МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32534— 2013

ДИФЕНИЛОЛПРОПАН

Определение содержания в воздушной среде

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным бюджетным учреждением здравоохранения «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (ФБУЗ «Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ» Роспотребнадзора), Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП«ВНИЦСМВ»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44, приложение № 24)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 822-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32534—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 августа 2014 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Апрель 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2014, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ДИФЕНИЛОЛПРОПАН

Определение содержания в воздушной среде

Diphenylol propane. Determination in air

Дата введения — 2014—08—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает процедуру определения содержания дифенилолпропана (ДФП) в воздушной среде в диапазоне от 25 нг/м^3 до 25 мкг/м^3 методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с электрохимическим детектором.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 1770 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2222 Метанол технический. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10678 Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия

ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru о указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Характеристики погрешности измерений

Относительная расширенная неопределенность измерений (при коэффициенте охвата k = 2) $U_{отн}$ = 15 %.

Примечание — Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности ±15 % при доверительной вероятности P = 0,95.

Издание официальное

4 Описание метода

4.1 Для определения содержания ДФП воздух пропускают через стекловолоконный фильтр, с которого ДФП затем десорбируют метанолом и количественно анализируют методом ВЭЖХ с электрохимическим детектором.

4.2 Измерение массовой концентрации проводят методом внешнего стандарта: определяют площади пиков ДФП на калибровочных и экспериментальных хроматограммах. Расчет количества ДФП осуществляют исходя из площадей этих пиков и массы внешнего стандарта. Расчет проводят из предположения о количественном извлечении и постоянной степени извлечения ДФП из воздуха на фильтр, что было подтверждено предварительными исследованиями.

4.3 Для градуировки прибора и расчета калибровочной зависимости готовят серию из пяти градуировочных растворов ДФП в метаноле, соответствующих указанному диапазону концентраций, и анализируют их. Вычисляют фактор калибровки исходя из количеств ДФП и площадей соответствующих хроматографических пиков.

4.4 Метод высокочувствителен. Определению могут мешать иные электроактивные соединения в высоких концентрациях, например фенолы.

5 Средства измерений, реактивы и материалы

5.1 Средства измерений

Хроматограф жидкостный (например, Pye Unicam 100A с системой ввода пробы Rheodyne 7125 с 20-мкл петлей, градиентной системой Pye Unicam LC-XP и системой записи данных измерений) с электрохимическим детектором (например, электрохимический Metrohm 656 со стеклоуглеродным электродом и потенциостатом Metrohm 641, работающий при 1,2 В относительно Ag/AgCl).

Колонка хроматографическая длиной 150 мм и диаметром 4,6 мм (например, Spherisorb ODS-2, 150x4,6 мм, зернением 5 мкм, Phase Sep., UK.).

Весы лабораторные высокого класса точности*.

Шприцы аналитические для жидкостной хроматографии вместимостью 20 и 100 мкл.

Пипетки с одной отметкой (Мора) вместимостью 2 мл по ГОСТ 29169 с погрешностью ±0,02 мл.

Пипетки градуированные вместимостью 5 мл по ГОСТ 29227 с погрешностью ± 0,03 мл.

Цилиндры мерные 2—10 и 2—500 по ГОСТ 1770 с погрешностью ±0,1, ±5,0 мл соответственно.

Колбы мерные вместимостью 50 и 500 мл по ГОСТ 1770 с погрешностью ±0,12 и ±0,5 мл соответственно, снабженные пробками.

Примечание — Допускается применение других типов средств измерений с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

5.2 Реактивы и материалы

ДФП, чистота не менее 98 % (например, фирмы Fluka, Buchs, Switzerland).

Вода дистиллированная, деионизованная по ГОСТ 6709.

Метанол по ГОСТ 2222.

Нитрат калия чистотой не менее 99 % (например, х. ч.).

Ортофосфорная кислота 85 % по ГОСТ 10678.

Примечание — Допускается применение реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, с квалификацией чистоты не ниже указанной.

5.3 Вспомогательные устройства

Воздушный насос производительностью 2—3 л/мин (например, SKC Model 224-17).

Фильтры стекловолоконные диаметром 13 мм (например, Millipore, Type AE) и закрытый держатель для фильтра (например, Millipore), подсоединяемый к насосу.

pH-метр лабораторный электронный (например, HANNA Instruments pH-210), откалиброванный в соответствии с инструкцией по эксплуатации pH-метра.

