

Измерение концентраций двойной соли дихлоргидрата пиперазина и аммония хлористого методом тонкослойной хроматографии в воздухе рабочей зоны

Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций двойной соли дихлоргидрата пиперазина и аммония хлористого методом тонкослойной хроматографии в воздухе рабочей зоны

МУК 4.1.0.359-96

Минздрав России

Москва · 1999

1. Методические указания разработаны с целью обеспечения контроля соответствия фактических концентраций вредных веществ их предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочно безопасным уровням воздействия (ОБУВ) - санитарно-гигиеническим нормативам и являются обязательными при осуществлении санитарного контроля.

2. Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны (выпуск 32) утверждены и. о. Председателя Госкомсанэпиднадзора России - заместителем Главного государственного санитарного врача Российской Федерации 8 июня 1996 г.

3. Введены впервые.

4. Включенные в данный выпуск методики контроля разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТа 12.1.005-88 ССБТ «Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования», ГОСТа 12.1.016-79 ССБТ «Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ», ГОСТа Р 1.5-92 п. 7.3, ГОСТа 8.101-90 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений». Методические указания одобрены комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию Госкомсанэпиднадзора России и Проблемной комиссией «Научные основы гигиены труда и профпатологии».

Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны (выпуск 32) предназначены для центров Госсанэпиднадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также заинтересованных министерств и ведомств.

Ответственный исполнитель: Г.А. Дьякова

Исполнители: Г.А. Дьякова, Л.Г. Макеева, Е.М. Малинина, С.М. Попова, Н.С. Горячев, М.И. Аржанова, Т.В. Рязанцева, Е.Н. Грицен.

УТВЕРЖДЕНО

И. о. Председателя Госкомсанэпиднадзора

России - заместителем Главного
государственного санитарного врача

Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

8 июня 1996 г.

МУК 4.1.0.359-96

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций двойной соли дихлоргидрата пиперазина и аммония хлористого методом тонкослойной хроматографии в воздухе рабочей зоны

М. м. 230,57

Двойная соль дихлоргидрата пиперазина и аммония хлористого - кремовый с серым оттенком кристаллический порошок. Т пл. - 300 °C. Хорошо растворим в воде, мало - в этиловом спирте.

В воздухе находится в виде аэрозоля.

Обладает общетоксическим действием.

ПДК в воздухе - 5 мг/м³.

Характеристика метода

Метод основан на хроматографировании вещества в тонком слое сорбента на пластинках «Силуфол УФ-254» с последующим проявлением хроматограмм раствором о-толидина и денситометрированием окрашенных зон.

Отбор проб проводится с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения вещества в анализируемом объеме пробы - 4 мкг.

Нижний предел измерения вещества в воздухе - 2,5 мг/м³ (при отборе 8 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций вещества в воздухе от 2,5 до 12,5 мг/м³.

Измерению не мешают: аммиак, аммоний хлористый, водород хлористый.

Метод специфичен в условиях производства.

Суммарная погрешность измерения не превышает ±20 %.

Время выполнения измерения, включая отбор проб - 2 часа.

Приборы, аппаратура, посуда

Камера для хроматографирования	ГОСТ 20565-75
Пластиинки для тонкослойной хроматографии	
«Силуфол УФ-254»	
Аспирационное устройство	
Фильтродержатель	
Пульверизатор стеклянный	ГОСТ 10391-74
Колба грушевидная, вместимостью 100 мл	ГОСТ 10394-72
Колбы мерные, вместимостью 0,1 мл	ГОСТ 1770-74
Микропипетки, вместимостью 0,1 мл	ГОСТ 20292-74
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл	ГОСТ 20292-75
Пробирки градуированные с пришлифованными пробками, вместимостью 10 мл	ГОСТ 10515-75
Вакуумная установка	
Денситометр «БИАН-170» или «Спекорд М 40»	
с приставкой для измерения отражения	
с фотометрическим шаром	

Реактивы, растворы, материалы

Двойная соль дихлоргидрата пищеразина и аммония хлористого, ч. д. а.	
Этиловый спирт, реагент	ГОСТ 5963-67
Метиловый спирт, х. ч.	ГОСТ 6995-77
Аммиак водный, х. ч., 25 %-ный раствор	ГОСТ 3760-79
О-толидин, ч.	ТУ 6-09-11-788-76
Кислота уксусная ледяная, х. ч.	ГОСТ 61-75
Кислота соляная, х. ч., 10 %-ный раствор	ГОСТ 3118-77
Калий йодистый, ч. д. а.	ГОСТ 4232-74
Калий марганцовокислый, х. ч.	ГОСТ 20490-75

Подвижный растворитель: метанол - вода -

аммиак (12 : 1 : 4)

Реактивы для проявления: 1) Пары хлора получают в экскаторе с пришлифованной крышкой вместимостью 1,5 л, смешивая 50 мл 1,5 %-ного водного раствора марганцовокислого калия с 50 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты. Пары хлора получают за 1 ч до определения. 2) Раствор о-толидина: 160 мг о-толидина растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты, доводят объем до 500 мл дистilledированной водой и добавляют 1 г йодистого калия. Хранят в посуде из темного стекла. Реактив устойчив в течение 2-х недель.

Стандартный раствор № 1 с концентрацией 500 мкг/мл готовят растворением 0,05 г вещества в смеси этилового спирта с водой в соотношении 2 : 1 в мерной колбе, вместимостью 100 мл. Раствор устойчив в течение 2-х недель.

Стандартные растворы с концентрациями вещества 40 - 80 - 120 - 160 - 200 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 смесью спирта с водой в соотношении 2 : 1. Срок хранения растворов - 3 дня.

