

Измерение концентраций церий (4+)-аммоний нитрата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны

Государственная система санитарно-эпидемиологического нормирования Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций церий (4+)-аммоний нитрата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны

МУК 4.1.0.402-96

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. Грицун.

УТВЕРЖДЕНО

И. о. Председателя Госкомсанэпиднадзора

России - заместителем Главного

государственного санитарного врача

Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

8 июня 1996 г.

МУК 4.1.0.402-96

Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций церий (4+)-аммоний нитрата методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны

(NH) Ce (NO)

М. м. 548,24

Церий (4+)-аммоний нитрат (ЦАН) - кристаллическое вещество желтого цвета, гигроскопичное.

Хорошо растворим в воде.

В воздухе находится в виде аэрозоля.

ЦАН оказывает общетоксическое действие, вызывает повреждения дыхательных путей, печени, почек.

ПДК в воздухе - 3 мг/м³.

Характеристика метода

Метод основан на использовании высокоэффективной жидкостной хроматографии с применением спектрофотометрического детектора.

Отбор проб производится с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения ЦАН в хроматографируемом объеме раствора - 0,004 мкг.

Нижний предел измерения ЦАН в воздухе (при отборе 50 л воздуха) - 0,2 мг/м³.

Диапазон измеряемых концентраций ЦАН в воздухе от 0,2 до 20 мг/м³.

Суммарная погрешность измерения не превышает ±20 %.

Время выполнения измерения, включая отбор проб - 25 мин.

Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф жидкостный микроколоночный

«Милихром-4УФ»

Хроматографическая колонка КАХ-4-64-3,

длиной 50 мм, внутренним диаметром 2 мм,

заполненная сорбентом «Сепарон С 18», фракция 5,0 мкм

Аспиратор М 822 ТУ 64-1-862-82

Фильтродержатель

Установка компрессорная УК 2516-М ТУ 64-1-2985-78

Весы аналитические ВЛР-200 ТУ 2506.1131-76

Колбы мерные, вместимостью 25 и 50 мл ГОСТ 1770-74

Пробирки со шлифом градуированные, вместимостью 10 мл ГОСТ 1770-74

Цилиндры мерные, вместимостью 100 мл ГОСТ 1770-74

Пипетки, вместимостью 10, 5, 2, 0,5 и 0,2 мл ГОСТ 2029-74

Реактивы, растворы, материалы

ЦАН, содержание основного вещества не

менее 97 %

Вода дистиллированная ГОСТ 6709-72

Ацетонитрил (для жидкостной хроматографии) ТУ 6-09-14-2167-84

Кислота ортофосфорная, х. ч. ГОСТ 6552-58

Дигидрофосфат калия, ч. д. а. ГОСТ 4198-75

Фильтры АФА-ВП-10 или АФА-ВП-20

Бумага индикаторная, производство «Лажема» (ЧСФР)

Стандартный раствор № 1 ЦАН. Раствор концентрацией 1 мг/мл готовится весовым методом путем растворения навески анализируемого вещества в известном объеме дистиллированной воды. Растворы устойчивы в течение 2-х недель.

Раствор элюента. В колбу, вместимостью 100 мл вносят навеску дигидрофосфата калия 136 мг и добавляют воду до метки, добавляют по каплям ортофосфорную кислоту до pH 4. В мерном цилиндре смешивают 90 мл полученного раствора и 10 мл ацетонитрила.

Фильтруют раствор в толстостенную колбу и дегазируют под вакуумом в течение 5 мин. Раствор можно хранить в течение недели в холодильнике.

Градуировочная характеристика

Общую подготовку прибора осуществляют согласно инструкции по эксплуатации.

Количественный анализ вещества проводят по методу абсолютной калибровки с использованием стандартного раствора № 1 и градуировочных растворов №№ 2 - 5 с концентрациями 200, 50, 10 и 2 мкг/мл, которые готовят путем соответствующего разбавления стандартного раствора № 1 водой.

Помещают по 100 мкл каждого раствора в автоматическое пробоотборное устройство хроматографа.

Условия хроматографирования растворов:

Состав элюента: 10 mM KH₂PO₄ (pH 4)

ацетонитрил 90 %

Скорость потока элюента 100 мкл/мин

Длина волны детектора 220 нм

Объем пробы 2 мкл

Время удерживания ЦАН 4 мин

Регистрируют значения площадей пиков с помощью интегратора хроматографа (в условных единицах) при анализе 5-ти растворов разных концентраций, проводя не менее 5-ти параллельных определений для каждого раствора. Вычисляют среднее значение площади

при анализе каждого раствора и строят градуировочную кривую зависимости площади пика от количества компонента в пробе (в нг).

Проверка градуировочного графика проводится при изменении условий анализа, но не реже 1 раза в месяц.

Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 10 л/мин аспирируют через фильтр, укрепленный в фильтродержателе. При хранении в закрытом виде пробы устойчивы в течение одной недели. Для измерения 1/2 ПДК достаточно отобрать 50 л воздуха.

Проведение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в пробирку и приливают пипеткой 5 мл воды. Периодически встряхивая, выдерживают раствор в течение 5 мин. Хроматографирование растворов проводят в тех же условиях, что и Хроматографирование градуировочных растворов. Количественное определение содержания ЦАН проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

Степень десорбции вещества с фильтра - 98 %.

Расчет концентрации

Концентрацию ЦАН (С) в воздухе (мг/м³) вычисляют по формуле:

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

a - содержание анализируемого вещества в объеме пробы, найденное по градуировочному графику, мкг;

b - объем пробы, взятой для хроматографирования, мл;

e - общий объем раствора пробы, мл;

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

Методические указания разработаны 2-ым МОЛГМИ, г. Москва.

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °С 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, °С.

Для удобства расчета V₂₀ 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

| °С | Давление P, кПа/мм рт. ст. | | | | | | | | | |
|-----|----------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|---------|------------|------------|------------|------------|
| | 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 | 1,0936 | 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
Аммиак, дихлорфосфат

Ссылка на источник
Методические указания на фотометрическое определение аммиака в воздухе, в. 1 - 5. - М.,

| | |
|---|--|
| Алюминия полифосфат | 1981. - С. 58 |
| Алюминия сульфат | Методические указания на фотометрическое определение алюминия, окиси алюминия и алюмоникелевого 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 |
| Виндидат | 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 |
| Полибутилентерефталат | 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-фенилэтиламидхлоруксусная 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.