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 бензоилхлорида (хлористого бензоила) в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1297—03

1. Область применения

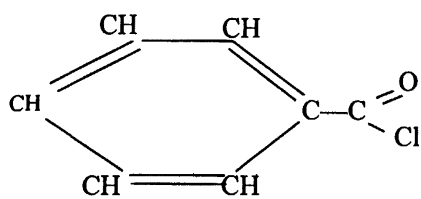
Настоящие методические указания устанавливают количественный анализ воздуха рабочей зоны на содержание бензоилхлорида (хлористого бензоила) фотометрическим методом в диапазоне массовых концентраций (2,5—24,0) мг/м^3.

Метод специфичен при производстве третбутилпербензоата.

Определению не мешают третбутилпербензоат, третбутила гидропероксида натриевая соль.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула C_7H_5ClO.

2.3. Молекулярная масса 140,6.

2.4. Регистрационный номер по CAS 98-88—4.

2.5. *Физико-химические свойства.* Хлористый бензоил – бесцветная дымящая жидкость с острым запахом и слезоточивым действием. Температура кипения 198 °С, плотность d_4^{15}-1,219, в воде разлагается, хорошо растворим в этиловом эфире, бензоле.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.6. *Токсикологическая характеристика.* Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вызывает нарушение регуляции вегетативной нервной системы.

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

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений хлористого бензоила с погрешностью, не превышающей ± 22 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации хлористого бензоила выполняют фотометрическим методом при длине волны (440 ± 10) нм после проведения щелочного гидролиза с образованием хлорид-иона, образующего окрашенное соединение с роданидом ртути (II) в присутствии иона железа (III).

Отбор проб проводят с концентрированием.

Нижний предел измерения содержания хлористого бензоила в анализируемом объеме 5,0 мкг.

Нижний предел измерения концентрации хлористого бензоила в воздухе 2,5 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

(440 ± 10) нм и имеющий кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 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 ТН-1	ГОСТ 400
5.1.6. Барометр-анероид контрольный М-67	ТУ 2504—75
5.1.7. Аспирационное устройство (водный газометр) со склянками 3-1	ГОСТ 25336
5.1.8. Термометр ТМ6-1	ГОСТ 112
5.1.9. Пипетки 1-1-1-0,5, 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-1-2-5, 1-1-2-10	ГОСТ 29227
5.1.10. Колбы 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2	ГОСТ 1770
5.1.11. Цилиндры 1-10, 1-25, 1-100, 1-500	ГОСТ 1770
5.1.12. Пробирка П-4-10 -14/23 ТХС	ГОСТ 25336
5.1.13. Стаканчик для взвешивания СВ-24/10	ГОСТ 25336
5.1.14. Стаканы В-1 – 250, В-1-1000 ТХС	ГОСТ 25336
5.1.15. Баня водяная типа LW-4 (Польша)	
5.1.16. Электроплитка	ГОСТ 14 919—83
5.1.17. Поглотительный прибор с пористым стеклянным фильтром ПОР-160	ГОСТ 25336
5.1.18. Воронка Бюхнера 3	ГОСТ 9147
5.1.19. Насос водоструйный	ГОСТ 25336
5.1.20. Воронка В-75-110 ХС	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. Хлористый бензоил ректификат (массовая концентрация основного вещества не менее 99,1 %)	ТУ 2477-120-05757587—96
5.2.2. Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300
5.2.3. Азотная кислота концентрированная, хч	ГОСТ 4461
5.2.4. Квасцы железоаммонийные	ТУ 6-09-5359—87

5.2.5. Ртуть (II) нитрат, чда	ГОСТ 4520
5.2.6. Аммоний роданид, чда	ГОСТ 27067
5.2.7. Натрий гидроксид, чда	ГОСТ 4328
5.2.8. Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
5.2.9. Вода бидистиллированная – дистиллированная вода, дважды перегнанная в стеклянном приборе	
5.2.10. Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678—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, имеющих навыки работы на фотоэлектрическом колориметре.

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. Основной стандартный раствор хлористого бензоила.

Во взвешенную мерную колбу вместимостью 25 см ^{3} вносят 10 см^3 этилового спирта, закрывают пробкой, взвешивают, затем вносят (1—2) капли хлористого бензоила и вновь взвешивают. Объем в колбе доводят до метки этиловым спиртом. Рассчитывают содержание хлористого бензоила в мкг/см^3 (с учетом содержания основного вещества). Раствор устойчив в течение 7 суток при хранении в холодильнике.

9.1.2. Рабочий стандартный раствор с массовой концентрацией хлористого бензоила 100 мкг/см^3.

Готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора хлористого бензоила этиловым спиртом.

Раствор устойчив в течение суток при хранении в холодильнике.

9.1.3. Раствор роданида ртути (II) спиртовый.

20 г нитрата ртути (II) растворяют в 500 см^3 бидистиллированной воды и подкисляют концентрированной азотной кислотой до получения прозрачного раствора.

В другом стакане 13 г роданида аммония растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и приливают к раствору нитрата ртути (II) до выпадения аморфного осадка. После чего осадок, основным компонентом которого является роданид ртути (II), профильтровывают, промывают бидистиллированной водой, высушивают между листами бумаги. Затем 0,3 г осадка растворяют в 100 см^3 этилового спирта.

Раствор устойчив в течение двух недель.

9.1.4. Раствор железоаммонийных квасцов.

30 г железоаммонийных квасцов растворяют в 100 см^3 концентрированной азотной кислоты и профильтровывают. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

9.1.5. Раствор натрия гидроксида.

5 г натрия гидроксида растворяют в 10 см^3 бидистиллированной воды, затем добавляют 90 см^3 этилового спирта.

Раствор устойчив в течение 2 недель.

9.1.6. Кислота азотная, раствор с массовой долей 10 %.

11,2 см^3 концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1,40) приливают к 88,8 см^3 бидистиллированой 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. В ряд пробирок вносят согласно табл. 1 необходимые объемы рабочего стандартного раствора с массовой концентрацией хлористого бензоила 100 мкг/см^3 и этилового спирта. Далее в каждую пробирку вносят по 1 см^3 раствора гидроксида натрия и помещают на 20 мин. в водяную баню, предварительно нагретую до температуры (62 ± 5) °С. После охлаждения приливают по 1 см^3 10 %-ного раствора азотной кислоты, по 0,5 см^3 раствора железоаммонийных квасцов и по 0,4 см^3 раствора роданида ртути (II).

Через 5 мин измеряют оптическую плотность растворов сравнения в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, при длине волны (440 ± 10) нм по отношению к контрольному раствору, которым является раствор № 1.

Затем строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу хлористого бензоила в мкг в 2 см^3 раствора, а по оси ординат – соответствующие им измеренные значения оптических плотностей.

Для построения градуировочного графика проводят не менее 5 параллельных измерений для каждой концентрации согласно табл. 1.

Растворы сравнения устойчивы в течение 30 мин.

Растворы для установления градуировочной характеристики:

Таблица 1

№ раствора п/п	Объем рабочего стандартного раствора хлористого бензоила с массовой концентрацией 100 мкг/см^3, см^3	Объем этилового спирта, см^3	Масса хлористого бензоила в 2 см^3 раствора, мкг
1	0,0	2,00	0,0
2	0,05	1,95	5,0
3	0,10	1,90	10,0
4	0,20	1,80	20,0
5	0,40	1,60	40,0
6	0,60	1,40	60,0
7	0,80	1,20	80,0

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, охлаждаемый льдом и содержащий 3 см ^{3} этилового спирта.

Для определения концентрации хлористого бензоила 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 из поглотительного прибора переносят в пробирку, затем отбирают аликвоту раствора объемом 2 см^3, помещают в другую пробирку и далее обрабатывают аналогично растворам сравнения. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют при длине волны (440 ± 10) нм по отношению к контрольному раствору, который готовят одновременно и аналогично пробе. Количественное содержание хлористого бензоила (в мкг) в испытуемом растворе определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Обработка и оформление результатов измерений

11.1. Массовую концентрацию хлористого бензоила С (мг/м^3) в воздухе рабочей зоны рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m \cdot V_1}{V \cdot V_2}, \text{ где}$$

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

V_1 – общий объем пробы , 3 см^3;

V_2 – объем пробы, взятой для анализа, 2 см^3;

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:

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

V_t – объем воздуха при температуре t в месте отбора пробы, 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 количественного анализа представляют в виде:

$C \pm \Delta$, мг/м^3, P = 0,95, где

Δ – характеристика погрешности, Δ = 0,32 + 0,084С.

12. Контроль погрешности методики

Характеристика погрешности и нормативы оперативного контроля результатов измерений бензоилхлорида в воздухе рабочей зоны в диапазоне концентраций 2,5—24 мг/м^3.

Таблица 2

Характеристика погрешности, Δ, мг/м^3 (P=0,95)	Норматив оперативного контроля сходимости, d, мг/м^3 (P=0,95, n=2)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м^3 (P=0,95, m= 2)	Норматив оперативного контроля точности, К, мг/м^3 (P=0,95)
0,32 + 0,084С	0,24 + 0,095С	0,41 + 0,097С	0,32 + 0,084С

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в образце для контроля С, мг/м^3 (среднее арифметическое 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.

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

$| C_{11} — C_{12} | \leq d$, где

C_{11}, C_{12} – результаты параллельных определений;

d – допускаемые расхождения между результатами параллельных определений одного и того же градуировочного раствора (норматив оперативного контроля сходимости). d = 0,24 + 0,095C (мг/м^3), табл. 2.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива d выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их. Выбор значения d проводят по значениям $C_1 = (C_{11} + C_{12}) : 2$.

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 анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$| C_1 — C_2 | \leq D, \text{ где}$$

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

C_2 – результат анализа этой же пробы воздуха, полученный в другой лаборатории или в этой же, но другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов, мг/м^3.

D – допускаемые расхождения между результатами анализа одного и того же градуировочного раствора (норматив оперативного контроля воспроизводимости). D = 0,41 + 0,097C (мг/м^3), табл. 2.

Выбор величины 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 анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа контрольной процедуры X.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$| X—C_0 | \leq K, \text{ где}$$

C_0 – аттестованное значение образца для контроля.

K – норматив оперативного контроля точности. К = 0,32 + 0,084С, табл. 2.

При превышении норматива оперативного контроля точности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива К 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 1,5 ч.

Методические указания разработаны: Елизаровой А. Д., Гараевой Ф. М. (ЦЛОАО «Казаньоргсинтез»).

gost.e-ecolog.ru