Склянки из темного стекла с притертой пробкой вместимостью не менее 1 л.

---

* В Российской Федерации — по ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

Стеклянная емкость (стаканчик) вместимостью не менее 2 мл и диаметром горлышка не менее 1 см, с возможностью плотного закрытия крышкой или металлической фольгой, для проведения экстракции ДФП с фильтра.

Пинцет из нержавеющей стали.

Ультразвуковая ванна (например, ГРАД 13-35), возможность нагрева не требуется.

Примечание — Допускается применение аналогичного вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не ниже указанных.

6 Требования безопасности

6.1 Используемые в работе реактивы относятся к веществам 1-го и 2-го класса опасности. При работе с ними необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

6.2 Эксплуатация жидкостного хроматографа и проведение соответствующих измерений требуют соблюдения правил электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019 и инструкцией по эксплуатации прибора.

7 Требования к квалификации персонала

7.1 К приготовлению градуировочных растворов допускаются лица, имеющие квалификацию химика, инженера- или техника-химика и опыт работы в химической лаборатории.

7.2 К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию не ниже инженера-химика или химика, прошедшие соответствующие курсы обучения и стажировку в лабораториях, аккредитованных на выполнение анализов с применением данной методики.

7.3 Весь персонал должен пройти проверку знаний по технике безопасности, в том числе при работе в химической лаборатории, включая общие правила работы с едкими и токсичными веществами, правила пожарной безопасности и промышленной санитарии.

8 Условия выполнения измерений

При приготовлении растворов, подготовке проб и выполнении измерений соблюдают следующие условия: температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С; атмосферное давление 84,0—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.); относительная влажность воздуха при 25 °С ниже 85 %; напряжение в сети питания переменного тока (220 ± 22) В.

Другие условия измерений должны соответствовать инструкции по эксплуатации прибора.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Подготовка посуды

Использованную стеклянную посуду перед дальнейшим употреблением ополаскивают применявшимся растворителем и тщательно моют горячей водой с содой, ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой.

9.2 Приготовление растворов

Приготовление растворов проводят в вытяжном шкафу при температуре окружающего воздуха 18 °С—22 °С.

9.2.1 Градуировочные растворы дифенилолпропана

На аналитических весах взвешивают малое количество (~ 5 мг) ДФП. Навеску помещают в мерную колбу на 500 мл, добавляют 100—200 мл метанола и встряхивают для растворения ДФП. Затем раствор доводят до метки метанолом и перемешивают встряхиванием. Рассчитывают концентрацию ДФП в растворе:

$$C_0 = \frac{m_0[\text{мкг}]}{500[\text{мл}]}. \quad (1)$$

Разбавлением метанолом готовят пять градуировочных растворов ДФП. Для получения чувствительности определения в воздухе на уровне 25 нг/м^3 при объеме пробы воздуха 60 л и объеме метанола для десорбции 2 мл требуется приготовить градуировочные растворы начиная от 0,75 нг/мл ДФП и выше. Для этого в мерную колбу на 500 мл, содержащую небольшое количество метанола, с помощью шприца объемом 100 мкл (либо градуированной пипетки) переносят рассчитанное количество исходного раствора ДФП, доводят до метки метанолом и перемешивают встряхиванием. Пример расчета объемов при приготовлении градуировочных растворов приведен в таблице 1 (концентрация C_0 подставляется в мкг/мл).

Таблица 1 — Пример характеристик градуировочных растворов ДФП

№ раствора	Объем исходного раствора ДФП, мкл	Конечный объем раствора, мл	Конечная концентрация ДФП, нг/мл	Определяемая концентрация ДФП в воздухе, нг/м^3
1	$\frac{350}{C_0}$	500	0,7	23,3
2	$\frac{1000}{C_0}$	500	2	66,7
3	$\frac{2500}{C_0}$	500	5	166,7
4	$\frac{5000}{C_0}$	500	10	333,3
5	$2{,}5 \cdot \frac{10^4}{C_0}$	500	50	1667

Приготовленные растворы можно хранить при 4 °С в темноте.

9.2.2 Раствор с известной концентрацией дифенилолпропана

Аналогично 9.2.1 из раствора с концентрацией ДФП C_0 готовят растворы ДФП в метаноле концентрацией, в 100—500 раз превышающей концентрацию первого градуировочного раствора (например, 70—350 нг/мл для первого раствора концентрацией 0,7 нг/мл). Записывают концентрацию полученных растворов $C_{доб}$. Приготовленные растворы сохраняют при 4 °С в темноте.

