5	0,0075	0,15
6	2,0	48,0	0,01	0,2
7	2,5	47,5	0,0125	0,25

По полученным данным строят градуировочный график зависимости площади пика (относительные единицы) от содержания дифенилгуанидина в хроматографируемом объеме (мкг).

Проверку градуировочного графика проводят один раз в месяц или в случае изменения условий анализа.

9.6. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 20 $дм^3$/мин аспирируют через фильтр АФА ВП-10, помещенный в фильтродержатель.

Для измерения 1/2 ПДК дифенилгуанидина необходимо отобрать 270 $дм^3$ воздуха. Отобранные пробы хранятся в закрытых стаканчиках в течение суток.

10. Выполнение измерения

Аэрозольный фильтр помещают в стакан, с помощью пипетки приливают 2 $см^3$ ацетонитрила и растворяют сорбированный на фильтре дифенилгуанидин. Затем с помощью пипетки приливают 8 $см^3$ дистиллированной воды и тщательно перемешивают.

Степень десорбции дифенилгуанидина с фильтра составляет 94 % (определена экспериментально).

Полученный раствор с помощью микрошприца вводят в инжектор хроматографа и хроматографируют в условиях, указанных в п. 9.4, не менее 3 раз.

По полученным протоколам определяют среднее арифметическое значение площадей пиков дифенилгуанидина. По калибровочному графику находят содержание дифенилгуанидина в анализируемом растворе (мкг).

11. Вычисление результатов измерения

Массовую концентрацию дифенилгуанидина в воздухе рабочей зоны (C, $мг/м^3$) вычисляют по формуле

$$C = \frac{a \cdot в}{б \cdot V \cdot 0{,}94}, \text{ где}$$

a – содержание дифенилгуанидина, найденное по градуировочному графику, мкг;

$в$ – общий объем анализируемого раствора, $см^3$;

0,94 – степень извлечения дифенилгуанидина с фильтра, получена экспериментально;

$б$ – объем пробы, взятой для анализа, $см^3$;

V – объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к нормальным условиям, $дм^3$ (прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$C \pm \Delta$ $мг/м^3$ при $P = 0{,}95$, где $\pm \Delta$ – характеристика абсолютной погрешности.

Значение $\Delta = \pm 0{,}15 \cdot C$ $мг/м^3$ при $P = 0{,}95$.

13. Контроль погрешности МВИ

Таблица 2

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых концентраций дифенилгуанидина, $мг/м^3$	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, $\pm \delta$, %	норматив оперативного контроля точности, K, % ($P = 0{,}90$, $m = 3$)	норматив оперативного контроля воспроизводимости, $Д$, % ($P = 0{,}95$, $m = 2$)
от 0,05 до 0,5	15	13	8

13.1. Внутренний оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для оперативного контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Отбор проб воздуха осуществляют одновременно на два фильтра с использованием двух каналов аспиратора.

Отобранные пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа двумя аналитиками, используют разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов.

Контроль воспроизводимости проводят путем сравнивания результата контрольной процедуры $D_к$ с нормативом контроля воспроизводимости $D_н$.

Рассчитывают результат контрольной процедуры $D_к$, равный расхождению двух результатов измерений концентраций

$$D_к = |C_1 - C_2| \le D_н, \text{ где}$$

C_1, C_2 – результаты измерения двух проб воздуха, отобранных одновременно на два фильтра на двух каналах аспиратора;

$D_н = 0{,}07 \cdot C$ – норматив контроля воспроизводимости;

C – среднее арифметическое результатов двух измерений.

Если выполняется условие $D_к \le D_н$, то воспроизводимость измерения считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности устраняют их.

13.2. Оперативный контроль погрешности МВИ с помощью аттестованных растворов

13.2.1. Приготовление аттестованных растворов дифенилгуанидина

Навеску стандартного образца дифенилгуанидина по п. 5.2.1 массой 0,0250 г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют с помощью ультразвуковой установки в 5 см^3 ацетонитрила, затем доводят объем раствора до метки водно-ацетонитрильной смесью, приготовленной по п. 9.1.4, получают исходный раствор с массовой концентрацией 0,25 мг/см^3.

В три мерные колбы вместимостью по 50 см^3 помещают с помощью пипетки 0,4; 1,2; 2,0 см^3 исходного раствора и доводят до метки водно-ацетонитрильной смесью, приготовленной по п. 9.1.4. Получают растворы с массовыми концентрациями дифенилгуанидина 0,002 мг/см^3 (раствор 1), 0,006 мг/см^3 (раствор 2), 0,01 мг/см^3 (раствор 3).

Значения относительной погрешности приготовления массовой концентрации дифенилгуанидина в аттестованном растворе № 1 не пре-

выпает ± 5,8 %, в растворе № 2 – ± 3,3 %, в растворе № 3 – ± 3,0 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

13.2.2. Измерение массовой концентрации дифенилгуанидина в аттестованных растворах

Каждый из полученных по п. 13.2.1 растворов вводят с помощью микрошприца в инжектор хроматографа и хроматографируют в условиях п. 9.4.

