Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентрации диметиламина в воде газохроматографическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1674—03

Издание официальное

Минздрав России
Москва • 2004

gost.e-ecolog.ru

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентрации диметиламина в воде газохроматографическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1674—03

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентрации диметиламина в воде газохроматографическим методом. Методические указания.— М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004.—12 с.

ISBN 5—7508—0485—2

1. Методические указания разработаны Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии (канд. биол. наук Е. А. Комракова и канд. биол. наук Л. В. Мельникова).

2. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации Г. Г. Онищенко 30 июня 2003 г.

3. Введены впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0485—2

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

Содержание

1. Погрешность измерений 4
2. Метод измерений 5
3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы 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 операторов 7
6. Условия измерений 7
7. Подготовка к выполнению измерений 7
7.1. Приготовление растворов 8
7.2. Подготовка измерительной аппаратуры 8
7.3. Установление градуировочной характеристики 9
7.4. Отбор и хранение проб 10
8. Выполнение измерений 10
9. Вычисление результатов измерений 10
10. Контроль погрешности измерений 11

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный
санитарный врач
Российской Федерации,
Первый заместитель
Министра здравоохранения
Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
30 июня 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентрации диметиламина в воде газохроматографическим методом

Методические указания МУК 4.1.1674—03

Область применения: настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации диметиламина (ДМА) в водных объектах – питьевой воде и воде водоемов в диапазоне от 0,05 до 5 мг/дм^3 газохроматографическим методом.

$(CH_3)_2NH$ Мол. масса 45,08

Регистрационный номер по CAS 506-59—2.

Диметиламин в обычных условиях газ, напоминающий по запаху аммиак, хорошо растворим в воде и органических растворителях, плотность 0,68 (при 0 °С), температура кипения 6,3 °С, обладает щелочными свойствами.

ДМА является токсическим веществом. При отравлении вызывает раздражение дыхательных путей, токсическое поражение печени, а также повышение возбудимости центральной нервной системы. Относится к 2 классу опасности.

Предельно допустимая концентрация в питьевой воде 0,1 мг/дм^3.

1. Погрешность измерений

Настоящая методика обеспечивает выполнение измерений концентраций ДМА с погрешностью ± 21 % при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерение массовой концентрации диметиламина основано на обработке пробы воды гидроокисью калия в герметичном сосуде и газохроматографическом анализе газовой фазы.

Нижний предел измерения составляет 0,05 мг/дм³. Определению не мешают летучие водорастворимые органические соединения: метиламин, триметиламин, этиламин, ацетальдегид, ацетон, метанол, этанол, этилена окись, пропилена окись, этиловый эфир, этилацетат, ацетонитрил, пентан, гексан, метилен хлористый, хлороформ, углерод четыреххлористый.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф лабораторный газовый с детектором ионизации в пламени	
Весы аналитические типа ВЛА-200, 2-го класса	ГОСТ 24104—01
Меры массы 2-го класса	ГОСТ 7328—82Е
Секундомер 3-го класса	ГОСТ 5272—79Е
Линейка измерительная с ценой деления 1 мм	ГОСТ 427—75
Колбы мерные 2-25—2;2-100—2; 2-1000—2	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки 1-2-1-1; 1-2-1-25	ГОСТ 29227—91
Шприц медицинский стеклянный с поршнем, с силиконовой прокладкой, вместимостью 1см³	ТУ 64-1-789—83

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

Колонка хроматографическая стеклянная 200 х 0,3 см	ГОСТ 16225—00
Флаконы пенициллиновые вместимостью 25 $см^3$ с резиновыми пробками и алюминиевыми колпачками	
Пресс для обжима колпачков на флаконах	ТУ 42-2-2442—73
Чашка фарфоровая выпарительная вместимостью 100 $см^3$	
Баня водяная	

3.3. Материалы

Азот технический	ГОСТ 9293—74
Водород технический марки А	ГОСТ 3022—80
Воздух сжатый	ГОСТ 11882—73
Пленка фторопластовая	ГОСТ 24222—80
Стекловата или стекловолокно	

3.4. Реактивы

Полисорб-1 зернением 0,1—0,25 мм	ТУ 10П-392—69
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—77
Калия гидроокись, ч. д. а.	ГОСТ 24363—80
Кислота серная, о. с. ч.	ГОСТ 14262—78
Гексаметилдисилоксан, ч.	ТУ 609-11-647—75
Диметиламина гидрохлорид	ТУ 6-09-905—76
Толуол, ч. д. а.	ГОСТ 5789—78
Ацетон, ч. д. а.	ГОСТ 2603—79
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652—2000
Полиэтиленгликоль ПЭГ-20М для хроматографии	

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

4. Требования безопасности

При выполнении измерений соблюдают требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007—76.

