Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний МУК 4.1.1734–4.1.1754–03

Выпуск 46

Издание официальное

Москва • 2008

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 мацеробациллина ГЗх-СХ в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1743—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный спектрофотометрический анализ воздуха рабочей зоны на содержание мацеробациллина ГЗх-СХ в диапазоне концентраций 1,0—10,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Физико-химические свойства.

Мацеробациллин ГЗх-СХ представляет собой однородный порошок светло-бежевого цвета без резкого запаха, хорошо растворим в воде.

2.2. Токсикологическая характеристика.

Обладает общетоксическим действием.

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

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 18 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации мацеробациллина ГЗх-СХ выполняется методом спектрофотометрии.

Метод определения основан на наличии у мацеробациллина Г3х-СХ пектат-трансэлиминазной активности, выражающейся в расщеплении α-1,4-связей низкометаксилированного пектина с образованием продуктов реакции с ненасыщенными связями между 4-м и 5-м атомами углерода в молекуле галактуроновой кислоты. Продукты распада пектина обладают максимумом оптического поглощения при длине волны 235 нм. Метод основан на прямом спектрофотометрическом измерении оптической плотности раствора, содержащего продукты распада пектина.

За единицу активности принята такая масса фермента, которая в течение 1 ч (40 °С) вызывает образование ненасыщенных продуктов реакции, увеличивающих оптическую плотность реакционной смеси на 0,1Д.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания мацеробациллина Г3х-СХ в анализируемой пробе (2,5 $см^3$) – 50 мкг.

Нижний предел измерения концентрации мацеробациллина Г3х-СХ в воздухе при отборе 100 $дм^3$ воздуха – 1,0 $мг/м^3$.

Метод селективен в условиях производства мацеробациллина Г3х-СХ. Определению не мешают денатурированные белки, углеводы и инактивированные штамм-продуценты.

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

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Спектрофотометр любого типа с пределами измерения от 180 до 650 нм и основной погрешностью измерения коэффициента пропускания в этой области спектра не более 1 %	
Термостат или ультратермостат любого типа, обеспечивающий температуру нагрева (40 ± 1) °С	
pH-метр, способный определять pH в диапазоне 0—14 с погрешностью ± 0,1 pH	
Мешалка магнитная, обеспечивающая частоту вращения 200 об./мин	
Центрифуга, обеспечивающая частоту вращения 5 000 об./мин	
Весы лабораторные общего назначения не ниже 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104—88
Холодильник бытовой	

Секундомер	ГОСТ 5072—79
Термометры жидкостные стеклянные	ГОСТ 28498—90
Колбы мерные наливные 2-го исполнения, вместимостью 100, 200, 250 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
Пробирки П1-21-200 или П1-16-150 или П2-19-180 или П2-16-150(180)	ГОСТ 25336—82
Бюретка типа 1-2-50-0,1 или 2-2-50-0,1	ГОСТ 29251—91
Цилиндры 1- и 2-го исполнения, вместимостью 10—1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
Мензурки, вместимостью 50—1 000 $см^3$	ГОСТ 1770—74Е
Воронки типа В	ГОСТ 25336—82
Пипетки 1-, 2-, 3-го исполнения, вместимостью 0,5—20 $см^3$	ГОСТ 29227—91 и ГОСТ 29169—91
Стаканчики для взвешивания, вместимостью 5 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Стаканы, вместимостью 100—2 000 $см^3$	ГОСТ 25336—82
Бумага фильтровальная лабораторная	ГОСТ 12026—76
Вата медицинская гигроскопическая	ГОСТ 5556—81
Марля медицинская	ГОСТ 9412—77
Аспирационное устройство, модель 822	ТУ 64-1-862—72
Фильтродержатель	ТУ 96-72-05—77
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-743—80

