4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение диметилформамида (ДМФА) в воздухе

Методические указания
МУК 4.1.1870—04

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
Г12

Г12 **Газохроматографическое** определение диметилформамида (ДМФА) в воздухе: Методические указания.—М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—11 с.

ISBN 5—7508—0500—X

1. Методические указания разработаны Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии – к. б. н. Е. А. Комраковой, к. б. н. Л. В. Мельниковой и И. А. Лобачевой.

2. Утверждены Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 4 марта 2004 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0500—X

© Минздрав России, 2004
© Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004

Содержание

Область применения ... 4
1. Погрешность измерения ... 4
2. Метод измерений ... 4
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы ... 5
3.1. Средства измерений ... 5
3.2. Вспомогательные устройства ... 5
3.3. Материалы ... 6
3.4. Реактивы ... 6
4. Требования безопасности ... 6
5. Требования к квалификации оператора ... 6
6. Условия измерений ... 7
7. Подготовка к выполнению измерений ... 7
7.1. Приготовление растворов ... 7
7.2. Подготовка измерительной аппаратуры ... 7
7.3. Подготовка сорбционных трубок ... 8
7.4. Установление градуировочной характеристики ... 8
7.5. Отбор проб ... 9
8. Выполнение измерений ... 9
9. Вычисление результатов измерений ... 9
10. Оформление результатов анализа ... 10
11. Контроль погрешности измерений ... 10

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
4 марта 2004 г.
Дата введения: 1 июля 2004 г.

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое определение диметилформамида (ДМФА) в воздухе

Методические указания МУК 4.1.1870—04

Область применения

Настоящие методические указания устанавливают газохроматографическую методику анализа атмосферного воздуха на содержание диметилформамида в диапазоне концентраций 0,01—0,3 мг/м^3.

$(CH_3)_2NCHO$ Мол. масса 73,1

Диметилформамид – жидкость со специфическим запахом аминов, хорошо растворим в воде и органических растворителях, плотность 0,95 (при 0 °С), температура кипения 153 °С.

Относится ко 2 классу опасности.

Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе $ПДК_{м.р.}$ = 0,03 мг/м^3.

1. Погрешность измерения

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 24 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение концентрации диметилформамида в воздухе основано на улавливании его на твердый сорбент, с последующей экстракцией растворителем и газохроматографическим анализом с использованием азотно-фосфорного детектора.

Нижний предел измерения составляет 0,0001 мкг в анализируемом объеме.

Нижний предел измерения в воздухе составляет 0,01 мг/м^3 при отборе 10 дм^3 воздуха.

Определению не мешают: углеводороды, спирты, кетоны, альдегиды, амины, хлорсодержащие соединения, N-нитрозодиметиламин.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф лабораторный газовый «Цвет 500» с азотно-фосфорным детектором	
Система обработки хроматографической информации «Полихром» ТОО «Инфохром», г. Москва	ТУ 25-7473.0009—94
Весы аналитические	ГОСТ 24104—01
Гири	ГОСТ 7328—01
Секундомер, 3-го класса	ГОСТ 5272—79Е
Колбы мерные, вместимостью 25 и 100 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки вместимостью 1 и 25 см^3	ГОСТ 29227—91
Шприц МШ-10М	ГОСТ 8043—75
Барометр анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Электроаспиратор ПУ-4Э	ТУ 6—95

3.2. Вспомогательные устройства

Дистиллятор	ТУ 61-1-721—79
Насос водоструйный вакуумный	ГОСТ 10696—75
Редуктор водородный	ТУ 26-05-463—76
Редуктор кислородный	ТУ 26-05-232—70
Сорбционные стеклянные трубки длиной 80—100 мм, внутренним диаметром 5—7 мм с зауженным с одного конца отверстием (2—3 мм)	
Колонка хроматографическая стеклянная 200 × 0,3 см	ГОСТ 16225—00
Пробирки, вместимостью 5 см^3	ТУ 42-2-2442—73
Чашка фарфоровая выпарительная, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 9147—73
Баня водяная	
Шкаф сушильный	ГОСТ 7365—55

3.3. Материалы

Азот технический	ГОСТ 9293—74
Водород технический марки А	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Стекловата или стекловолокно	
Шланг хлорвиниловый или резиновый, диаметром 5 мм	

3.4. Реактивы

Полисорб-1, зернением 0,25—0,50 мм	ТУ 10П-392—69
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Калия гидроксид, чда	ГОСТ 24363—80
Гексаметилдисилазан, ч	ТУ 609-11-647—75
Диметилформамид, ч (99,5 %)	ГОСТ 20289—74
Толуол, чда	ГОСТ 5789—78
Ацетон, чда	ГОСТ 2603—79
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652—00
Насадка для хроматографической колонки: 15 % Carbowax 20M + 5 % KOH на хроматоне N-AW-HMDS (0,250—0,315 мм)	
Хлороформ, чда	ТУ 2631-020-12910-58—96

Примечание. Допускается применение лабораторной посуды, приборов и реактивов других типов и марок по метрологическим и техническим характеристикам, не хуже указанных.

4. Требования безопасности

4.1. При работе с химическими реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсическими, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88 и ГОСТ 12.1.007—76.

4.2. 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.

5. Требования к квалификации оператора

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

6. Условия измерений

6.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях согласно ГОСТ 15150—69 при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 630—800 мм рт. ст. и влажности воздуха не более 80 %.

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

7. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовка измерительной аппаратуры, подготовка сорбционных трубок, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор ДМФА для градуировки № 1 (С = 500 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 25 см^3 вносят 12,5 мг ДМФА и доводят до метки этиловым спиртом. Срок хранения – 30 суток при температуре окружающей среды.

Исходный раствор ДМФА для градуировки № 2 (С = 50 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 10 см^3 исходного раствора № 1 и доводят до метки этиловым спиртом. Срок хранения – 30 суток при температуре окружающей среды.

Рабочий раствор ДМФА для градуировки (С = 10 мкг/см^3). Готовят в мерной колбе вместимостью 100 см^3, для чего в колбу вводят 20 см^3 исходного раствора № 2 и доводят до метки этиловым спиртом. Срок хранения – 30 суток при температуре окружающей среды.

Раствор гексаметилдисилазана. В 30 см^3 толуола растворяют 5 см^3 гексаметилдисилазана.

Раствор гидроксида калия. Растворяют 0,1 г гидроксида калия в 60 см^3 этилового спирта.

Раствор Carbowax 20M. В 60 см^3 хлороформа растворяют 0,3 г Carbowax 20 М.

7.2. Подготовка измерительной аппаратуры

Подготовка хроматографической колонки. Стеклянную колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, толуолом и заполняют раствором гексаметилдисилазана. Этим же раствором обрабатывают стекловату, используемую для закрепления насадки в колонке. Через

5—6 ч раствор сливают, колонку высушивают в токе воздуха, а стекловату – в сушильном шкафу при 100—110 °С.

В фарфоровую чашку высыпают 2 г хроматона и заливают 60 $см^3$ раствора гидроксида калия. Испаряют этиловый спирт, нагревая насадку на водяной бане до сыпучего состояния. Затем насадку заливают 60 $см^3$ раствора Carbowax 20M, испаряют хлороформ так же, как и этиловый спирт, и окончательно высушивают насадку при 100—110 °С. Силанизированную колонку заполняют подготовленным сорбентом, оставляя пустым конец колонки, входящий в испаритель. Колонку кондиционируют в течение 7 ч без подсоединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150 °С. Подготовленную колонку охлаждают и подсоединяют к детектору.

Установление рабочего режима хроматографа:

температура колонки	80 °С;
температура испарителя	180 °С;
температура детектора	390 °С;
скорость потока газа-носителя (азот)	20 $см^3$/мин;
скорость потока водорода	15 $см^3$/мин;
скорость потока воздуха	150 $см^3$/мин;
ориентировочное время удерживания ДМФА	390 с.

7.3. Подготовка сорбционных трубок

Полисорб помещают в фарфоровую чашку, заливают этиловым спиртом на 4 ч, затем спирт сливают, а полисорб высушивают при комнатной температуре до сыпучего состояния.

Сорбционные трубки заполняют обработанным полисорбом по 0,3 г, помещая его со стороны зауженного конца. Фиксируют сорбент с обоих концов стекловолокном. Концы трубок закрывают пробками, изготовленными из полихлорвинилового или резинового шланга со стеклянными заглушками, и хранят их в закрытой емкости не более 1 месяца.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки по градуировочным растворам ДМФА. Она выражает зависимость площади пика (мВ ·с) от количества определяемого вещества (мкг). Для этого готовят 5 серий растворов, каждая из которых состоит из 5 растворов с концентрациями 0,1—3,0 мкг/$см^3$.

Градуировочные растворы готовят в соответствии с таблицей в мерных колбах вместимостью 100 $см^3$. Объем колб доводят до метки этиловым спиртом.

Срок хранения растворов – 15 суток при температуре окружающей среды.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций диметилформамида

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора (C = 10 мкг/см^3), см^3	1	2	4	8	30
Содержание ДМФА в 1 мм^3, мкг	0,0001	0,0002	0,0004	0,0008	0,003

Хроматографируют 1 мм^3 каждого градуировочного раствора, делая несколько параллельных измерений.

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывают площадь пика ДМФА и по средним результатам измерений строят градуировочную характеристику, которую проверяют каждый раз перед проведением измерений.

7.5. Отбор проб

Отбор проб проводят согласно ГОСТ 17.2.3.01—86.

Воздух в объеме 10 дм^3 аспирируют через сорбционную трубку со скоростью 1 дм^3/мин. Сорбционные трубки заглушают и сопровождают документом по утвержденной форме. Срок хранения проб – две недели.

8. Выполнение измерений

Сорбционную трубку с отобранной пробой помещают узким концом в пробирку вместимостью 5 см^3, вводят через верхний конец трубки 1 см^3 этилового спирта, через 10 мин прокачивают сорбент резиновой грушей и далее анализируют экстракт в условиях построения градуировочной характеристики.

9. Вычисление результатов измерений

На полученной хроматограмме автоматически рассчитывается площадь пика диметилформамида.

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

$$C = \frac{m \cdot V_э}{V_a \cdot V_0}, \text{ где}$$

m – количество ДМФА, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

$V_э$ – общий объем экстракта, мм^3;

V_a – объем экстракта, взятого на анализ, мм^3;

V_0 – объем пробы воздуха, приведенный к нормальным 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, °С.

10. Оформление результатов анализа

Результаты измерений массовых концентраций диметилформамида оформляют протоколом в виде: C, мг/м^3 ± 24 % или C ± 0,24 мг/м^3 с указанием даты проведения анализа, места отбора пробы, названия лаборатории, юридического адреса организации, ответственного исполнителя и руководителя лаборатории.

11. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерений содержания диметилформамида проводят на градуировочных растворах.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений содержания в градуировочных растворах (мкг):

$$C_i = \frac{1}{n} \cdot \left(\sum_{i=1}^{n} C_i \right), \text{ где}$$

n – число измерений вещества в пробе градуировочного раствора.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения содержания вещества в градуировочном растворе:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(C_i - \overline{C_i} \right)^2}{n - 1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta \overline{C_i} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемый по таблицам Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Относительную погрешность определения концентраций рассчитывают:

$$\sigma = \frac{\overline{\Delta C_i}}{C_i} \cdot 100, \%$$

Если $\sigma \leq 24$ %, то погрешность измерений удовлетворительная.

Если данное условие не выполняется, выясняют причину и повторяют измерения.

Газохроматографическое определение диметилформамида (ДМФА) в воздухе

Методические указания
МУК 4.1.1870—04

Редакторы Акопова Н. Е., Кожока Н. В.
Технический редактор Ломанова Е. В.

Подписано в печать 24.08.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75
Тираж 3000 экз. Заказ 63

Министерство здравоохранения Российской Федерации
101431, Москва, Рахмановский пер., д. 3

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован Издательским отделом
Федерального центра госсанэпиднадзора Минздрава РФ
125167, Москва, проезд Аэропорта, 11
Отделение реализации, тел. 198-61-01

gost.e-ecolog.ru