Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1922—4.1.1934—04

Выпуск 47

Издание официальное

Москва • 2005

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
18 августа 2004 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций амидодианилинметана (дифенилгуанидина) в воздухе рабочей зоны методом фотометрии

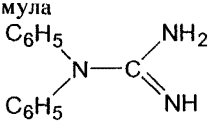
Методические указания МУК 4.1.1924—04

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный фотометрический анализ воздуха рабочей зоны на содержание дифенилгуанидина в диапазоне массовых концентраций от 0,05 до 0,25 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_{13}H_{13}N_3$.

2.3. Молекулярная масса 211,27.

2.4. Регистрационный номер CAS 102-06-7.

2.5. *Физико-химические свойства.* Дифенилгуанидин – твердое мелкокристаллическое вещество белого цвета, без запаха. Температура плавления не ниже 145 °С. Хорошо растворим в хлороформе, этиловом, метиловом, изопропиловом спиртах.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. *Токсикологическая характеристика.* Дифенилгуанидин по степени воздействия на организм относится ко 2 классу опасности (вещество высокоопасное): вызывает жжение в глазах, покраснение век, го-

речь во рту, болезненность в области пищевода. Длительное поступление пыли в организм может привести к разрыхлению десен, понижению кислотности желудочного сока. Длительный контакт с кожей может вызвать дерматиты и экземы.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) дифенилгуанидина в воздухе рабочей зоны – 0,1 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений массовой концентрации дифенилгуанидина с погрешностью, не превышающей ± 19 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации дифенилгуанидина в воздухе рабочей зоны выполняют методом фотометрии.

Метод основан на реакции взаимодействия дифенилгуанидина с хлоранилом (тетрахлор-п-бензохиноном) с образованием окрашенного в синий цвет продукта реакции.

Измерение оптической плотности проводят при длине волны 590 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания дифенилгуанидина в анализируемом объеме раствора 25 мкг.

Нижний предел измерения концентрации дифенилгуанидина в воздухе 0,05 мг/м^3 (при отборе 550 дм^3 воздуха).

Метод специфичен в условиях производства на стадии сушки, фасовки дифенилгуанидина.

Измерению не мешает присутствие анилина, хлорциана.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, устройства, материалы и реактивы, растворы.

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

5.1.1. Фотометр фотоэлектрический КФК-3	ТУ 3-3.2164—89
5.1.2. Аспиратор М 822	ТУ 64-1-862—82
5.1.3. Ротаметр с пределами измерения расхода воздуха от 1 до 20 дм^3/мин	ТУ 64-1-0801-256—80
5.1.4. Фильтродержатель	ТУ 95.72.05—77
5.1.5. Весы лабораторные ВЛР-200	ГОСТ 24104—01
5.1.6. Гири, набор (1—100) г F_1	ГОСТ 7328—82

5.1.7. Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
5.1.8. Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2	ГОСТ 215—73
5.1.9. Стаканчик СВ-14/8	ГОСТ 25336—82
5.1.10. Цилиндр 3-50	ГОСТ 1770—74
5.1.11. Колба мерная 2-50-2, 2-200-2	ГОСТ 1770—74
5.1.12. Пипетка 1-1-2-1, 1-1-2-5	ГОСТ 29227—91
5.1.13. Пробирки П-2-5-14/23 ХС	ГОСТ 1770—74
5.1.14. Дефлегматор 100-14/23 ТС	ГОСТ 25336—82
5.1.15. Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—86

5.2. Реактивы, растворы

5.2.1. Дифенилгуанидин технический, с массовой долей не менее 97 %, определенной с абсолютной погрешностью ± 0,7 %	ТУ 2491-43220031-001—01
5.2.2. Хлороформ стабилизированный	ГОСТ 20015—88
5.2.3. Хлоранил, ч, раствор с массовой концентрацией 2 мг/см^3	ТУ 6-09-15—70

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МВИ.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими, легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

6.2. При проведении анализов горючих и вредных веществ должны соблюдаться меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91.

6.3. При выполнении измерений с использованием фотоколориметра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцию по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним специальным образованием, прошедших соответствующую подготовку и имеющих навыки работы на фотоколориметре.