5.2. Реактивы, растворы

Мацеробациллин Г3х-СХ, содержание основного вещества 99 %	ТУ 6-09-4292—76
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Пектин свекловичный со степенью метоксилирования не менее 35 %	ГОСТ 29186—91
Кальций хлористый, раствор с концентрацией 0,01 моль/$дм^3$	ТУ 6-09-4711—87
Кислота соляная, раствор с концентрацией 0,1 моль/$дм^3$	ТУ 6-09-2540—72
Кислота соляная (хлористоводородная), концентрированная, хч, уд. вес 1,18 г/$см^3$ (11,6 моль/$дм^3$)	ГОСТ 3118—77
Трис(оксиметил)-аминометан основание	ТУ 6-09-4292—76

Допускается применение иных средств измерения, 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 работ 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—76.

6.3. При выполнении измерений с использованием спектрофотометра или фотоэлектроколориметра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4. Работа на спектрофотометре должна проводиться в чистом помещении, свободном от пыли, паров кислот и щелочей. Вблизи спектрофотометра не должны располагаться громоздкие изделия, создающие неудобства в работе оператора.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим и средним специальным образованием, имеющие 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 84—106 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 %.

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

9. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. *Стандартный раствор мацеробациллина Г3х-СХ (0,2 мг/см^3).* Тщательно растирают стеклянной палочкой с небольшим количеством буферного раствора № 2 200,0 мг мацеробациллина Г3х-СХ до получения однородной массы. Затем количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят буферным раствором № 2 до метки и перемешивают. 10 см^3 раствора центрифугируют в течение 10 мин при 5 000 об./мин.

Супернатант используют для определения ферментативной активности мацеробациллина Г3х-СХ.

9.1.2. *Раствор пектина (массовая доля пектина 8 мг/см^3).* Навеску пектина 1,00 г (массовая доля пектина в реактиве составляет 80 %, определяется по ГОСТ 20264.3—81) осторожно, во избежание комкования, переносят в колбу с 60 см^3 дистиллированной воды. В случае отличия содержания пектина в реактиве от 80 %, проводят пересчет навески.

Полученный раствор при комнатной температуре перемешивают на магнитной мешалке в течение 1,0—1,5 ч. Затем раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и корректируют pH до значения 8,4 раствором трис(оксиметил)-аминометана. Если pH раствора пектина превышает значение 8,4, корректировку проводят раствором соляной кислоты. После этого объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и фильтруют через ватно-марлевый фильтр (4 слоя марли и 1 слой ваты). Раствор пектина хранят в холодильнике при 4 °С не более 2-х суток.

9.1.3. *Раствор хлористого кальция (0,01 моль/дм^3).* Навеску хлористого кальция 0,55 г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят общий объем до метки дистиллированной водой.

9.1.4. *Буферный раствор трис(оксиметил)аминометан-солянокислый (pH 8,4, буферный раствор № 1).* Навеску трис(оксиметил)аминометана 24,23 г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 и доводят общий объем дистиллированной водой до метки.

Смешивают 25 см^3 полученного раствора с 18 см^3 раствора 0,1 моль/дм^3 соляной кислоты и добавляют дистиллированную воду до объема 85—90 см^3. При необходимости проводят подтитровку буферного раствора до значения pH 8,4 раствором основания или кислоты и доводят общий объем до 100 см^3 дистиллированной водой.

9.1.5. *Буферный раствор, содержащий кальций (буферный раствор № 2).* Смешивают 500 см^3 раствора хлористого кальция с 1 000 см^3 буферного раствора № 1.

Раствор можно хранить в бытовом холодильнике до одной недели.