Фильтры АФА-ВП-10 ТУ 95-743-80

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 2 л/мин аспирируют через фильтр АФА-ВП-10. Для измерения 1/2 ПДК следует отобрать 8 л воздуха.

Срок хранения отобранных проб - 3-е суток.

Проведение измерения

Фильтр с отобранной пробой переносят в колориметрическую пробирку, добавляют в нее 6 мл растворителя (смесь этанола с водой в соотношении 2 : 1) и оставляют на 15 минут, периодически встряхивая для лучшего растворения вещества. Степень десорбции вещества с фильтра - 95 %. Полученный раствор сливают в грушевидную колбу и упаривают досуха под вакуумом при температуре 70 - 80 °C. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл растворителя и используют полученный раствор для анализа.

На линию старта (от края 1 см) наносят при помощи микропипетки по 0,1 мл растворов проб и стандартных растворов с концентрациями вещества (размер пятен не должен превышать 0,5 см). Пластиинку высушивают на воздухе в течение 3 минут и помещают в камеру для хроматографирования с системой растворителей: метанол-вода-аммиак (12 : 1 : 4).

После того, как подвижный растворитель поднимется до конца пластиинки, ее вынимают из камеры и помещают в сушильный шкаф при температуре 80 °C на 10 минут для освобождения от паров аммиака. Пластиинку переносят в эксикатор с парами хлора, где выдерживают 15 минут. Для удаления паров хлора пластиинку помещают в сушильный шкаф при 50 °C на 1 минуту, а затем опрыскивают раствором о-толидина. Вещество проявляется в виде темно-синего пятна ($R_f = 0,15 \pm 0,02$).

Количественное измерение содержания вещества в пробе проводят путем измерения площади пятен проб и стандартов с помощью планиметра или деснитометра.

Интенсивность окраски пятен вещества измеряют на «Спекорде М 40» с приставкой для измерения отражения с фотометрическим шаром при длине волны 540 нм по отношению к поверхности фона. В качестве фона используется участок исследуемой пластиинки без вещества. Для каждой концентрации измеряют T в %. Оптическая плотность D и отражение T связаны между собой следующим образом :

$$D = -\lg T, \text{ где}$$

T - выражено в %, отсюда

$$D = \lg \frac{I}{T} \cdot 100 \text{ или } D = 2 - \lg T.$$

Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных хроматограмм, на ось абсцисс - соответствующие им концентрации вещества (мкг) в анализируемом объеме пробы.

Обработка результатов и расчет концентрации

При использовании планиметра количество вещества (M) в анализируемом объеме пробы (в мкг) находят по формуле:

$$M = \frac{\mu \cdot S_x}{S_{ct}}, \text{ где}$$

m - содержание вещества на пятне стандарта, мкг;

S_x - площадь пятна пробы, мм²;

S_{ct} - площадь пятна стандарта, мм².

При использовании деснитометра содержание вещества в анализируемом объеме находят по градуировочному графику.

Концентрацию вещества (C) в воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле.

$$C = \frac{a \cdot v}{b \cdot V}, \text{ где}$$

a - содержание вещества, найденное в анализируемом объеме пробы, мкг;

v - общий объем пробы, мл;

b - объем пробы, взятой для анализа, мл;

V - объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям, л (см. приложение 1).

Методические указания разработаны ВНЦ БАВ и НИО «Экотокс», г. Москва.

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °C и давление 760 мм рт. ст.) проводят по формуле:

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

V_t - объем воздуха, отобранный для анализа, л;

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

t - температура воздуха в месте отбора пробы, °C.

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

Приложение 2

Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям

°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	1,2038	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	1,0054	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
+38	0,9049	0,9099	0,9149	0,9199	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471

Приложение 3

Вещества, определяемые по ранее утвержденным методическим указаниям по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Определяемое вещество	Ссылка на источник
Аммония полифосфат	Методические указания на фотометрическое определение аммиака в воздухе, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 58
Алюминия сульфат	Методические указания на фотометрическое определение алюминия, окиси алюминия и алюменикелевого катализатора в воздухе, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 3
2,5-бифенилилендиацетат	Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235
Винидат	Методические указания по измерению концентраций сульфата калия, калийной магнезии и хлорида калия в воздухе рабочей зоны методом пламенной фотометрии, в. 22. - М., 1988. - С. 182
Диэтилентриамин	Методические указания по фотометрическому измерению концентраций третичных жирных аминов и аминоспиртов в воздухе рабочей зоны, в. 19. - М., 1984. - С. 137
Дубитель хромовый	Методические указания на фотометрическое определение окиси хрома в воздухе рабочей зоны, в. 14. - М., 1979. - С. 108
Дуниты	Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235
Кобазол	Методические указания по фотометрическому определению кобальта, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 14
Кремния карбид	Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235
Полибутилентерфталат	Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235
Полимер кубовых остатков ректификации стирола (термополимер «КОРС»)	Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235
В-фенилэтиламидиндуксусная кислота (контроль по бензолу)	Методические указания по газохроматографическому измерению ацетона, дихлорметана, дихлорэтана, трихлорэтилена, бензола в воздухе рабочей зоны, в. 9. - М., 1986. - С. 23
Фториды редкоземельных металлов	Методические указания по ионометрическому измерению концентраций солей фтористоводородной кислоты, в. 21. - М., 1986. - С. 269
Хлопковая мука	Методические указания по фотометрическому определению БВК в воздухе рабочей зоны, в. 18. - М., 1983. - С. 139
Целлюлоза микрокристаллическая	Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок, в. 1 - 5. - М., 1981. - С. 235

Приложение 4

Рис. 1

Ловушка-концентратор. Общий вид

Рис. 2

Ловушка-концентратор