9.2.3 Подвижная фаза для хроматографического определения

Взвешивают 1—2 г нитрата калия, записывают массу в граммах (m_{KNO_3}) и помещают навеску в стеклянную склянку. К навеске прибавляют V_w = 197,8 · m_{KNO_3} воды (в мл), 296,7 · m_{KNO_3} метанола (в мл) и перемешивают в течение 2 мин. Затем к раствору небольшими порциями (~ 10 мкл) прибавляют ортофосфорную кислоту, тщательно перемешивая раствор после каждого добавления и отбирая аликвоту для измерения pH с помощью электронного pH-метра до тех пор, пока значение pH смеси не составит 2,9 ± 0,1. В начале использования новой порции приготовленного элюента требуется построение градуировки по 9.4.

9.3 Подготовка прибора к выполнению измерений

Включают и настраивают хроматограф в соответствии с инструкцией по эксплуатации и описанием, прилагаемыми к прибору. Устанавливают рабочие параметры, необходимые для проведения измерений. Рабочие параметры приборов должны быть постоянными при измерении во всем диапазоне концентраций.

9.3.1 Условия измерения для хроматографа

Температура колонки: 18 °С—25 °С (комнатная).

Объем вводимого раствора: 20 мкл.

Поток элюента: 1 мл/мин.

Состав подвижной фазы: 60:40 метанол:0,05 М водный р-р KNO_3, pH элюента доведен до 2,9 ортофосфорной кислотой.

9.4 Градуировка

Градуировку прибора осуществляют непосредственно перед измерениями концентрации в пробах в начале каждого рабочего дня. Используют подвижную фазу из той же емкости, что будет использована далее для проведения аналитических измерений и контроля качества измерений.

Производят анализ по 20 мкл пяти градуировочных растворов в случайном порядке или в порядке возрастания концентрации, определяют площади пиков на хроматограммах (A_{Ci}: A_{C1} – A_{C5}) и времена удерживания ДФП t_{Ri}.

Для каждого измерения рассчитывают фактор отклика RF_i по формуле

$$RF_i = \frac{A_{Ci}}{(C_i \cdot V)}, \quad (2)$$

где C_i — концентрация i-го калибровочного раствора, нг/мл;

V — введенный в хроматограф объем (0,02 мл).

В дальнейших расчетах используют среднеарифметическое значение $RF_{ср}$, относящееся к полному диапазону измеряемых концентраций:

$$RF_{ср} = \frac{\sum_{i=1}^{n} RF_i}{n}. \quad (3)$$

Также рассчитывают среднеарифметическое значение времени удерживания.

Затем рассчитывают среднеквадратическое (стандартное) отклонение (*СКО*) и соответствующее относительное *СКО* фактора отклика:

$$СКО = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (RF_i - RF_{ср})^2}{n-1}}. \quad (4)$$

Относительное $СКО = \frac{СКО}{RF_{ср}} \cdot 100\ \%$.

Значения относительного *СКО* не должны превышать 15 %.

10 Подготовка образцов для измерений

10.1 Пробоотбор

Пробы воздуха отбирают согласно инструкциям. Объем прокачанного через фильтр воздуха должен составлять 60 л, продолжительность сбора пробы 20—30 мин. Для большей надежности измерений возможен сбор двух независимых проб в идентичных условиях.

Для приготовления пробы с добавкой известного количества стандарта на фильтр в держателе осторожно наносят 20 мкл раствора с известной концентрацией ДФП (см. 9.2.2) и ожидают испарения метанола.

10.2 Экстракция метанолом

После окончания сбора пробы фильтр вынимают из держателя и пинцетом помещают в емкость с 2 мл метанола так, чтобы метанол полностью закрывал фильтр. Емкость закрывают, помещают в заполненную водой ультразвуковую ванну и подвергают ультразвуковому воздействию при комнатной температуре в течение 1 мин. Затем фильтр аккуратно вынимают, выжимая пинцетом. Полученный экстракт плотно закрывают крышкой и немедленно анализируют по разделу 11.

11 Выполнение измерений

Измерения проводят в тех же условиях и в той же подвижной фазе, в которых проведена градуировка прибора (9.4). Для этого 20 мкл экстракта, находящегося при комнатной температуре, вводят в жидкостный хроматограф, регистрируют полученные времена удерживания и площади всех пиков на хроматограмме.

