
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
32533—
2013

ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН

Определение содержания в воздушной среде

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2014

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 – 92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 – 2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, 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. № 44-2013, 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. № 820-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32533—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 августа 2014 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартиформ, 2014

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

ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИН

Определение содержания в воздушной среде

Hexamethylene diamine. Determination in air

Дата введения — 2014—08—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает процедуру определения содержания гексаметилендиамина (ГМД) в воздушной среде с пределом обнаружения $0,02 \text{ мкг/м}^3$ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с масс-спектрометрическим детектированием с использованием предварительной химической модификации и внутреннего стандарта.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:
ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.019–2009 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3117–78 Реактивы. Аммоний уксуснокислый. Технические условия

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4166–76 Реактивы. Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт 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 $k = 2$)
 $U_{\text{отн}} = 15 \%$.

Примечание – Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности $\pm 15 \%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

4 Описание метода

4.1 Для определения содержания ГМД воздух пропускают через аспирационные устройства, заполненные водой, из воды ГМД затем экстрагируют толуолом.

4.2 Аналит в толуольном растворе подвергают дериватизации пентафторпропионовым ангидридом (ПФПА) (возможно использование трифторуксусного ангидрида либо гептафторбутанового ангидрида). Полученное амидное производное анализируют с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии с ионизацией термораспылением в режиме селективной регистрации ионов.

4.3 Содержание ГМД определяют с помощью внутреннего стандарта ГМД-d₄. Возможно использование в качестве стандарта другого изотопно-меченного ГМД, однако для этого требуется проверить отсутствие перекрытия сигналов в спектрах стандарта и аналита.

4.4 Для градуировки прибора и расчета калибровочной зависимости готовят серию из шести градуировочных растворов, содержащих переменные количества ПФПА – модифицированного ГМД (ГМД – ПФПА) и фиксированное количество ГМД-d₄ – ПФПА, и анализируют их. Вычисляют фактор калибровки относительно внутреннего стандарта исходя из площадей соответствующих хроматографических пиков.

4.5 Метод высокочувствителен и селективен.

4.6 Аналогичным методом возможно определение других аминов в воздухе, например изофендиамин.

5 Средства измерений, реактивы и материалы

5.1 Средства измерений

Хроматограф жидкостный, например Pharmacia LKB HPLC Pump 2248 (Pharmacia, Uppsala, Sweden), с охлаждаемой автоматической системой ввода пробы CMA/200 (Carnegie, Stockholm, Sweden), двумя последовательно соединенными петлевыми инжекторами VICI C6W (Valco Instruments, Houston, TX, USA): с петлей 20 мкл – перед хроматографической колонкой, с петлей 5 мл – после колонки (для калибровки масс-спектрометра).

Колонка Millipore Waters (Milford, MA, USA) Nova Pak C₁₈, 150 × 3,9 мм, зернением 5 мкм.

Тройной квадрупольный масс-спектрометр VG-Quattro (Waters, VG-Biotech, Altrincham, Cheshire, UK) с источником ионизации термораспылением (themospray).

Весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ Р 53228.

Шприцы аналитические для жидкостной хроматографии вместимостью 50 и 100 мкл.

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 и ± 5,0 мл соответственно.

Колбы мерные вместимостью 25 и 250 мл по ГОСТ 1770 с погрешностью ± 0,04 и ± 0,15 мл соответственно, снабженные пробками.

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

5.2 Реактивы и материалы

Гексаметилендиамин, х.ч., по [2].

Гексаметилендиамин-d₄ (H₂NCD₂(CH₂)₄CD₂NH₂) (MSD isotopes, Merck Frost Canada, Montreal, Canada).

Пентафторпропионовый ангидрид (≥99,0%, Aldrich), либо трифторуксусный ангидрид, х.ч., по [3], либо гептафторбутановый ангидрид (≥ 99,0 %, for GC derivatization, Fluka)

Вода дистиллированная, деионизованная по ГОСТ 6709.

Толуол по [4] с изм. 1.

Метанол по [5].

Ацетонитрил по [6].

Ацетат аммония по ГОСТ 3117.

Полиэтиленгликоль (полиэтиленоксид) 500, 1000 и 1500 по [7].

Гидроксид натрия по ГОСТ 4328.

Соляная кислота по ГОСТ 3118.

Сульфат натрия безводный по ГОСТ 4166.

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

5.3 Вспомогательные устройства

Аспирационное устройство по ГОСТ Р 51945.

Поглотительные приборы с пористой стеклянной пластинкой по [1].

Испарительное устройство Speed-Vac 290 (Savant, Farmingdale, NY, USA) и соответствующие пробирки.

Лабораторная центрифуга Sigma 3E-1 (Sigma, Hartz, Germany).

Емкости стеклянные вместимостью не менее 100 мкл, подходящие по форме и размеру к применяемой автоматической системе ввода пробы по 5.1.

Колбы разной вместимости по ГОСТ 25336.