9.1.6. *Раствор соляной кислоты (1,5 моль/дм^3).* В мерную колбу вместимостью 1 000 см^3 наливают примерно 500 см^3 дистиллированной воды, добавляют 130 см^3 концентрированной соляной кислоты и доливают до метки дистиллированной водой.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку спектрофотометра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины оптической плотности от массы мацеробациллина ГЗх-СХ в пробе, взятой для анализа, устанавливают при помощи градуировочных растворов мацеробациллина ГЗх-СХ в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Приготовление растворов для определения градуировочной характеристики мацеробациллина ГЗх-СХ

№ стандарта	Объем стандартного раствора мацеробациллина ГЗх-СХ (0,2 мг/см^3), см^3	Объем разбавляющего буферного раствора № 2, см^3	Концентрация мацеробациллина ГЗх-СХ, мкг/см^3	Содержание мацеробациллина ГЗх-СХ в объеме пробы (2,5 см^3), взятой для анализа, мкг
1	0	10,0	0	0
2	1,0	9,0	20,0	50,0
3	1,5	8,5	30,0	75,0
4	2,5	7,5	50,0	125,0
5	5,0	5,0	100,0	250,0
6	7,5	2,5	150,0	375,0
7	10,0	0	200,0	500,0

Градуировочные растворы готовят непосредственно перед измерениями. Растворы устойчивы в течение 6 ч в бытовом холодильнике.

Каждую серию, состоящую из 6 растворов с разной концентрацией мацеробациллина ГЗх-СХ готовят следующим образом. В пробирки наливают 2,5 см^3 раствора пектина и прогревают их в течение 5 мин при 40 °С. Одновременно прогревают пробирки, содержащие 2,5 см^3 буферного раствора мацеробациллина ГЗх-СХ. После прогрева растворы объединяют. Инкубируют точно 10 мин. Реакцию останавливают, добавляя в полученный раствор 5 см^3 1,5 моль/дм^3 соляной кислоты.

Холостая проба (раствор № 1 по табл. 1) готовится аналогично градуировочным растворам.

Экстинкцию определяют по отношению к холостой пробе на спектрофотометре в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 235 нм.

Рабочая зона оптического поглощения для градуировочного графика составляет 0,090—0,900.

Для построения каждой точки градуировочной характеристики вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности из пяти параллельных измерений.

Градуировочные растворы устойчивы в течение 6 ч.

Проверку градуировочной характеристики проводят 1 раз в 3 месяца или в случае смены партии реактивов, оборудования или приборов.

9.4. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 20 дм^3/мин аспирируют через фильтр АФА-ВП-10, помещенный в фильтродержатель. Для определения ½ ОБУВ мацеробациллина Г3х-СХ следует отобрать 200 дм^3 воздуха.

Срок хранения отобранных проб – 2 недели (в бытовом холодильнике).

10. Выполнение измерения

10.1. Экстракция мацеробациллина Г3х-СХ с фильтра

Фильтр с отобранной пробой переносят в бюкс, приливают в него 5 см^3 буферного раствора и оставляют на 10 мин, периодически помешивая стеклянной палочкой для лучшего растворения вещества. Полученный раствор отливают в пробирку, а экстракцию продолжают, добавив в стаканчик с фильтром 5 см^3 буферного раствора. Затем фильтр тщательно отжимают и удаляют. Растворы сливают в одну пробирку. Таким образом получают 10 см^3 элюата мацеробациллина Г3х-СХ.

Степень десорбции мацеробациллина Г3х-СХ с фильтра равняется 97 %.

10.2. Проведение анализа

Анализ 2,5 см^3 элюата на содержание мацеробациллина Г3х-СХ проводят точно так же, как при построении градуировочной характеристики.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют аналогично градуировочным растворам по сравнению с холостым, который готовят одновременно и аналогично пробам, используя чистый фильтр.

По градуировочному графику находят количество мацеробациллина Г3х-СХ в объеме пробы, взятой для анализа, соответствующее полученным значениям оптических плотностей.

Если значения оптических плотностей находятся за пределами рабочей зоны градуировочного графика, то опыт необходимо повторить с раствором, имеющим большее или меньшее содержание мацеробациллина Г3х-СХ.

11. Расчет концентрации вещества в воздухе

Массовую концентрацию мацеробациллина Г3х-СХ в воздухе (C, мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{а \cdot в}{б \cdot V} \text{ (мг/м}^3\text{), где}$$

а – содержание мацеробациллина Г3х-СХ, найденное в анализируемом объеме раствора по градуировочной характеристике, мкг;

б – объем пробы, взятой для анализа, $см^3$;

в – общий объем пробы, $см^3$;

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

12. Оформление результата анализа

Результат количественного анализа представляют в виде $(C \pm C \cdot \Delta/100)$ $мг/м^3$, $P = 0,95$, где Δ – характеристика погрешности, выраженная в процентах.

13. Контроль погрешности методики

Значения полученных метрологических характеристик погрешности, норматива оперативного контроля точности и норматива оперативного контроля воспроизводимости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты метрологической аттестации фотометрической методики

Диапазон определяемых массовых концентраций мацеробациллина Г3х-СХ, $мг/м^3$	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности (Δ), %, $P = 0,95$	норматив оперативного контроля погрешности (K), %; $P = 0,90$, $m = 2$	норматив оперативного контроля воспроизводимости (D), %; $P = 0,95$, $m = 2$
1—10	18	23	45

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости выполняют в одной серии с анализом рабочих проб. Отбирают реальные пробы воздуха рабочей зоны из одного традиционного места отбора двумя пробоотборниками одновременно. Анализируют в соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа: партии реактивов, набора мерной посуды и т. д., и получают два результата C_1 и C_2 анализов. Результаты анализа не должны отличаться друг от друга на величину большую, чем норматив оперативного контроля воспроизводимости D (%):

$$\frac{|C_1 - C_2| \cdot 200}{(C_1 + C_2)} \leq D$$

При превышении расхождения между двумя результатами норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторя-

ют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

13.2. Оперативный контроль точности

Внутренний оперативный контроль точности проводят для каждого интервала определяемых концентраций. Единичные контрольные измерения выполняют в одной серии с КХА рабочих проб за период, в течение которого условия проведения КХА допустимо считать постоянными. Число контрольных измерений зависит от установленных планов статистического контроля точности.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы с известным содержанием измеряемого вещества, величина которого должна быть близкой к анализируемым пробам.

При контроле качества результатов КХА состава воздушных сред при отсутствии в лаборатории промышленных смесей или невозможности их создания, в качестве образца для контроля используют стандартный образец, нанесенный на фильтр или другое устройство, на которое собирают исследуемые вещества. При этом следует иметь в виду, что погрешность процедуры отбора проб контролируется путем поверки используемых пробоотборников, и расчет норматива контроля точности осуществляют, исходя из характеристики погрешности методики КХА за вычетом характеристики погрешности используемого пробоотборника и характеристики погрешности, связанной с неполным извлечением анализируемых компонентов.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$\frac{|C_{oa} - X| \cdot 200}{(C_{oa} + X)} \leq K$$

C_{oa} – содержание (концентрация) анализируемого вещества в образце для анализа (по приготовлению), мг/м^3;

X – измеренное содержание (концентрация) вещества, мг/м^3;

K – величина характеристики оперативного контроля точности, %.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения анализа требуется 1,5 ч.

Методические указания разработаны Российским государственным медицинским университетом (Лиманцев А. В.).

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:

$$V_{20} = \frac{V_1 \cdot (273 + 20) \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}33}, \text{ где}$$

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 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

№ п/п	Синоним	Стр.
1	Аминостигмин	29
2	Астемизол	142
3	Бемитил	158
4	Бисакодил	104
5	Диэтиловый эфир угольной кислоты	67
6	Кокарбоксилаза	6
7	Лорасепт	45
8	1-Метокси-2-пропилацетат	97
9	Напроксен	90
10	Оротат калия	119
11	*пара*-Толуолсульфокислота	60
12	Прозерин	21
13	Проксифеин	37
14	Стрихнина нитрат	111
15	*трет*-Бутилгипохлорит	52
16	Трипропиленфенол	127
17	Трифенилфосфин	59

gost.e-ecolog.ru