В случае если на хроматограмме присутствуют несколько пиков веществ, за пик ДФП принимают сигнал с временем удерживания, наиболее близким к среднему времени удерживания в градуировочных стандартах по 9.4. Записывают площадь пика A_S ДФП в пробе.

Вычисляют содержание C_S ДФП в анализируемой пробе воздуха:

$$C_s\left[\frac{\text{нг}}{\text{м}^3}\right]=\frac{1000\cdot A_S\cdot V_f}{(RF_{\text{сз}}\cdot V_S\cdot V_i)}, \quad (5)$$

где V_f — конечный объем экстракта (2 мл);

V_S — объем пробы воздуха (60 л);

V_i — введенный в хроматограф объем (0,02 мл).

Если использовали два параллельных определения, то значения содержания ДФП для них усредняются.

12 Оформление результатов измерений

Результат измерения содержания ДФП представляют в следующей форме:

$$(C_S \pm 0{,}15 \cdot C_S)\ \text{нг/м}^3. \quad (6)$$

13 Контроль погрешности

13.1 Проверка чувствительности хроматографа

При подозрительных результатах измерений или резком уменьшении регистрируемых сигналов проверяют чувствительность прибора по градуировочному раствору с наименьшей массовой концентрацией в условиях измерений, указанных в 9.4. Отношение сигнал/шум для определяемого соединения должно быть не менее 10:1. Чувствительность прибора восстанавливают в соответствии с рекомендациями, изложенными в руководстве по его эксплуатации.

13.2 Контроль помех по результатам холостого опыта

Холостой опыт проводят через каждые 10—20 проб, чтобы убедиться в отсутствии загрязнений и помех, источниками которых могут быть измерительная система, реактивы и материалы.

Проба в холостом опыте представляет собой фильтр, который помещен в держатель для фильтра и выдержан время, равное используемому времени сбора пробы, но без включения насоса и прокачивания пробы воздуха. Проба должна быть проведена через все соответствующие стадии пробоподготовки и анализа.

В случае обнаружения загрязнений, проявляющихся в появлении сигнала при подходящем времени удерживания с отношением сигнал/шум, превышающим 3:1, определяют источник помех, контролируя используемые реактивы и проверяя условия подготовки проб и проведения измерений.

13.3 Подтверждение калибровки

Периодически (через каждые 10 анализов) необходимо проверять точность начальной калибровки во избежание дрейфа показателей электрохимического детектора.

Для этого проводят анализ третьего из пяти калибровочных растворов. Вычисляют для него значение фактора отклика RF_V аналогично 9.4.

Если разность D по формуле

$$D=\frac{RF_{\text{ср}}-RF_V}{RF_{\text{ср}}}\cdot 100\,\% \quad (7)$$

не превышает 15 %, анализ образцов может быть продолжен, в противном случае требуется заново провести калибровку метода.

13.4 Контроль правильности методом добавок

Контроль проводят для установления возможности выполнения в данной лаборатории измерений с приемлемой точностью и достоверностью. Контроль необходимо проводить через каждые 10—20 анализов природных образцов либо не реже одного раза в месяц.

Для контроля на фильтр в держателе шприцом осторожно наносят 20 мкл раствора с известной концентрацией ДФП (см. 9.2.2) и ожидают испарения метанола. Процедуру повторяют для четырех фильтров, затем независимо измеряют содержание ДФП (мкг) для каждого фильтра по 10.2 и разделу 11 и для каждой пробы получают результаты измерений m_s.

Для каждой пробы вычисляют степень извлечения R ДФП:

$$R = \frac{m_s}{m_n} \cdot 100\ \%, \tag{8}$$

где m_n — теоретически вычисленное содержание ДФП в пробе, мкг.

Вычисляют среднее значение степени извлечения $R_{ср}$ и относительное стандартное отклонение степени извлечения (по формулам в 9.4). Значение $R_{ср}$ должно находиться в пределах 70 %—110 %, относительное стандартное отклонение степени извлечения не должно превышать 30 % (при доверительном интервале 0,95). Если данные условия не удовлетворяются, необходимо проинспектировать рабочий процесс, устранить выявленные ошибки и повторить контроль методом добавок.

УДК 661.7:006.86:547.626 МКС 71.100.01

Ключевые слова: дифенилолпропан, воздушная среда, высокоэффективная жидкостная хроматография, электрохимический детектор

Редактор *Г.Н. Симонова*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Сдано в набор 05.04.2019. Подписано в печать 24.06.2019. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,12.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru