

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
32532—
2013

ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД

Определение содержания в воздушной
среде полярнографическим методом

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 Техническим комитетом по стандартизации ТК 339 «Безопасность сырья, материалов и веществ» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии Российской Федерации; 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 № 44-2013 от 14 ноября 2013 г., 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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 830-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32532-2013 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

Межгосударственная система стандартизации

ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД

Определение содержания в воздушной среде полярографическим методом

Phtalic anhydride. Determination in air

Дата введения — 2014—08—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает процедуру определения содержания фталевого ангидрида в воздушной среде в диапазоне от 0,02 до 12 мг/м³ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектированием.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие 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 2222–95 Метанол технический. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10678–76 Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия

ГОСТ 20015–88 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 24104–2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

П р и м е ч а н и е – 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 $k=2$) $U_{\text{отн}} = 15\%$.

П р и м е ч а н и е – Указанная неопределенность соответствует границам относительной суммарной погрешности $\pm 15\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

4 Описание метода

4.1 Отбор проб воздуха производят на кассету, содержащую два стекловолоконных фильтра, обработанных 3,4-диметоксифенилэтиламином (вератриламином), при взаимодействии которого с фталевым ангидридом образуется полуамид фталевой кислоты – N-(3,4-диметоксibenзил)фталамовая кислота (ДФК). Реакция является быстрой и количественной. Фталевая кислота не образует это производное, поэтому не мешает селективному определению уровня ангидрида. ДФК экстрагируют с фильтров смесью ацетонитрила и диметилсульфоксида. Содержание ДФК в экстрактах определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с УФ-детектированием.

4.2 ДФК идентифицируют по времени удерживания. Измерение массовой концентрации проводят методом внешнего стандарта. Для градуировки прибора готовят серию градуировочных растворов ДФК в экстрагенте, соответствующих указанному диапазону концентраций, и вводят в хроматограф. Строят градуировочную зависимость площади пика ДФК на хроматограмме от массовой концентрации стандартного раствора (мкг/мл).

4.3 Расчет количества ДФК осуществляют исходя из площадей экспериментальных пиков и градуировочной зависимости. Расчет проводят из предположения о количественном извлечении фталевого ангидрида из воздуха и постоянной степени десорбции ДФК с фильтров, что было подтверждено предварительными исследованиями.

4.4 Любое соединение, которое поглощает при 200 нм и имеет такое же, как у ДФК, время удерживания, создаст помехи в анализе. Как правило, изменение хроматографических условий может исключить отдельные помехи.

5 Средства измерений, реактивы и материалы

5.1 Средства измерений

Аспирационное устройство (возможно использование аспирационного устройства, которое может быть откалибровано с точностью ± 5 % рекомендуемой скорости потока).

Хроматограф жидкостной с УФ-детектором и системой подачи растворителя Waters 600E.

Колонка хроматографическая Waters Radical-Pak (длина 100 мм, диаметр 8 мм), заполненная сорбентом Nova-pak C₁₈ с диаметром частиц 5 мкм.

Весы лабораторные высокого класса точности по ГОСТ 24104*.

Шприцы аналитические на 10, 100 и 500 мкл.

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 мл, снабженные пробками, по ГОСТ 1770

Цилиндры мерные 2-10 и 2-500 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные вместимостью 5 мл по ГОСТ 29227.

П р и м е ч а н и е – Допускается применение других типов средств измерений с метрологическими и техническими характеристиками не ниже указанных.

5.2 Реактивы и материалы

Вода дистиллированная, деионизованная по ГОСТ 6709.

Ортофосфорная кислота 85 % по ГОСТ 10678.

Ацетонитрил, х.ч.

Диметилсульфоксид, х.ч.

Вератриламин чистотой не менее 97 %.

Метанол по ГОСТ 2222.

Фталевый ангидрид, чистотой не менее 99 %.

Изооктан, х.ч.

Хлороформ по ГОСТ 20015.

П р и м е ч а н и е – Допускается применение реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, с квалификацией чистоты не ниже указанной.

5.3 Вспомогательные устройства

Механический встряхиватель.

Плитка лабораторная нагревательная.

Виалы вместимостью не менее 4 мл из стекла, с силикон-тефлоновой септой.

Кассета с двумя стекловолоконными фильтрами, снабженная закручивающейся крышкой и двумя концевыми заглушками.

Воронка со стеклянным фильтрующим дном.

Коническая колба по ГОСТ 25336.

Колба Бунзена по ГОСТ 25336.

Насос водоструйный по ГОСТ 25336.

П р и м е ч а н и е – Допускается применение аналогичного вспомогательного оборудования с техническими характеристиками не ниже указанных.

6 Требования безопасности

6.1 Используемые в работе реактивы относятся к веществам 1, 2 и 3-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. Диметилсульфоксид относится к 4-му классу опасности, хорошо всасывается и проводит токсические примеси через кожные покровы. При работе с диметилсульфоксидом необходимо использовать соответствующие средства защиты и не допускать его контакта с другими токсическими веществами.

6.2 Эксплуатация жидкостного хроматографа 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) °C; атмосферное давление 84,0 – 106,7 кПа (630 – 800 мм рт.ст.); относительная влажность воздуха при 25 °C 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 СинтезДФК

1,48 г (0,01 моль) фталевого ангидрида добавляют к раствору 1,67 г (0,01 моль) вератриламина в 10 мл хлороформа. Размешивают смесь в течение 10 мин. Упаривают хлороформ. Сухой остаток растворяют в минимальном количестве хлороформа. Полученный раствор нагревают на плитке, затем медленно добавляют изоктан до помутнения. По каплям добавляют хлороформ, пока раствор не станет снова прозрачным, и снимают с плитки. Раствор охлаждают до комнатной температуры и оставляют в

холодильнике на ночь. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают. Температура плавления должна быть 120,0 °С–121,5 °С. Выход должен быть количественным.

9.3 Приготовление растворов

Приготовление растворов проводят в вытяжном шкафу в условиях, соответствующих разделу 8.

9.3.1 Приготовление раствора вератрилами́на

Навеску 50 мг вератрилами́на помещают в колбу на 50 мл, приливают немного метанола и перемешивают. Доводят объем раствора до метки и перемешивают встряхиванием.

9.3.2 Приготовление экстрагента

Готовят смесь 900 мл ацетонитрила и 100 мл диметилсульфоксида.

9.3.3 Градуировочные растворы ДФК

Навеску ДФК 100 мг помещают в мерную колбу объемом 100 мл, растворяют в небольшом количестве экстрагента, доводят объем раствора до метки. Массовая концентрация ДФК в полученном растворе 1 мг/мл.

Из исходного раствора ДФК готовят серию растворов с массовыми концентрациями 0,5, 2, 5, 10, 50, 100 мкг/мл. В мерную колбу на 50 мл, содержащую небольшое количество экстрагента, с помощью градуированной пипетки или шприца переносят соответствующее количество исходного раствора (25, 100, 250, 500, 2500 и 5000 мкл исходного раствора на 50 мл растворителя), доводят до метки экстрагентом и перемешивают встряхиванием.

Приготовленные растворы можно хранить при 4 °С в темноте.

9.3.4 Подвижная фаза для хроматографического определения

Для приготовления подвижной фазы к 730 мл дистиллированной воды добавляют 0,1 мл ортофосфорной кислоты. Полученный раствор смешивают с 270 мл ацетонитрила и дегазируют в ультразвуковой ванне в течение 1 мин. В начале использования новой порции приготовленного элюента требуется построение градуировки по 9.6.

9.4 Подготовка прибора к выполнению измерений

Включают и настраивают хроматограф в соответствии с инструкцией по эксплуатации и описанием, прилагаемыми к прибору. Устанавливают рабочие параметры, необходимые для проведения измерений. Рабочие параметры приборов должны быть постоянными при измерении во всем диапазоне концентраций.

9.5 Условия измерения для хроматографа

Подвижная фаза: смесь воды, ацетонитрила и фосфорной кислоты в объемном соотношении 73:27:0,1.

Скорость подвижной фазы: 2,0 мл/мин.

Объем вводимой пробы: 10 мкл.

Длина волны УФ-детектора: 200 нм.

Время удерживания ДФК: 5,8 мин.

9.6 Градуировка

Градуировку прибора осуществляют непосредственно перед измерениями концентрации в пробах в начале каждого рабочего дня. Используют подвижную фазу из той же емкости, что будет использоваться далее для проведения аналитических измерений и контроля качества измерений.

Проводят два – три параллельных измерения каждого из шести градуировочных растворов. Определяют площади пиков и времена удерживания. Рассчитывают среднее арифметическое времени удерживания. Строят градуировочный график, выражающий зависимость площади пика ДФК на хроматограмме, усредненной по двум - трем параллельным измерениям, от массовой концентрации стандартного раствора (мкг/мл).

Для каждого измерения рассчитывают фактор отклика RF_i по формуле

$$RF_i = \frac{A_{Si}}{C_i \cdot V}, \quad (1)$$

где A_{Si} – площадь пика на хроматограмме;

C_i – концентрация i -го калибровочного раствора, мкг/мл;

V – введенный в хроматограф объем (0,01 мл).

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

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

Также рассчитывают среднеарифметическое значение времени удерживания.

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

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

Относительное

$$CKO = \frac{CKO}{RF_{cp}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Значения относительного CKO не должны превышать 15 %.

Для расчета концентраций фталевого ангидрида соответствующих концентраций ДФК в градуировочных растворах вводят коэффициент 0,4697. $M_{ф.а}/M_{ДФК} = 148,12/315,33 = 0,4697$. Например, раствор ДФК 1 мг/мл соответствует концентрации 0,4697 мг/мл и 469,7 мкг/мл фталевого ангидрида.

10 Подготовка образцов для измерений

Из кассеты, предназначенной для отбора проб воздуха, достают стекловолоконные фильтры. Оба фильтра опрыскивают из шприца 0,4 мл свежеприготовленного раствора вератриламины в метаноле концентрацией 25 мг/мл (в каждом фильтре должно содержаться 10 мг вератриламины) и дают им высохнуть на воздухе или под вакуумом. Готовые фильтры должны храниться в закрытом контейнере в холодильнике и могут быть использованы в течение месяца после приготовления.

Кассету снабжают готовыми фильтрами, закрывают и переносят на место отбора пробы. С кассеты снимают крышку и вынимают концевую заглушку из дна. С помощью гибкого шланга присоединяют к кассете насос для отбора проб. Получившийся пробоотборник помещают в исследуемую зону так, чтобы открытая передняя часть кассеты была перевернута вниз.

Воздух с объемным расходом 1,0 л/мин аспирируют через пробоотборник. Всего пропускают 100 л воздуха.

После отбора пробы кассету отсоединяют и закрывают крышкой. Дно и крышку кассеты затыкают двумя заглушками.

Все образцы снабжают этикетками, на которых указывают номер и вид пробы, дату и место отбора, а также указывают потенциальные помехи определения, замеченные в ходе отбора проб. Для большей надежности измерений возможен сбор двух независимых проб в идентичных условиях.

Образцы как можно скорее после взятия пробы отправляют в лабораторию для анализа. Если образцы не могут быть отправлены в тот же день, их хранят при пониженной температуре.

Фильтры складывают пополам или таким образом, чтобы образовать параллельные складки. Каждый фильтр переносят в отдельный флакон и приливают по 4,0 мл экстрагента. В качестве экстрагента используют смесь ацетонитрила и диметилсульфоксида в объемном соотношении 90:10.

Закрытые флаконы встряхивают на механическом встряхивателе в течение 1 ч.

11 Выполнение измерений

Измерения проводят в тех же условиях, в которых проведена градуировка прибора.

Экстракты переднего и заднего фильтров анализируют отдельно. ДФК определяют по времени удерживания. В случае если на хроматограмме присутствуют несколько пиков веществ, за пик ДФК

принимают сигнал с временем удерживания, наиболее близким к среднему времени удерживания в градуировочных стандартах по 9.5.

Отдельно определяют концентрации ДФК (мкг/мл) в анализируемых экстрактах переднего и заднего фильтров по градуировочному графику или по формуле

$$C_f = \frac{A_s}{RF_{cp} \cdot V_f}, \quad (5)$$

где A_s — площадь пика на хроматограмме;

RF_{cp} — фактор отклика, рассчитанный по 9.5;

V_f — введенный в хроматограф объем (0,01 мл).

Если использовали два - три параллельных определения, то значения содержания ДФК для них усредняют.

Содержание фталевого ангидрида (мг/м³) в анализируемой пробе воздуха определяют по формуле

$$C = \frac{(C_{f,1} + C_{f,2}) \cdot V_f}{V_0} \cdot 0,4697, \quad (6)$$

где $C_{f,1}$ и $C_{f,2}$ — концентрации ДФК в экстрактах переднего и заднего фильтров, мкг/мл;

V_f — конечный объем экстракта (4 мл);

V_0 — объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, л;

коэффициент 0,4697 — отношение молекулярных масс фталевого ангидрида и ДФК.

$$V_0 = \frac{V_f \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}, \quad (7)$$

где P — атмосферное давление при отборе пробы воздуха, мм рт.ст.;

V_f — объем пробы воздуха, измеренный при отборе, л;

t — температура воздуха в местах отбора, °С.

$C_{f,1}$ и $C_{f,2}$ — значения концентраций экстрактов переднего и заднего фильтров, усредненные по количеству параллельных измерений. Результаты измерений считаются достоверными, если значение $C_{f,2}$ не превышает 25 % значения $C_{f,1}$.

12 Оформление результатов измерений

Результат измерения массовой концентрации фталевого ангидрида представляют в следующем виде:

$$(C_{cp} \pm 0,15 \cdot C_{cp}) \text{ мг/м}^3. \quad (8)$$

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, соответствующих разделу 8. Отношение сигнал:шум для определяемого соединения должно быть не менее 5:1. 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 кассету с фильтрами, пропитанными вератриаламином, выдержанную в открытом виде отбора проб соответствующее время, но без продувания воздуха.

Затем холостая 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 ошибок.

Для этого производят анализ третьего из шести калибровочных растворов. Вычисляют для него значение фактора отклика RF_V аналогично 9.5.

Если разность D по формуле $D = \frac{RF_{cp} - RF_V}{RF_{cp}} \cdot 100$ % не превышает 15 %, анализ образцов может быть продолжен, в противном случае требуется заново провести калибровку метода.

13.4 Контроль правильности методом добавок

Контроль проводят для установления возможности выполнения в данной лаборатории измерений с приемлемой точностью и достоверностью. Контроль необходимо проводить через каждые 10 – 20 анализов природных образцов либо не реже одного раза в месяц.

Шесть фильтров, на каждый из которых нанесено шприцем по 450 мкг ДФК (в растворе), полученной по 9.2, выдерживают при комнатной температуре в течение ночи. Образцы устойчивы в течение 15 дней при 0 °С. Фильтры складывают пополам или таким образом, чтобы образовать параллельные складки. Каждый фильтр переносят в отдельный флакон. Приливают по 4,0 мл ацетонитрила и диметилсульфоксида в объемном соотношении 90:10.

Закрытые флаконы встряхивают на механическом встряхивателе в течение 1 ч. Хроматографический анализ проводят в соответствии с разделом 10. Количественное определение массовой концентрации ДФК в анализируемых экстрактах проводят в соответствии с предварительно построенным (9.5) градуировочным графиком. Коэффициент десорбции усредняют по шести измерениям.

$$\alpha_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^6 C_i}{6} \cdot \frac{V}{m} \cdot 100 \%, \quad (9)$$

где α_{cp} – степень десорбции;

C_i – концентрация вещества в исследуемом экстракте, мкг/мл;

V – объем экстракта, мл (по данной методике 4 мл);

m – масса нанесенного на фильтр вещества, мкг (по данной методике 540 мкг).

Значение α_{cp} должно находиться в пределах 95 % – 105 % для образцов, хранящихся в течение 1 – 15 дней при 0 °С. В среднем 98 % вещества должно стабильно десорбироваться с фильтра в течение по крайней мере одного дня при комнатной температуре.

Ключевые слова: фталевый ангидрид, воздушная среда, высокоэффективная жидкостная хроматография

Подписано в печать 01.09.2014. Формат 60x841/8.
Усл. печ. л. 1,40. Тираж 36 экз. Зак. 3247.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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