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 масс-спектрометра 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 настоящего стандарта.

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 Исходный раствор гексаметилендиамина

Готовят раствор соляной кислоты концентрацией 1 моль/л.

На аналитических весах взвешивают 2,5 мг ГМД и помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл, содержащую 100 мл 1 М р-ра соляной кислоты. Полученный раствор перемешивают встряхиванием, доводят 1 М соляной кислотой до метки и перемешивают встряхиванием. Полученный раствор имеет концентрацию 10 мг/л.

Приготовленный раствор можно хранить при 4 °С в темноте.

9.2.2 Исходный раствор гексаметилендиамина-d₄

На аналитических весах взвешивают 2,5 мг ГМД-d₄ и помещают в мерную колбу вместимостью 250 мл, содержащую 100 мл 1 М р-ра соляной кислоты. Полученный раствор перемешивают встряхиванием, доводят 1 М соляной кислотой до метки и перемешивают встряхиванием. Полученный раствор имеет концентрацию 10 мг/л.

Приготовленный раствор можно хранить при 4 °С в темноте.

9.2.3 Градуировочные растворы гексаметилендиамина

Готовят шесть градуировочных растворов в требуемом диапазоне концентраций. Для определения 1 мкг/м³ ГМД в воздухе это 2 – 20 мкг/л ГМД. Пределу обнаружения 0,02 мкг/м³ соответствует концентрация 0,1 мкг/л. Раствор также содержит внутренний стандарт ГМД-d₄.

В колбы вместимостью 25 мл, содержащие 10 мл воды, добавляют рассчитанные количества растворов ГМД и стандарта по 9.2.1 и 9.2.2, перемешивают встряхиванием, доводят растворы водой до метки и перемешивают встряхиванием. Пример расчета объемов приведен в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Пример характеристик градуировочных растворов ГМД

№ раствора	1	2	3	4	5	6
Концентрация исходного раствора ГМД, мг/л	10	10	10	10	10	10
Объем исходного раствора ГМД, мкл	5	10	15	25	37,5	50
Концентрация исходного раствора ГМД-d ₄ , мг/л	10	10	10	10	10	10
Объем исходного раствора ГМД-d ₄ , мкл	125	125	125	125	125	125
Конечный объем раствора, мл	25	25	25	25	25	25
Конечная концентрация ГМД, мкг/л	2	4	6	10	15	20
Конечная концентрация ГМД-d ₄ , мкг/л	50	50	50	50	50	50
Определяемая концентрация ГМД в воздухе, мкг/м ³	0,4	0,8	1,2	2	3	4

Приготовленные растворы рекомендуется использовать немедленно.

9.3 Подготовка прибора к выполнению измерений

Включают и настраивают хроматограф и масс-спектрометр в соответствии с инструкциями по эксплуатации и описаниями, прилагаемыми к приборам. Устанавливают рабочие параметры, необходимые для проведения измерений. Рабочие параметры приборов должны быть постоянными при измерении во всем диапазоне концентраций. Перед началом измерений добиваются оптимальных параметров чувствительности и стабильности работы приборов. Примерные исходные параметры приведены ниже.

9.3.1 Условия измерения для хроматографа

Объем вводимого раствора: 20 мкл.

Поток элюента: 1 мл/мин.

Состав подвижной фазы: 0,1 М р-р ацетата аммония в системе ацетонитрил:метанол:вода (55:20:25 об. %).

В данных условиях время удерживания ГМД – ПФПА составляло ~ 1,8 мин.

9.3.2 Условия измерения для масс-спектрометра

Допускается использование режимов регистрации положительных и отрицательных ионов. Использование режима регистрации отрицательных ионов позволяет добиться в три – пять раз более высокой чувствительности определения.

Температура ионного источника: 270 °С.

Температура струи термораспыления: 215 °С.

Напряжение репеллера: 140 В.

Ионы, регистрируемые в режиме селективной регистрации ионов с положительной полярностью: 426 [(M+18)⁺] для ГМД – ПФПА и 430 [(M+18)⁺] для ГМД-d₄ – ПФПА.

Ионы, регистрируемые в режиме селективной регистрации ионов с отрицательной полярностью: 407 [(M-1)] для ГМД – ПФПА и 411 [(M-1)] для ГМД-d₄ – ПФПА.

Время задержки ионов: 0,2 с.

Задержка между сканами: 0,02 с.

Калибровку в режиме положительных ионов осуществляют с помощью раствора полиэтиленгликолей 500, 1000 и 1500 в подвижной фазе.

В случае использования ГМД с другими типами изотопного замещения как стандарта или в случае отличной от ПФПА химической модификации следует пересчитать значения *m/z* соответствующих ионов.

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. Для каждой концентрации проводят два независимых измерения.

Градуировочные растворы по 9.2.3 подвергают экстракции и дериватизации согласно 10.2 и 10.3, за исключением добавления дейтерированного стандарта, который уже содержится в каждой градуировочной пробе.

