Федеральная служба в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Методические указания
МУК 4.1.1296—4.1.1309—03

Выпуск 39

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Фотометрическое измерение массовых концентраций 1,1-диметилэтилпероксобензоата (третбутилпербензоата), бутан-2-он пероксида (пероксида метилэтилкетона), 1-метил-1-фенилэтилгидропероксида (изопропилбензола гидропероксида), пероксида водорода, трет-бутилгидропероксида в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1303—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный анализ воздуха рабочей зоны на содержание 1,1-диметилэтилпероксобензоата, бутан-2-он пероксида, 1-метил-1-фенилэтилгидропероксида, пероксида водорода, трет-бутилгидропероксида фотометрическим методом в диапазоне массовых концентраций 0,15—5,0 мг/м^3 при определении пероксида водорода и 0,35—10,0 мг/м^3 при определении остальных пероксидов.

Метод специфичен при производстве органических пероксидов.

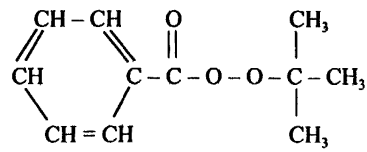
Определению не мешают хлористый бензоил, треххлористый фосфор, серная кислота.

Совместное присутствие определяемых пероксидов в одной точке отбора не предусмотрено технологией производства, методические указания применимы только в случае присутствия в воздухе рабочей зоны одного из пероксидов.

2. Характеристика веществ

2.1. 1,1-Диметилэтилпероксобензоат (ТБПБ, третбутилпербензоат)

2.1.1. Структурная формула:



2.1.2. Эмпирическая формула: $C_{11}H_{14}O_3$.

2.1.3. Молекулярная масса: 194,2.

2.1.4. Регистрационный номер по CAS 614-49-9.

2.1.5. Физико-химические свойства. 1,1-Диметилэтилпероксобензоат (третбутилпербензоат) – бесцветная или слегка желтоватая жидкость с едким запахом, температура кипения 76 °С при 2 мм рт. ст., плотность $d_4^{20} = 1{,}046$. Не растворим в воде, глицерине, хорошо растворяется в спиртах, эфирах, углеводородах.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

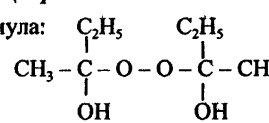
2.1.6. Токсикологическая характеристика. Токсичен, действует на центральную нервную систему, вызывает ожоги кожи, раздражает слизистую оболочку дыхательных путей.

Класс опасности – второй.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м^3

2.2. Бутан-2-он пероксид (пероксид метилэтилкетона, ПМЭК)

2.2.1. Структурная формула:



2.2.2. Эмпирическая формула: $C_8H_{18}O_4$.

2.2.3. Молекулярная масса: 178,21.

2.2.4. Регистрационный номер по CAS 1338-23-4.

2.2.5. Физико-химические свойства. Пероксид метилэтилкетона – бесцветная прозрачная маслянистая жидкость, выпускается в виде растворов пероксида в диметилфталате или дибутилфталате, температура кипения 118 °С, плотность $d^{20}_4 = 1{,}149$ г/см^3. Растворим в пропиленгли-

коле, этиленгликоле, диметилфталате, 2,2,4-триметил-1,3-пентадиолдиизобутирате, растворяется в воде при температуре 20 °С.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.2.6. Токсикологическая характеристика. Токсичен, действует на центральную нервную систему, вызывает ожоги кожи, раздражает слизистую оболочку дыхательных путей.

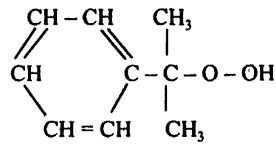
Класс опасности – третий.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 3 мг/м^3.

2.3. 1-Метил-1-фенилэтилгидропероксид (ИПБГП, изопропилбензола гидропероксид)

2.3.1. Структурная формула:

2.3.2. Структурная формула:



2.3.3. Эмпирическая формула: $C_9H_{12}O_2$.

