Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний
МУК 4.1.1711—4.1.1733—03

Выпуск 45

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
29 июня 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Спектрофотометрическое измерение массовых концентраций N-(1,1-диметилэтил)-2-бензотиазолсульфенамида (сульфенамида Т) в воздухе рабочей зоны

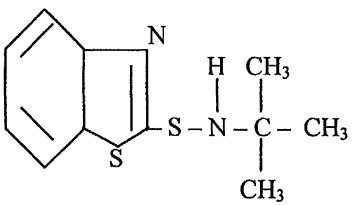
Методические указания МУК 4.1.1721—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный спектрофотометрический анализ воздуха рабочей зоны на содержание сульфенамида Т в диапазоне массовых концентраций от 1,6 до 23,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_{11}H_{14}N_2S_2$.

2.3. Молекулярная масса 238,34.

2.4. Регистрационный номер CAS 95-31-8.

2.5. Физико-химические свойства.

Сульфенамид Т – порошок, микрогранулы, гранулы и чешуйки от светло желтого до серого цвета. Удельный вес 1,27 г/см^3. Температура плавления 105—110 °С. Умеренно растворим в этиловом спирте, плохо растворим в петролейном эфире. В воде не растворяется.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Сульфенамид Т обладает умеренно выраженным токсическим действием.

Класс опасности – третий.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны – 6 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой, граница относительной погрешности (и ее случайная составляющая) при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает значений, приведенных в табл. 1 в зависимости от поддиапазона измерений.

Таблица 1

Характеристики погрешности (при P = 0,95)

Диапазоны измерений, мг/м^3	Границы относительной погрешности, δ, % (P = 0,95)	Характеристика относительной случайной составляющей погрешности, σ (δ), %
1,6—5,0	± 25	12
5—15	± 23	10
15—23	± 16	6

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации сульфенамида Т выполняют спектрофотометрическим методом. Метод основан на способности растворов сульфенамида Т поглощать свет в ультрафиолетовой области спектра.

Измерение проводят при длине волны 230 нм.

Отбор проб проводится с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения массовой концентрации сульфенамида Т в анализируемом объеме пробы – 0,5 мкг/см^3.

Нижний предел измерения массовой концентрации сульфенамида Т в воздухе – 1,6 мг/м^3 (при отборе 3 дм^3 воздуха).

Измерению не мешают 2-меркаптобензотиазол и трет-бутиламин.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

При выполнении измерений применяются следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы.

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Спектрофотометр марки СФ-26	
Аспирационное устройство, модель 822	ГОСТ 2.6.01—86
Колбы мерные, вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770—74 Е
Пипетки, вместимостью 1, 2, 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Весы аналитические лабораторные общего назначения 2-го класса точности типа ВЛР-200	ГОСТ 24104—88Е
Пробирки колориметрические, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 1770—74 Е
Фильтродержатель	ТУ 95-743—80
Кюветы кварцевые с толщиной оптического слоя 10 мм	
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-743—80
Бюксы, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 25336—82Е

5.2 Реактивы

Сульфенамид Т, с массовой долей основного вещества не менее 98 %	ТУ 2491-277-00204168—96
Спирт этиловый, ректификат	ГОСТ 18300—74

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

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами необходимо соблюдать требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легко воспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

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

6.3. При выполнении измерений с использованием спектрофотометра необходимо соблюдать правила электробезопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.019—79, а также правила, изложенные в инструкции по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица, имеющие образование не ниже среднего специального и навыки работы на спектрофотометре.

8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении от 84,0 до 106,0 кПа (от 630 до 795 мм. рт.ст) и влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на спектрофотометре проводят в условиях, рекомендованных инструкцией по эксплуатации прибора.

9. Подготовка к выполнению измерений

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

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. *Стандартный раствор № 1* сульфенамида Т с массовой концентрацией 5 мг/см^3 готовят следующим образом. Взвешивают навеску сульфенамида Т массой 500 мг, количественно переносят ее в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в этиловом спирте, доводят уровень жидкости в колбе до метки этиловым спиртом. Раствор хранят не более двух недель при температуре не выше 15 °С (в холодильнике).

9.1.2. *Стандартный раствор № 2* сульфенамида Т с концентрацией 500 мкг/см^3 готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 этиловым спиртом. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 стандартного раствора № 1, доводят уровень жидкости в колбе до метки этиловым спиртом, перемешивают. Раствор хранят не более двух недель при температуре не выше 15 °С (в холодильнике).

9.1.3 *Стандартный раствор № 3* сульфенамида Т с массовой концентрацией 50 мкг/см^3 готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 2 этиловым спиртом. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 стандартного раствора № 2, доводят уровень жидкости в колбе до метки этиловым спиртом, перемешивают. Раствор хранят не более трех дней при температуре не выше 15 °С (в холодильнике).

9.2. Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.3 Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности растворов от массовой концентрации сульфенамида Т в растворе, устанавливают по 6 сериям растворов из 5 параллельных определений для каждой серии согласно данным табл. 2.

Градуировочные растворы устойчивы в течение 6 ч.

Приготовленные градуировочные растворы перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность при длине волны 230 нм в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор № 1 в табл. 2).

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении сульфенамида Т

Номер раствора	Объем стандартного раствора № 3 сульфенамида Т, см^3	Объем этилового спирта, см^3	Массовая концентрация сульфенамида Т, мкг/см^3
1	0	10	0
2	0,1	9,9	0,5
3	0,4	9,6	2,0
4	0,6	9,4	3,0
5	0,8	9,2	4,0
6	1,0	9,0	5,0
7	1,4	8,6	7,0

Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующие им значения массовой концентрации вещества в градуировочном растворе (мкг/см^3).

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в три месяца, а также после ремонта прибора и смены реактивов.

9.4. Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 1,0 дм^3/мин аспирируют через фильтр АФА-ВП-10, помещенный в фильтродержатель. Для измерения $^1/_2$ ПДК необходимо отобрать 2,0 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб один месяц.

10. Выполнение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в бюксу и заливают 10,0 см^3 этилового спирта, оставляют на 10—15 мин, периодически встряхивая для лучшего растворения вещества. Степень десорбции сульфенамида Т с фильтра 98 %.

Оптическую плотность полученного анализируемого раствора пробы измеряют аналогично градуировочным растворам по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно с раствором пробы, обрабатывая чистый фильтр 10,0 см^3 этилового спирта.

Количественное определение массовой концентрации сульфенамида Т (мкг/см^3) в анализируемой пробе проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Вычисление результатов измерения

Массовую концентрацию сульфенамида Т в воздухе (C, мг/м^3) вычисляют по формуле:

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

a – концентрация сульфенамида Т в анализируемом растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

$в$ – общий объем раствора пробы, см^3;

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

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$$(C \pm 0{,}01 \cdot C \cdot \delta) \text{ мг/м}^3 \text{ при } P = 0{,}95, \text{ где}$$

C – концентрация сульфенамида Т, мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности, табл. 1, %

13. Контроль погрешности методики КХА

Значение границ относительной погрешности, нормативов оперативного контроля воспроизводимости и погрешности приведены в табл. 3.

Таблица 3

Диапазон массовых концентраций сульфенамида Т в воздухе рабочей зоны, мг/м^3	Границы относительной погрешности, % ($P = 0{,}95$), δ	Нормативы оперативного контроля	
		Воспроизводимости, ($m = 2$), ($P = 0{,}95$), D,%	Погрешности ($P = 0{,}90$), K, %
1,6—5,0	± 25	34	$K = 0{,}84 \cdot 0{,}23 \sqrt{C^2 + C_D^2}$
5,0—15,0	± 23	30	$K = 0{,}84 \cdot 0{,}21 \sqrt{C^2 + C_D^2}$
15—23	± 16	16	$K = 0{,}84 \cdot 0{,}13 \sqrt{C^2 + C_D^2}$

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны.

Для проведения процедуры контроля воспроизводимости отбирают удвоенный объем воздуха рабочей зоны. Для этого отбор проб производится одновременно двумя операторами (оператор А и оператор Б) с использованием двух разных аспирирующих устройств.

Далее анализ отобранных проб проводят в полном соответствии с методикой, получают результаты анализа C_1, C_2.

Результат контроля считают удовлетворительным, если выполняется условие:

$$| C_1 - C_2 | \le D, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы, полученный оператором А, мг/м^3;

C_2 – результат анализа этой же пробы, полученный оператором Б, мг/м^3;

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости (табл. 3).