8. Условия выполнения измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре окружающего воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений оптической плотности на фотоколориметре КФК-3 проводят в условиях, рекомендованных технической документацией на прибор.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку фотоколориметра, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Стандартный раствор дифенилгуанидина с массовой концентрацией 0,125 мг/см^3

0,0250 г дифенилгуанидина, с учетом содержания основного вещества, помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят объем до метки хлороформом, перемешивают. Раствор устойчив в течение рабочего дня.

9.1.2. Раствор хлоранила с массовой концентрацией 2 мг/см^3

0,1 г хлоранила помещают в колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем до метки хлороформом, перемешивают Раствор устойчив при комнатной температуре при хранении в темном месте в течение недели.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотометра фотоэлектрического КФК-3 проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности анализируемого раствора от содержания дифенилгуанидина, устанавливают по пяти сериям градуировочных растворов, проводя по пять параллельных определений для каждой серии. Растворы готовят в мерных пробирках вместимостью 5 см^3. Для этого, в соответствии с табл. 1, в каждую пробирку вносят соответствующие объемы стандартного раствора дифенилгуанидина и хлороформа, приливают по 1 см^3 раствора хлоранила, перемешивают, снабжают дефлегматором и помещают на водяную баню при температуре (45—50) °С на 10 мин. Полученные растворы охлаждают до комнатной температуры, объем доводят до 5 см^3 хлороформом и измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 590 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор № 1, табл. 1).

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении дифенилгуанидина

№ градуировочного раствора	Стандартный раствор дифенилгуанидина, $см^3$	Хлороформ, $см^3$	Содержание дифенилгуанидина в градуировочном растворе, мкг
1	0	4	0
2	0,2	3,8	25
3	0,4	3,6	50
4	0,6	3,4	75
5	0,8	3,2	100
6	1,0	3,0	125

Градуировочные растворы устойчивы в течение рабочего дня.

Находят среднее значение оптической плотности по пяти сериям растворов и строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующее им содержание дифенилгуанидина в градуировочном растворе, мкг.

Проверку градуировочного графика проводят один раз в квартал и при изменении условий анализа.

9.4. Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 20 $дм^3$/мин аспирируют через обеззоленный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для определения 0,5 ПДК дифенилгуанидина следует отобрать 550 $дм^3$ воздуха.

Пробы хранятся в закрытых стаканчиках в течение суток.

10. Выполнение измерений

Фильтр с пробой воздуха помещают в стаканчик с крышкой, приливают 2 $см^3$ хлороформа, оставляют на 2—3 мин, периодически помешивая стеклянной палочкой. Экстракт сливают в мерную пробирку вместимостью 5 $см^3$. Экстракцию повторяют дважды. Доводят объем экстрактов до 4 $см^3$ хлороформом. В пробирку вносят пипеткой 1 $см^3$ раствора хлоранила, перемешивают, снабжают дефлегматором и помещают на водяную баню при температуре (45—50) °С на 10 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора до 5 $см^3$ хлороформом и измеряют оптическую плотность по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно с анализируемой пробой, используя чистый фильтр, в соответствии с п. 9.3. Степень десорбции дифенилгуанидина с фильтра составляет 94 %.

Содержание дифенилгуанидина в анализируемом объеме раствора *a*, мкг, определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию дифенилгуанидина (*C*, мг/м^3) в пробе воздуха рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{0{,}94 \cdot V}, \text{ где} \qquad (1)$$

a – содержание дифенилгуанидина в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг;

0,94 – степень извлечения дифенилгуанидина из фильтра, полученная экспериментально;

V – объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к нормальным условиям, дм^3 (прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$C \pm \Delta$ мг/м^3 при $P = 0{,}95$; где Δ – характеристика абсолютной погрешности. Значение $\Delta = \pm 0{,}19 \cdot C$ мг/м^3 при $P = 0{,}95$.

13. Контроль погрешности методики

Таблица 2

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых концентраций дифенилгуанидина, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, $\pm\delta$, %	норматив оперативного контроля погрешности, *K*, % ($P = 0{,}90$; $m = 3$)	норматив оперативного контроля воспроизводимости, *D*, % ($P = 0{,}95$; $m = 2$)
от 0,05 до 0,25	19	15	21

13.1. Внутренний оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для оперативного контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Отбор проб воздуха осуществляют одновременно на два фильтра с использованием двух каналов аспиратора.

Отобранные пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа двумя аналитиками, используют разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов.

Контроль воспроизводимости проводят путем сравнивания результата контрольной процедуры $D_к$ с нормативом контроля воспроизводимости $D_н$.

Рассчитывают результат контрольной процедуры $D_к$, равный расхождению двух результатов измерений концентраций

$$D_к = |C_1 - C_2| \le D_н, \text{ где} \qquad (2)$$

C_1, C_2 – результаты анализа двух проб воздуха, отобранных одновременно на два фильтра на двух каналах аспиратора;

$D_н = 0{,}21 \cdot C$ – норматив контроля воспроизводимости;

C – среднее арифметическое результатов двух измерений.

Если выполняется условие $D_к \le D_н$, то воспроизводимость измерения считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности устраняют их.

13.2. Оперативный контроль погрешности МВИ с помощью аттестованных растворов

13.2.1. Приготовление аттестованных растворов дифенилгуанидина

Массу навески 0,2500 г дифенилгуанидина с учетом содержания основного вещества помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят объем раствора до метки хлороформом и тщательно перемешивают. Получают исходный раствор с массовой концентрацией 1,25 мг/см^3.

В три мерные колбы вместимостью 50 см^3 с помощью пипеток вместимостью 1 и 5 см^3 вносят 1; 3; 5 см^3 исходного раствора дифенилгуанидина и доводят объем раствора до метки хлороформом. Получают растворы с массовыми концентрациями 0,025 мг/см^3 (раствор № 1); 0,075 мг/см^3 (раствор № 2); 0,125 мг/см^3 (раствор № 3) соответственно. Растворы устойчивы в течение рабочего дня.

Значение относительной погрешности приготовления массовой концентрации дифенилгуанидина в аттестованном растворе № 1 не превышает + 0,7 %, в растворе № 2 – ± 1,8 %, в растворе № 3 – ± 1,0 % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

13.2.2. Измерение массовой концентрации дифенилгуанидина в аттестованных растворах

В три мерные пробирки вместимостью 5 см^3 вносят по 1 см^3 аттестованных растворов, приготовленных по п. 13.2.1, далее выполнение измерения проводят аналогично п. 9.3.

Содержание дифенилгуанидина в анализируемом объеме раствора *а*, мкг, определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

Массовую концентрацию дифенилгуанидина в анализируемом растворе *С*, мг/см^3, рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{б \cdot 1000}, \text{ где} \qquad (3)$$

б – объем анализируемого раствора, см^3.

13.2.3. Обработка результатов контроля погрешности МВИ

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов двух измерений дифенилгуанидина в аттестованном растворе по формуле:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2}, \text{ где} \qquad (4)$$

C_1 и C_2 – результаты параллельных измерений дифенилгуанидина в аттестованном растворе.

Точность измерения считается удовлетворительной, если полученное значение удовлетворяет условию:

$$|C_0 - C| \le K, \text{ где} \qquad (5)$$

С – результат контрольного измерения концентрации дифенилгуанидина в аттестованном растворе;

C_0 – аттестованное значение концентрации дифенилгуанидина в растворе;

$K = 0{,}15 \cdot C$ норматив оперативного контроля точности при $P = 0{,}90$.

Если точность контрольных измерений признана неудовлетворительной, эксперимент повторяют с использованием других проб. При повторном несоответствии полученных результатов нормативу контроля точности выясняют причины и устраняют их.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из трех проб требуется 2 ч.

Методические указания разработаны: НИЦ «Экос» ЗАО «Алгама», г. Москва (Рыжов В. С.); Аналитическая лаборатория НИЦ ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск (Николаева Г. С., Журавель И. Ф.).

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °С и давление 101,33 кПа) проводят по формуле:

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

V_t – объем воздуха, отобранного для анализа, дм^3;

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

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

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

Приложение 2

Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям

	Давление *P*, кПа/мм рт. ст.									
t °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	1,2058	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	0,0054	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
	,9049	0,9099	0,9149	0,9199	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471

gost.e-ecolog.ru