Производят анализ по 20 мкл шести градуировочных растворов в случайном порядке или в порядке возрастания концентрации, определяют площади пиков на хроматограммах, результаты для каждого значения концентрации усредняют и записывают усредненные площади пиков (A_{Ci} : $A_{C1} - A_{C6}$) и времена удерживания ГМД t_{Ri} .

Для каждого значения концентрации рассчитывают фактор отклика RF_i по формуле

$$RF_{i\text{ном}} = \frac{A_{Ci} \cdot C_{di}}{(A_{di} \cdot C_i \cdot V)}, \quad (1)$$

где C_i – концентрация ГМД в *i*-м калибровочном растворе, мкг/л;

C_{di} – концентрация ГМД-d₄ в *i*-м калибровочном растворе, мкг/л;

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

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

$$RF_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n RF_i}{n} \quad (2)$$

Также рассчитывают среднеарифметическое значение времени удерживания.

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

$$CKO = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (RF_i - RF_{cp})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$\text{Относительное } CKO = \frac{CKO}{RF_{cp}} \cdot 100 \%,$$

Значения относительного CKO не должны превышать 5 %.

10 Подготовка образцов для измерений

10.1 Пробоотбор

С помощью аспиратора пропускают 15 л воздуха через два поглотительных прибора, заполненные 3 мл воды. Для большей надежности измерений возможен сбор двух независимых проб в идентичных условиях.

10.2 Экстракция толуолом

После окончания сбора пробы полученный раствор перемещают в колбу, прибавляют при внешнем охлаждении льдом ~ 200 мг твердого гидроксида натрия и перемешивают встряхиванием до растворения гидроксида натрия, сохраняя контакт со льдом до окончания растворения. Затем прибавляют 15 мкл раствора внутреннего стандарта по 9.2.2 и перемешивают. К полученному раствору прибавляют 3 мл толуола, колбу закрывают пробкой, встряхивают в течение 10 мин, затем центрифугируют в течение 10 мин при 1500 об/мин. Толуольный слой отделяют и высушивают над безводным сульфатом натрия в течение 10 мин. Раствор декантируют, осушитель промывают 2 мл толуола и объединяют толуольные растворы.

10.3 Дериватизация

К толуольному раствору прибавляют 20 мкл ПФПА и встряхивают в течение 10 мин, прибавляют 2 мл воды и встряхивают в течение 30 с. Толуольный раствор отделяют и упаривают досуха при 40 °С. Остаток растворяют в 100 мкл подвижной фазы и анализируют.

Вместо ПФПА возможно использование трифторуксусного или гептафторбутанового ангидрида.

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 раствора, находящегося при комнатной температуре, вводят в жидкостный хроматограф, в режиме селективной регистрации ионов получают хроматограмму, определяют времена удерживания и площади пиков ионов ГМД (A_s) и ГМД-d₄ (A_d).

Вычисляют содержание C_s ГМД в анализируемой пробе воздуха:

$$C_s = \frac{A_s \cdot C_d \cdot V_w}{1000 \cdot (RF_{сп.пр.} \cdot A_d \cdot V_s \cdot V_i)} \quad (4)$$

где V_w — объем воды в поглотительном устройстве (3 мл);

V_s — объем пробы воздуха (0,015 м³);

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

Если использовали два параллельных определения, то значения содержания ГМД для них усредняют.

12 Оформление результатов измерений

Результат измерения содержания ГМД представляют в следующем виде:

$$(C_s \pm 0,15 \cdot C_s) \text{ мкг/м}^3 \quad (5)$$

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 10.3. Отношение сигнал: шум для определяемого соединения должно быть не менее 3:1. 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 производят анализ третьего или четвертого из шести калибровочных растворов. Вычисляют для него значение фактора отклика RF_v аналогично 10.4.

Если разность D по формуле

$$D = \frac{RF_{cp} - RF_v}{RF_{cp}} \cdot 100 \% , \quad (6)$$

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

- [1] ТУ 25.11-1136-75
- [2] ТУ 6-09-36-70
- [3] ТУ 6-09-4135-75
- [4] ТУ 2631-050-44493179-01 с изм.1.
- [5] ТУ 6-09-1709-77
- [6] ТУ 6-09-14-2167-84
- [7] ТУ 2483-007-71150986-2006.

Библиография

- Приборы поглотительные
- Гексаметилендиамин
- Трифторуксусный ангидрид
- Толуол химически чистый для хроматографии
- Метанол (метиловый спирт) химически чистый для хроматографии
- Ацетонитрил (особой чистоты для жидкостной хроматографии)
- Полиэтиленгликоль

УДК 661.7:006.86:547.626

МКС 71.100.01

Ключевые слова: гексаметилендиамин, пентафторпропионовый ангидрид, высокоэффективная жидкостная хроматография, ионизация термораспылением, масс-спектрометрия

Подписано в печать 01.04.2014. Формат 60x84¹/₈.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 31 экз. Зак. 1073.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru