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, N' – бис (диацетил) этан – 1,2-диамина (тетраацетилэтилендиамина) в воздухе рабочей зоны

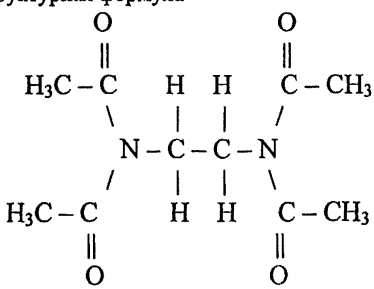
Методические указания
МУК 4.1.1714—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный спектрофотометрический анализ воздуха рабочей зоны на содержание тетраацетилэтилендиамина в диапазоне массовых концентраций 1,0—6,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_{10}H_{16}N_2O_4$.

2.3. Молекулярная масса 228,12.

2.4. Регистрационный номер CAS 10543-57-4.

2.5. Физико-химические свойства.

Тетраацетилэтилендиамин – бледно-желтый кристаллический порошок, Т плавления 152 °С, растворимость в воде 1 г/дм^3 при 20 °С, растворим в органических растворителях.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Тетраацетилэтилендиамин обладает общетоксическим действием.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) тетраацетилэтилендиамина в воздухе рабочей зоны 2,0 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений тетраацетилэтилендиамина с относительной погрешностью, не превышающей ± 20,9 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации тетраацетилэтилендиамина выполняют методом спектрофотометрии.

Метод определения основан на реакции взаимодействия аммиака (продукта разложения тетраацетилэтилендиамина в щелочной среде) с реактивом Несслера с образованием окрашенного в желтый цвет продукта реакции.

Измерение проводят при длине волны 440 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания тетраацетилэтилендиамина – 15 мкг в анализируемом объеме пробы.

Нижний предел измерения концентрации тетраацетилэтилендиамина в воздухе 1,0 мг/м^3 (при отборе 30 дм^3 воздуха).

Метод специфичен в условиях производства тетраацетилэтилендиамина.

Измерению мешает аммиак, но его влияние устраняется при отборе проб воздуха.

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

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

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Спектрофотометр марки СФ-46	
Аспирационное устройство, модель 822	ГОСТ 2.6.01—86
Фильтродержатель	ТУ 95-72-05—77
Колбы мерные, вместимостью 25, 100 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки, вместимостью 1, 5 и 10 $см^3$	ГОСТ 29227—91
Пробирки с пришлифованными воздушными холодильниками, длина воздушного холодильника 50 см, диаметр 0,5 см	
Кюветы с толщиной оптического слоя 10 мм	
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—88Е
Фильтры АФА-ХА-20	ТУ 95-743—80
или обеззоленные фильтры «синяя лента», диаметр 6 см	ГОСТ 12026—76
Баня водяная	ТУ 64-1-2850—76
Бюксы стеклянные, вместимостью 25 $см^3$	ГОСТ 7148—70
Стеклянные палочки	ГОСТ 25336—82Е

5.2. Реактивы, растворы

Тетраацетилэтилендиамин с содержанием вещества не менее 98 %	ТУ 7-08-656—77
Гидроксид натрия, хч, 10 %-й раствор	ГОСТ 4328—77
Реактив Несслера, чда	ТУ 6-09-2089—72
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификацией не хуже приведенных в разделе.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и 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 спектрофотометра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или среднеспециальным образованием, имеющие навыки работы на спектрофотометре.

8. Условия измерений

8.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84,0—106,0 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 %.

8.2.Выполнение измерений на спектрофотометре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

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

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. *Стандартный раствор № 1* тетраацетилэтилендиамина с концентрацией 300 мкг/см^3 готовят растворением 30 мг вещества в мерной колбе, вместимостью 100 см^3 в воде. Раствор устойчив в течение 3 дней.

9.1.2. *Стандартный раствор № 2* тетраацетилэтилендиамина с концентрацией 30 мкг/см^3 готовят растворением 2,5 см^3 стандартного раствора № 1 водой в мерной колбе вместимостью 25 см^3. Раствор устойчив в течение 3 дней.