При выполнении измерений на газовом хроматографе соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.1.038 и в соответствии с требованиями эксплуатационных документов.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

При работе со сжатыми газами необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ 10-115—96)», утвержденные постановлением Госгортехнадзора России № 20 от 18.04.95 и ГОСТ 12.2.085.

Организацию обучения безопасности труда персонала проводить в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и оформлению результатов анализа могут быть допущены лица со специальным химическим образованием, имеющие опыт работы в химической лаборатории и на газовом хроматографе, прошедшие соответствующий инструктаж, освоившие методику и уложившиеся в нормативы оперативного контроля погрешности.

6. Условия измерений

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 %.

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, установление градуировочной характеристики, отбор проб воды.

7.1. Приготовление растворов

Исходный раствор для градуировки (С = 70,2 мг/дм³). В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ вносят 127 мг гидрохлорида диметиламина, что соответствует 70,2 мг диметиламина, доводят до метки 1,5 %-ым раствором серной кислоты. Срок хранения 30 суток.

Рабочий раствор для градуировки (С=0,7 мг/дм³). В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1 см³ исходного раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения 5 суток.

Раствор гексаметилдисилоксана. 5 см³ гексаметилдисилоксана растворяют в 30 см³ толуола.

Раствор гидроокиси калия. Растворяют 0,1 г гидроокиси калия в 60 см³ этилового спирта.

Серной кислоты 15 %-й раствор. В мерную колбу на 100 см³ вносят 50—60 см³ дистиллированной воды, добавляют 8,2 см³ концентрированной серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Серной кислоты 1,5 %-й раствор. В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ вводят 100 см³ 15 %-го раствора серной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор полиэтиленгликоля ПЭГ-20М. 0,3 г ПЭГ- 20М растворяют в 60 см³ хлороформа.

7.2. Подготовка измерительной аппаратуры

Подготовка хроматографической колонки. Стеклянную колонку промывают дистиллированной водой, ацетоном, толуолом и заполняют раствором гексаметилдисилоксана. Этим же раствором обрабатывают стекловату, используемую для закрепления насадки в колонке, и медицинский шприц вместимостью 1 см³. Через 5—6 ч раствор сливают, колонку высушивают в токе воздуха, а шприц и стекловату – в сушильном шкафу при 100—110 °С. Через каждые 2 недели силанизирование шприца повторяют.

В фарфоровую чашку высыпают 2 г Полисорба 1 и заливают 60 см³ раствора гидроокиси калия. Испаряют этиловый спирт, нагревая насадку на водяной бане до сыпучего состояния. Затем насадку заливают 60 см³ раствора ПЭГ -20М, 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 течении 5—10 ч без под-

соединения к детектору при постепенном повышении температуры от 50 до 150 °С и расходе газа-носителя 25 см³/мин. При этом в испаритель вводят периодически по 10 мм³ (15—20 раз) свежепрокипяченной дистиллированной воды. Подготовленную колонку охлаждают и подсоединяют к детектору.

Установление рабочего режима хроматографа:

температура колонки	120 °С
температура испарителя	160 °С
скорость потока газа-носителя (азот)	25 см³/мин
скорость потока водорода	30 см³/мин
скорость потока воздуха	300 см³/мин
скорость протяжки диаграммной ленты	240 мм/ч
время удерживания ДМА	1 мин 45 сек

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки по градуировочным растворам. Для этого готовят 5 серий растворов, каждая из которых состоит из 5 растворов с концентрациями 0,05—0,7 мг/дм³.