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют.

Если при повторном проведении процедуры внутреннего оперативного контроля воспроизводимости условие вновь не выполняется, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

13.2. Оперативный контроль погрешности

13.2.1. Оперативный контроль погрешности выполняют в одной серии с анализом рабочих проб.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны.

13.2.2. Для проведения процедуры контроля погрешности отбирают удвоенный объем воздуха рабочей зоны. Для этого отбор проб производится одновременно на два фильтра, подключенных параллельно друг другу к одному аспирирующему устройству.

13.2.3. После завершения отбора с одним из двух фильтров проводят операции по п. 10, получают результат измерений C_1 (мг/м^3).

13.2.4. На второй фильтр при помощи микрошприца наносят добавку стандартного раствора № 1 сульфенамида Т.

Рекомендуемые объемы добавок в зависимости от результата измерений C_1 приведены в табл. 4.

Таблица 4

Диапазон измерений, мг/м^3	Рекомендуемый объем добавки, $V_д$, мм^3	Величина добавки анализируемого компонента, $C_д$ мг/м^3 при V = 3,0 дм^3
1,6—5,0	2	3,33
5,0—15,0	5	8,3

13.2.5 Фильтр с добавкой подсушивают на воздухе до удаления этилового спирта, затем с ними выполняют операции по п. 10, получают результат измерений C_2 (мг/м^3).

Результаты C_1 и C_2 получают в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Решение об удовлетворительном результате контроля принимают при выполнении условия:

$$| C_2 - C_1 - C_д | \le K, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы, мг/м^3;

C_2 – результат анализа пробы с добавкой, мг/м^3;

C_D – величина добавки анализируемого компонента (мг/м^3), приведена в табл. 4 (для случая, когда объем пробы, приведенный к нормальным условиям, равен 3,0 дм^3).

В общем случае величину добавки рассчитывают по формуле:

$$C_д = V_D \cdot 1\,000/V, \text{ где}$$

V_D – объем добавленного исходного раствора № 1 сульфенамида Т, мм^3;

V – приведенный к нормальным условиям (прилож. 1) объем пробы воздуха (дм^3);

K – норматив оперативного контроля погрешности, рассчитывают по формуле:

$$K = 0{,}84\sqrt{\Delta_{C_1}^2 + \Delta_{C_2}^2}, \text{ при } P = 0{,}90, \text{ где}$$

Δ_{C_2} – характеристика погрешности, соответствующая поддиапазону измерений, в который попадает результат измерений содержания сульфенамида Т в пробе с добавкой, мг/м^3;

Δ_{C_1} – характеристика погрешности, соответствующая поддиапазону измерений, в который попадает результат измерений содержания сульфенамида Т в исходной пробе, мг/м^3;

$$\Delta c_1(\Delta c_2) = 0{,}01 \times \delta \times C_1(C_2), \text{ где}$$

δ – граница относительной погрешности результатов измерений для того из поддиапазонов, в который попадает результат измерений $C_1(C_2)$, приведена в табл. 1, %.

Если условие не выполняется, эксперимент повторяют.

При повторном нарушении выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 1 ч 30 мин.

Методические указания разработаны ГУ НИИ медицины труда РАМН (Е. М. Малинина).

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:

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot (273+20) \cdot P}{(273+t) \cdot 101{,}33}$$, 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 Р, 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
+38	0,9049	0,9099	0,9149	0,9199	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471

Приложение 3

Указатель основных синонимов, технических, торговых и фирменных названий веществ

	стр.
1. Димезон S	74
2. Индометацин	170
3. Имипротрин	97
4. Метомил	138
5. Метсульфурон-метил	146
6. Мирамистин	80
7. Ортофталевый альдегид	21
8. Пероксигидрат фторида калия	113
9. Перфтор-2-метил-3-окса-октановая кислота	162
10. Сульфенамид Т	88
11. Супражил $^{MNS}/_{90}$	121
12. Супражил WP	37
13. Тетраацетилэтилендиамин	29
14. Трибенуронметил	154
15. Хладон 227-еа	64
16. Цетилпиридиний хлорид моногидрат	45
17. Циклобутанкарбонитрил	129
18. Щавелевая кислота дигидрат	178
19. Этиленмочевина	105

gost.e-ecolog.ru