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

Спектрофотометрическое измерение массовых концентраций 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида в воздухе рабочей зоны

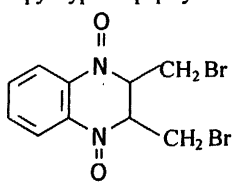
Методические указания МУК 4.1.1929—04

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный спектрофотометрический анализ воздуха рабочей зоны на содержание 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида в диапазоне массовых концентраций 0,05—0,6 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: $C_{10}H_8N_2O_2Br_2$.

2.3. Молекулярная масса: 348,0.

2.4. Регистрационный номер CAS 18080-67-6.

2.5. *Физико-химические свойства:* 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксид – кристаллический порошок зеленовато-желтого цвета, без запаха, температура плавления – 177 °С, не растворим в воде, хлороформе, этаноле, эфире, бензоле, гексане. Растворим в диметилсульфоксиде.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. *Токсикологическая характеристика:* 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксид обладает общетоксическим и выраженным раздражающим действием.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида с погрешностью, не превышающей ± 21 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерения массовой концентрации 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида выполняют методом спектрофотометрии.

Метод основан на способности растворов 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида в диметилсульфоксиде поглощать свет в ультрафиолетовой области спектра.

Измерение проводят при длине волны 280 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида в анализируемом объеме пробы – 5мкг.

Нижний предел измерения массовой концентрации 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида в воздухе – 0,05 мг/м^3 (при отборе 100 дм^3 воздуха).

Метод специфичен в условиях производства хиноксидина. Определение избирательно на стадии сушки, просеивания. Определению не мешают пары этилового и изопропилового спиртов.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

5.1.1. Спектрофотометр марки СФ-26	
5.1.2. Весы лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—88Е
5.1.3. Аспирационное устройство, модель 822	ГОСТ 2.6.01—86
5.1.4. Фильтродержатель	ТУ 95-72-05—77
5.1.5. Фильтры бумажные беззольные, «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—77
5.1.6. Колбы мерные, вместимостью 25 см^3	ГОСТ 1770—74Е

5.1.7. Пипетки, вместимостью 1, 2, 5, 10 $см^3$ ГОСТ 29227—91
5.1.8. Пробирки мерные с пришлифованными пробками, вместимостью 5 и 10 $см^3$ ГОСТ 25336—82Е
5.1.9. Стаканы химические, вместимостью 25 $см^3$ ГОСТ 25336—82Е
5.1.10. Палочки стеклянные ГОСТ 25336—82Е
5.1.11. Кюветы с толщиной оптического слоя 10 мм
5.1.12. Дистиллятор ТУ 61-1-721—79

5.2. Реактивы

5.2.1. 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксид, с содержанием основного вещества не менее 98,0 % СТП 9331-002-05768527—98
5.2.2. Диметилсульфоксид, хч ТУ 6-09-3818—77

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

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими 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 инструкцию по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации операторов

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

8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят 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. Основной стандартный раствор 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида с концентрацией 1 мг/см^3 готовят растворением 25 мг 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида в мерной колбе вместимостью 25 см^3 в диметилсульфоксиде. Раствор устойчив в течение недели.

9.1.2. Стандартный раствор № 1 с концентрацией 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида 100 мкг/см^3 готовят соответствующим разбавлением 2,5 см^3 основного стандартного раствора диметилсульфоксидом в мерной колбе вместимостью 25 см^3. Раствор устойчив в течение недели.

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 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида, устанавливают по 6 сериям растворов из 5 параллельных определений для каждой серии согласно табл. 1.

Градуировочные растворы устойчивы в течение часа.

Подготовленные градуировочные растворы перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 280 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор № 1 по табл. 1).

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида

Номер стандарта	Стандартный раствор 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида № 1, см^3	Диметилсульфоксид, см^3	Концентрация 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида в градуировочном растворе, мкг/см^3	Содержание 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида в градуировочном растворе, мкг
1	0	5,0	0	0
2	0,05	4,95	1	5
3	0,1	4,9	2	10
4	0,2	4,8	4	20
5	0,3	4,7	6	30
6	0,4	4,6	8	40
7	0,6	4,4	12	60

Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующие им величины содержания 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида в градуировочном растворе (мкг).

Проверку градуировочного графика проводят не реже одного раза в квартал, а также в случае использования новой партии реактивов или при изменении других условий проведения анализа.

9.4. Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 10 дм^3/мин аспирируют через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель. Для измерения ½ ОБУВ 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида следует отобрать 100 дм^3 воздуха. Отобранные пробы могут храниться в пробирках с пришлифованными пробками в течение недели.

10. Выполнение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в химический стакан вместимостью 25 см^3, заливают 5 см^3 диметилсульфоксида и оставляют на 10—15 мин, периодически помешивая стеклянной палочкой для лучшего растворения 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида. Затем фильтр отжимают стеклянной палочкой и повторно обрабатывают 5 см^3 диметилсульфоксида. Фильтр снова тщательно отжимают стеклянной палочкой и удаляют. Растворы количественно переносят в пробирки вместимостью 5 см^3. Объем раствора пробы доводят до 5 см^3 диметилсульфоксидом. Степень десорбции 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида с фильтра 98 %.

Оптическую плотность анализируемого раствора пробы измеряют аналогично градуировочным растворам по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно и аналогично пробе, используя чистый фильтр.

Количественное определение содержания 2,3–ди(бромметил) хиноксалин–1,4–диоксида (в мкг) в анализируемом объеме раствора пробы проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Вычисление результатов измерения

Массовую концентрацию 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида (C, мг/м^3) в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a}{V}, \text{ где}$$

a – содержание 2,3–ди(бромметил)хиноксалин–1,4–диоксида в анализируемом объеме раствора пробы, найденное по градуировочному графику, мкг;

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

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$$C \pm \Delta, \text{ мг/м}^3, P = 0,95$$

Значение $\Delta = 0,0040 + 0,21\ C$ мг/м^3, где

Δ – характеристика погрешности.

13. Контроль погрешности методики КХА

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Диапазон определяемых массовых концентраций 2,3-ди(бромметил) хиноксалин-1,4-диоксида, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, Δ, мг/ м^3, $P = 0,95$	норматив оперативного контроля погрешности, K, мг/м^3, ($P = 0,90$, $m = 3$)	норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м^3, ($P = 0,95$, $m = 2$)
0,05—0,6	0,0040 + 0,21 C	0,0056 + 0,26 C	0,016 + 0,33 C

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

13.1. Оперативный контроль погрешности

Оперативный 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:

$$|C_3 - C_2 - X| + |2C_2 - C_1| \le K, \text{ где}$$

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 оперативного контроля погрешности.

$$K = 0{,}0056 + 0{,}26\,C \text{ (мг/м}^3\text{)}$$

13.2. Оперативный 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. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|C_1 - C_2| \le D, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

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

D – допустимые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы.

$$D = 0{,}016 + 0{,}33\,C \text{ (мг/м}^3\text{)}$$

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D, 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: ГУП «Всероссийский научный центр по безопасности биологически активных веществ» (ГУП «ВНЦ БАВ») (В. П. Жестков, В. Ф. Алещенко, Л. И. Крымова, А. П. Крымов).

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
[illegible]	0,9049	0,9099	0,9149	0,9199	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471

gost.e-ecolog.ru