9.1.3. *Раствор гидроксида натрия 10 %-й.*

В колбу вместимостью 100 см^3, помещают 10 г гидроксида натрия и приливают 90 см^3 дистиллированной воды.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности растворов от массы тетраацетилэтилендиамина, устанавливают по 6 сериям раствора из 5 параллельных определений для каждой серии согласно табл. 1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении тетраацетилэтилендиамина

Номер стандарта	Стандартный раствор № 2, $см^3$	Вода дистиллированная, $см^3$	Содержание тетраацетилэтилендиамина в градуировочном растворе, мкг
1	0	3,0	0
2	0,5	2,5	15
3	0,7	2,3	21
4	1,0	2,0	30
5	1,5	1,5	45
6	2,0	1,0	60
7	3,0	0	90

Градуировочные растворы устойчивы в течение часа.

В подготовленные градуировочные растворы добавляют по 1 $см^3$ 10 %-го раствора гидроксида натрия, перемешивают и помещают в кипящую водяную баню на 20 мин, затем охлаждают, добавляют по 0,5 $см^3$ реактива Несслера и через 5 мин измеряют оптическую плотность растворов в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 440 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор № 1 по табл. 1).

Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующие им величины содержания вещества в градуировочном растворе (мкг).

Проверка градуировочного графика проводится 1 раз в три месяца или в случае изменения условий анализа.

9.4. Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 2 $дм^3$/мин аспирируют через фильтр АФА-ХА-20, помещенный в фильтродержатель. Для измерения $^1/_2$ ОБУВ

тетраацетилэтилендиамина необходимо отобрать 30 дм^3 воздуха. Отобранные пробы хранятся не более суток в холодильнике.

10. Выполнение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в бюксу, заливают 6 см^3 воды и оставляют на 5—10 мин, периодически помешивая стеклянной палочкой для лучшего растворения вещества. Затем фильтр отжимают и удаляют.

Степень десорбции вещества с фильтра 98 %.

Для анализа отбирают 3 см^3 раствора.

Далее анализ проводят аналогично градуировочным растворам.

Оптическую плотность анализируемого раствора пробы определяют по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно и аналогично пробам, используя чистый фильтр.

Количественное определение содержания тетраацетилэтилендиамина (мкг) в анализируемом объеме раствора проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Вычисление результатов измерения

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

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

a – содержание вещества в анализируемом объеме раствора пробы, найденное по градуировочному графику, мкг;

B – общий объем раствора пробы, см^3;

$б$ – объем раствора пробы, взятой для анализа, 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:

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

δ_{Σ}– характеристика суммарной погрешности (табл. 2);

C – значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе.

13. Контроль погрешности методики КХА

Таблица 2

Значения погрешности, норматива контроля погрешности и норматива контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых массовых концентраций тетраацетилэтилендиамина, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики			
	Границы относительного значения суммарной погрешности ± δ_2%, (P = 0,95)	Норматив контроля сходимости, d, %, (P = 0,95)	Норматив контроля воспроизводимости, D, %, (P = 0,95)	Норматив контроля погрешности, K, %, (P = 0,90)
1,0—6,0	20,9	8,3	24,8	24,9

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в пробе – C.

13.1. Контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора пробы экстракт с фильтра делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа в разных лабораториях или в одной, используя при этом разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов. Относительные расхождения между двумя результатами измерений не должны превышать норматива контроля воспроизводимости.

$$\frac{2\left|C_1 - C_2\right|}{(C_1 + C_2)} \le 0{,}01\,D\text{, где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа этой же пробы, полученный в другой лаборатории или в этой же, но другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов;

D – допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы (табл. 2).

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива

D выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

13.2. Контроль погрешности

Контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора пробы экстракт с фильтра делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы – C_1. Вторую часть разбавляют соответствующим растворителем в два раза и снова делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, – C_2. Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (X) до массовой концентрации исходной рабочей пробы (C_1) (общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой – C_3. Результаты анализа исходной рабочей пробы – C_1, рабочей пробы, разбавленной в два раза, – C_2, и рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой – C_3, получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|C_3 - C_2 - X| + |2C_2 - C_1| \leq 0{,}01\, K / C_1, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза;

C_3 – результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой анализируемого компонента;

X – величина добавки анализируемого компонента;

K – норматив контроля погрешности, табл. 2.

14. Нормы затрат времени на анализ

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

Методические указания разработаны НИЦ «ЭКОС», Москва (В. А. Рыжов).

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° С	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