2.3.4. Молекулярная масса: 152,0.

2.3.5. Регистрационный номер по CAS 80-15-9.

2.3.6. Физико-химические свойства. 1-Метил-1-фенилэтилгидропероксид – бесцветная прозрачная маслянистая жидкость с запахом озона, температура кипения 60 °С при 2 мм рт. ст., плотность d_4^{20} = 1,062, растворимость в воде 1,5 %, следы кислот вызывают бурное разложение.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.3.7. Токсикологическая характеристика. Токсичен, пары действуют на центральную нервную систему, вызывают изменение состава крови, раздражают легкие и слизистую оболочку дыхательных путей.

Класс опасности – второй.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м^3.

2.4. Пероксид водорода

2.4.1. Структурная формула: H – O – O – H.

2.4.2. Эмпирическая формула: H_2O_2.

2.4.3. Молекулярная масса: 34,0.

2.4.4. Физико-химические свойства. Пероксид водорода – бесцветная жидкость, температура кипения 150,2 °С, плотность $d_4^{20} = 1{,}195$ г/см^3. Смешивается с водой во всех соотношениях, растворим в спиртах и эфирах.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

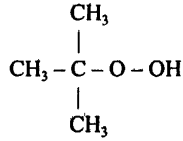
2.4.5. Токсикологическая характеристика. Токсичен, действует на центральную нервную систему, вызывает ожоги кожи, раздражает слизистую оболочку дыхательных путей.

Класс опасности – второй.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 0,3 мг/м^3.

2.5. Трет-бутилгидропероксид (ГПТБ, гидропероксид третичного бутила)

2.5.1. Структурная формула:



2.5.2. Эмпирическая формула: $C_4H_{10}O_2$.

2.5.3. Молекулярная масса: 90,1.

2.5.4. Регистрационный номер по CAS 5618-63-3.

2.5.5. Физико-химические свойства. Трет-бутилгидропероксид – бесцветная или слегка желтоватая жидкость, температура кипения 40 °С при 65 мм рт. ст., плотность $d_4^{20} = 0{,}905$. Растворим в воде, диметилфталате, гептане, не растворим в толуоле.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.5.6. Токсикологическая характеристика. Токсичен, действует на центральную нервную систему, вызывает ожоги кожи, раздражает слизистую оболочку дыхательных путей. Класс опасности – третий.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 5 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений 1,1-диметилэтилпероксобензоата, бутан-2-он пероксида, 1-метил-1-фенилэтилгидропероксида, пероксида водорода, трет-бутилгидропероксида с погрешностями, не превышающими ± 24 %, ± 17 %, ± 24 %, ± 22 %, ± 20 %, соответственно, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации пероксида водорода и органических пероксидов выполняют фотометрическим методом при длине волны (490 ± 10) нм после взаимодействия пероксидов с реактивным раствором, содержащим ионы железа (II), которые окисляются до ионов железа (III) и образуют с роданидом аммония комплексы, окрашенные в красный цвет.

Отбор проб проводят с концентрированием.

Нижний предел измерения содержания пероксидов в колориметрируемом объеме – 0,45 мкг для пероксида водорода и 1,0 мкг для остальных пероксидов.

Нижний предел измерения концентрации пероксида водорода в воздухе – 0,15 мг/м^3, остальных пероксидов – 0,35 мг/м^3 (при отборе 3 дм^3 воздуха).

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

5.1.1. Колориметр фотоэлектрический концентрационный типа КФК-2, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны (490 ± 10) нм и имеющий кюветы с толщиной поглощающего слоя 5 мм	ТУ 3-3.1766—82
5.1.2. Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104
5.1.3. Гири общего назначения Г-2-210, 2 класса точности	ГОСТ 7328
5.1.4. Секундомер механический	ТУ 25-1819.0021—90
5.1.5. Термометр ТМ6-1	ГОСТ 112
5.1.6. Барометр-анероид контрольный М-67	ТУ 25 04-1787—75
5.1.7. Аспирационное устройство (водный газометр) со склянками 3-3,00	ГОСТ 25336
5.1.8. Поглотительный прибор с пористым стеклянным фильтром ПОР-160	ГОСТ 25336
5.1.9. Колбы 2-25-2, 2-50-2	ГОСТ 1770
5.1.10. Пипетки 1-1-1-0,5, 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10	ГОСТ 29227

5.1.11. Цилиндры 1-25, 1-50	ГОСТ 1770
5.1.12. Пробирка П-2-25-14/23 ТХС	ГОСТ 25336
5.1.13. Капельница 2-25 ХС	ГОСТ 25336
5.1.14. Колба $К_н$-1-100-29/32	ГОСТ 25336

Допускается использование других средств измерений, посуды и вспомогательных устройств, метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных.

5.2. Реактивы и материалы

5.2.1. Аммония роданид, чда	ГОСТ 27067
5.2.2. Серная кислота, осч, концентрированная	ГОСТ 4204
5.2.3. Аммоний-железо (II) сульфат (2 : 1), соль Мора, чда	ГОСТ 4208
5.2.4. Метанол	ГОСТ 6995
5.2.5. Спирт этиловый ректификованный технический	ГОСТ 18300
5.2.6. Этиленгликоль	ГОСТ 10164
5.2.7. Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
5.2.8. Трет-бутилгидропероксид (ГПТБ), массовая концентрация основного вещества 77,4 %	ТУ 6-01-463—86
5.2.9. 1-1-Диметилэтилпероксобензоат (ТБПБ, третбутилпербензоат), массовая концентрация основного вещества 99,3 %	ТУ 6-05-1997—85
5.2.10. 1-Метил-1-фенилэтилгидропероксид (ИПБГП, изопропилбензола гидропероксид), массовая концентрация основного вещества 89,5 %	ТУ 38.402-62-121—90
5.2.11. Пероксид водорода, чда, массовая концентрация основного вещества 52,5 %	ТУ 6-00-04691277-103—94 или ГОСТ 10929
5.2.12. Бутан-2-он пероксид (ПМЭК, пероксид метилэтилкетона), массовая концентрация основного вещества 40,2 %	ТУ 6-05-2019—86

Допускается использование реактивов квалификации чда, хч или осч.

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами согласно ГОСТ 12.1.007—76.

6.2. При выполнении измерений с использованием фотоэлектроколориметра соблюдают правила электробезопасности согласно ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцию по эксплуатации прибора.

6.3. Организацию обучения безопасности труда работающих проводят согласно ГОСТ 12.0.004—76.

6.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009—83.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим и среднеспециальным образованием, владеющих техникой анализа и навыками работы на фотоэлектроколориметре.

8. Условия измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (15—25) °С;
- атмосферное давление (97,3—104,0) кПа или (730—780) мм рт. ст.;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- напряжение в сети (220 ± 10) В;
- отсутствие веществ, вызывающих коррозию прибора.

9. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Приготовление растворов и реактивов

9.1.1. Основные стандартные растворы пероксидов с массовой концентрацией определяемого пероксида около 1 000 мкг/см³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят пипеткой 10 см³ этиленгликоля, взвешивают, добавляют 2 капли одного из вышеуказанных пероксидов (п. 2) и вновь взвешивают. Затем объем в мерной колбе доводят до метки этиленгликолем.

Рассчитывают точное содержание определяемого пероксида в мкг/см³ (с учетом содержания основного вещества).

Растворы устойчивы в течении 8 ч при хранении в холодильнике.

9.1.2. Рабочие стандартные растворы с массовой концентрацией определяемого пероксида 100 мкг/см³

Готовят соответствующим разбавлением основных стандартных растворов определяемого пероксида этиленгликолем.

Растворы устойчивы в течение 4 ч.

9.1.3. Рабочие стандартные растворы с массовой концентрацией определяемого пероксида 10 мкг/см³

Готовят соответствующим разбавлением рабочих стандартных растворов определяемого пероксида с массовой концентрацией 100 мкг/см³ этиленгликолем.

Растворы применяют свежеприготовленными.

9.1.4. Рабочий стандартный раствор с массовой концентрацией пероксида водорода 1 мкг/см³

Готовят соответствующим разбавлением рабочего стандартного раствора пероксида водорода с массовой концентрацией 10 мкг/см³ этиленгликолем.

Раствор применяют свежеприготовленным.

9.1.5. Раствор А

0,25 г роданида аммония растворяют в 50 см³ метанола, добавляют 0,25 см³ 6 н раствора серной кислоты и 0,15 г соли Мора. Готовый реактив должен быть бесцветным или иметь слаборозовую окраску.

Раствор устойчив в течение 1 ч.

9.1.6. Серная кислота, раствор с массовой концентрацией 6 н

17,4 см³ концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,83) приливают к 82,6 см³ дистиллированной воды.

Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Для установления градуировочной характеристики готовят серию растворов сравнения согласно табл. 1 и 2.

В ряд пробирок вносят необходимые объемы рабочих стандартных растворов пероксидов и этиленгликоля, приведенных в таблицах, затем

добавляют по 1 см^3 раствора А, быстро закрывают пробками и перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, содержащий 3 см^3 этиленгликоля и 1 см^3 раствора А. Через 10 минут измеряют оптическую плотность растворов сравнения при длине волны (490 ± 10) нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 мм по отношению к контрольному раствору. Кюветы закрывают крышками с целью исключения контакта растворов с воздухом.

Градуировочные растворы устойчивы в течение 30 мин.

Таблица 1

Шкала градуировочных растворов пероксида водорода

№№ п/п раствора	Объем рабочего стандартного раствора пероксида водорода с массовой концентрацией 1 мкг/см^3, см^3	Объем рабочего стандартного раствора пероксида водорода с массовой концентрацией 10 мкг/см^3, см^3	Объем этиленгликоля, см^3	Масса пероксида водорода, мкг
1	0,45	–	2,55	0,45
2	1,00	–	2,00	1,0
3	2,00	–	1,00	2,0
4	–	0,40	2,60	4,0
5	–	0,60	2,40	6,0
6	–	0,80	2,20	8,0
7	–	1,00	2,00	10,0
8	–	1,50	1,50	15,0

Таблица 2

Шкала градуировочных растворов ТБПБ, ИПБГП, ПМЭК, ГПТБ

№№ п/п раствора	Объем рабочего стандартного раствора пероксида с массовой концентрацией 10,0 мкг/см^3, см^3	Объем этиленгликоля, см^3	Масса пероксида, мкг
1	0,10	2,90	1,0
2	0,20	2,80	2,0
3	0,40	2,60	4,0
4	0,60	2,40	6,0
5	0,80	2,20	8,0
6	1,00	2,00	10,0
7	2,00	1,00	20,0
8	3,00	0,0	30,0

Затем строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу пероксида в мкг в градуировочном растворе, а по оси ординат – соответствующие им значения оптических плотностей.

Для построения градуировочного графика проводят не менее 5 параллельных измерений для каждой концентрации, приведённой в табл. 1 и 2.

Проверку градуировочного графика проводят не реже 1 раза в квартал и при изменении условий анализа.

9.4. Отбор и хранение проб воздуха

Воздух с объемным расходом 0,5 дм^3/мин аспирируют через поглотительный прибор, содержащий 3 см^3 этиленгликоля.

Для определения концентраций пероксидов на уровне $^1/_2$ ПДК следует отобрать 3 дм^3 воздуха.

В одной точке должно быть последовательно отобрано не менее трех проб.

Срок хранения проб в поглотительном растворе при комнатной температуре не более суток.

10. Выполнение измерений

Раствор этиленгликоля из поглотительного прибора количественно переносят в пробирку, добавляют 1 см^3 раствора А, закрывают пробкой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность испытуемого раствора при длине волны (490 ± 10) нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 мм по отношению к контрольному раствору, содержащему 3 см^3 этиленгликоля и 1 см^3 реактивного раствора. Кюветы закрывают крышками с целью исключения контакта пробы с воздухом.

Количественное содержание пероксида в мкг в испытуемом растворе находят по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Обработка и оформление результатов измерений

11.1. Концентрацию пероксидов C (мг/м^3) в воздухе рабочей зоны рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

m – масса пероксида в испытуемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг;

V – объем воздуха, отобранного для анализа и приведенного к условиям в соответствии с ГОСТ 8.395 при температуре 20 °С и атмосферном давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), дм^3

Объем V вычисляют по формуле:

$$V = \frac{V_t \cdot P \cdot (273 + 20)}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ где}$$

V_t – объем воздуха при температуре t в месте отбора пробы, равный 3 дм^3;

P – атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт. ст.;

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

11.2. Оформление результатов анализа

Результат анализа представляют в виде:

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

Δ – характеристики погрешности измерения для каждого пероксида (представлены в табл. 3).

12. Контроль погрешности методики

Таблица 3

Характеристики погрешности, нормативы оперативного контроля показателей качества результатов КХА (сходимости, воспроизводимости, точности)

Наименование пероксида	Погрешность КХА, Δ, мг/м^3 ($P = 0{,}95$)	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3 ($P = 0{,}95$)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м^3 ($P = 0{,}95$, $m = 2$)	Норматив оперативного контроля сходимости, d, мг/м^3 ($P = 0{,}95$, $n = 2$)
Пероксид водорода	0,015 + 0,12С	0,015 + 0,12С	0,022 + 0,15С	0,023 + 0,11С
Третбутилгидропероксид	0,041 + 0,083С	0,041 + 0,083С	0,055 + 0,11С	0,042 + 0,098С
1,1-диметилэтилпероксобензоат (ТБПБ)	0,037 + 0,13С	0,037 + 0,13С	0,047 + 0,18С	0,033 + 0,15С
1-метил-1-фенилэтилгидропероксид (ИПБГП)	0,043 + 0,11С	0,043 + 0,11С	0,057 + 0,14С	0,035 + 0,14С
Бутан-2-он пероксид	0,02 + 0,11С	0,02 + 0,11С	0,023 + 0,16С	0,028 + 0,15С

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в образце для контроля C, мг/м^3 (среднее арифметическое значение результатов параллельных определений).

12.1. Оперативный контроль сходимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны, которые анализируют в точном соответствии с прописью методики в одинаковых условиях, получая по 2 параллельных определения для пробы.

Результаты параллельных определений не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами параллельных определений :

$$|C_1 - C_2| \le d, \text{ где}$$

C_1 и C_2 – результаты параллельных определений;

d – норматив оперативного контроля сходимости, значение которого для каждого пероксида приведено в табл. 3, мг/м.^{3}

При превышении норматива оперативного контроля сходимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

12.2. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны, которые анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа в разных лабораториях или в одной лаборатории, используя при этом разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов.

Два результата 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 пробы воздуха;

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

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости, значение которого для каждого пероксида приведено в табл. 3, мг/м^3.

Выбор значения D проводят по значениям $C = (C_1 + C_2) / 2$.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива D выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

12.3. Оперативный контроль точности

Образцами для контроля являются смеси, аттестованные по процедуре приготовления, которые вносят в поглотительные приборы, и затем анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа контрольной процедуры X.

Решение об удовлетворительной точности принимают при выполнении условия:

$$|X - C_0| \le K, \text{ где}$$

C_0 – аттестованное значение образца для контроля;

K – норматив оперативного контроля точности, значение которого для каждого пероксида приведено в табл. 3, мг/м^3.

При превышении норматива оперативного контроля точности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива K выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

Периодичность оперативного контроля не реже одного раза в квартал.

13. Норма затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 3 проб требуется 2 ч.

Методические указания разработаны: Елизаровой А. Д., Сафьяновой Р. А. (ЦЛОАО «Казаньоргсинтез»).

gost.e-ecolog.ru