Массу дифенилгуанидина в анализируемом объеме раствора а, мкг определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

Массовую концентрацию дифенилгуанидина C, мг/см^3, в анализируемом растворе рассчитывают по формуле

$$C = \frac{a}{б \cdot 1000}$$

13.2.3. Обработка результатов контроля погрешности МВИ

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов двух измерений дифенилгуанидина в аттестованном растворе:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2}, \text{ где}$$

C_1, C_2 – результаты измерений дифенилгуанидина в аттестованном растворе.

Точность измерения считается удовлетворительной, если полученное значение удовлетворяет условию:

$$|C_0 - C| \le K, \text{ где}$$

C – результат контрольного измерения концентрации в аттестованном растворе;

$K = 0,13 \cdot C$ – норматив контроля точности;

C_0 – аттестованное значение массовой концентрации в аттестованной смеси.

Если точность контрольных измерений признана неудовлетворительной, эксперимент повторяют с использованием других проб. При несоответствии полученных результатов норматива контроля точности выясняют причины и устраняют их.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из трех проб требуется 2 ч.

Методические указания разработаны: НИЦ «Экос» ЗАО «Алгама», г. Москва (Рыжов В. С.); Аналитическая лаборатория НИЦ ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск (Ибрагимова З. А., Екатеринина Л. А.).

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °С и давление 101,33 кПа) проводят по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t (273 + 20) \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}33}, \text{ где}$$

V_t – объем воздуха, отобранного для анализа, дм^3;

P – барометрическое давление, кПа (101,33 кПа = 760 мм рт. ст.);

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

Для удобства расчета V_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов (прилож. 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 2

Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям

	Давление *P*, кПа/мм рт. ст.									
t °C	97,33/730	97,86/734	98,4/738	98,93/742	99,46/746	100/750	100,53/754	101,06/758	101,33/760	101,86/764
–30	1,1582	1,1646	1,1709	1,1772	1,1836	1,1899	1,1963	1,2026	1,2058	1,2122
–26	1,1393	1,1456	1,1519	1,1581	1,1644	1,1705	1,1768	1,1831	1,1862	1,1925
–22	1,1212	1,1274	1,1336	1,1396	1,1458	1,1519	1,1581	1,1643	1,1673	1,1735
–18	1,1036	1,1097	1,1158	1,1218	1,1278	1,1338	1,1399	1,1460	1,1490	1,1551
–14	1,0866	1,0926	1,0986	1,1045	1,1105	1,1164	1,1224	1,1284	1,1313	1,1373
–10	1,0701	1,0760	1,0819	1,0877	1,0986	1,0994	1,1053	1,1112	1,1141	1,1200
–6	1,0540	1,0599	1,0657	1,0714	1,0772	1,0829	1,0887	1,0945	1,0974	1,1032
–2	1,0385	1,0442	1,0499	1,0556	1,0613	1,0669	1,0726	1,0784	1,0812	1,0869
0	1,0309	1,0366	1,0423	1,0477	1,0535	1,0591	1,0648	1,0705	1,0733	1,0789
+2	1,0234	1,0291	1,0347	1,0402	1,0459	1,0514	1,0571	1,0627	1,0655	1,0712
+6	1,0087	1,0143	1,0198	1,0253	1,0309	1,0363	1,0419	1,0475	1,0502	1,0557
+10	0,9944	0,9999	0,0054	1,0108	1,0162	1,0216	1,0272	1,0326	1,0353	1,0407
+14	0,9806	0,9860	0,9914	0,9967	1,0027	1,0074	1,0128	1,0183	1,0209	1,0263
+18	0,9671	0,9725	0,9778	0,9830	0,9884	0,9936	0,9989	1,0043	1,0069	1,0122
+20	0,9605	0,9658	0,9711	0,9783	0,9816	0,9868	0,9921	0,9974	1,0000	1,0053
+22	0,9539	0,9592	0,9645	0,9696	0,9749	0,9800	0,9853	0,9906	0,9932	0,9985
+24	0,9475	0,9527	0,9579	0,9631	0,9683	0,9735	0,9787	0,9839	0,9865	0,9917
+26	0,9412	0,9464	0,9516	0,9566	0,9618	0,9669	0,9721	0,9773	0,9799	0,9851
+28	0,9349	0,9401	0,9453	0,9503	0,9555	0,9605	0,9657	0,9708	0,9734	0,9785
+30	0,9288	0,9339	0,9391	0,9440	0,9432	0,9542	0,9594	0,9645	0,9670	0,9723
+34	0,9167	0,9218	0,9268	0,9318	0,9368	0,9418	0,9468	0,9519	0,9544	0,9595
	0,9049	0,9099	0,9149	0,9199	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471

gost.e-ecolog.ru