Градуировочные растворы с концентрациями 0,05—0,7 мкг/см³ готовят в соответствии с таблицей в мерных колбах вместимостью 25 см³. Объем колб доводят до метки дистиллированной водой.

Таблица

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентраций диметиламина

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5
Объем рабочего раствора (С=0,7 мг/дм³), см³	1,8	3,6	7,2	14,3	0
Концентрация градуировочного раствора, мг/дм³	0,05	0,1	0,2	0,4	0,7

Срок хранения растворов № № 1—5 – 5 суток.

Градуировочные растворы анализируют согласно п. 12 «Выполнение измерений».

Градуировочные коэффициенты «K_i» (мг/дм³·мм), соответствующие каждой концентрации градуировочных растворов, рассчитывают по формуле:

$$K_i = \frac{C_i}{h_i}, \text{ где}$$

C_i – концентрация градуировочного раствора, мг/дм³;

h – значение высоты пика, мм.

Рабочий градуировочный коэффициент «К»(мг/дм³·мм) рассчитывают как среднеарифметическое значение единичных градуировочных коэффициентов:

$$K = \frac{\sum K_i}{5}$$

Числовое значение рабочего градуировочного коэффициента округляют до трех значащих цифр.

7.4. Отбор и хранение проб

Отбор проб проводят по ГОСТ Р 51592—2000 и ГОСТ Р 51593—2000.

Пробы воды объемом не менее 15 см³ отбирают в стеклянные герметично закрывающиеся емкости до пробки.

Хранение проб допускается при температуре 20 ± 5 °С не более 5 суток.

Пробы сопровождаются документом по утвержденной форме.

8. Выполнение измерений

Пенициллиновый пузырек доверху наполняют не измельченной гидроокисью калия. 5 см³ пробы воды помещают в другой пенициллиновый пузырек, затем быстро переливают ее в пузырек со щелочью* и закрывают резиновой пробкой с фторопластовой прокладкой. Надевают на пробку алюминиевый колпачок и обжимают его прессом. Флакон несколько раз встряхивают, выдерживают 3 мин и анализируют 1 см³ газовой фазы, отбирая ее силанизированным шприцем, предварительно нагретым в сушильном шкафу до 60 °С. Анализ газовой фазы проводят дважды. Измеряют высоты полученных хроматографических пиков.

9. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию диметиламина С (мг/дм³) в пробе вычисляют по формуле:

---

* При растворении щелочи объем газовой фазы составляет 1/2 объема пузырька.

$$C = K \cdot h, \text{ где}$$

K – рабочий градуировочный коэффициент, мг/дм³·мм;

h – высота пика, мм.

Если концентрация диметиламина в пробе превышает 0,70 мг/дм³, то в этом случае пробу разбавляют в 10 раз и проводят заново измерение.

Средние значения результатов измерения оформляют протоколом.

10. Контроль погрешности измерений

Контроль погрешности измерения концентраций диметиламина в воде проводят по градуировочным растворам.

Рассчитывают среднее значение результатов измерений диметиламина в градуировочных растворах:

$$\overline{C_{ni}} = \frac{1}{n} \cdot (\sum_{i=1}^{n} C_{ni}), \text{ где}$$

n – число измерений ДМА в пробе градуировочного раствора;

C_{ni} – результат измерения концентрации ДМА в i-ой пробе градуировочного раствора, мг/дм³.

Рассчитывают среднее квадратичное отклонение результата измерения концентрации ДМА в градуировочном растворе:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (C_{ni} - \overline{C}_{ni})^2}{n-1}}$$

Рассчитывают доверительный интервал:

$$\Delta C_{ni} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t, \text{ где}$$

t – коэффициент нормированных отклонений, определяемых по табл. Стьюдента, при доверительной вероятности 0,95.

Рассчитывают погрешность определения содержания:

$$\delta = \frac{\Delta \overline{C}_i}{C_{ni}} \cdot 100, \%$$

Если $\delta \leq 21$ %, то погрешность измерений удовлетворительная.

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

Измерение концентрации диметиламина в воде газохроматографическим методом

Методические указания
МУК 4.1.1674—03

Редакторы Кожока Н. В., Максакова Е. И.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 24.02.04

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75
Тираж 3000 экз. Заказ 15

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

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

gost.e-ecolog.ru