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 фосфора трихлорида (треххлористого фосфора) в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1308—03

1. Область применения

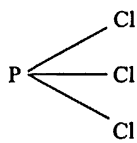
Настоящие методические указания устанавливают количественный анализ воздуха рабочей зоны на содержание фосфора трихлорида (треххлористого фосфора) фотометрическим методом в диапазоне массовых концентраций (0,10—4,00) мг/м^3.

Метод специфичен при производстве пероксида лауроила.

Определению не мешают хлористый водород, лауриновая кислота.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула.



2.2. Эмпирическая формула PCl_3.

2.3. Молекулярная масса 137,3.

2.4. Регистрационный номер по CAS 7719-12-2.

2.5. *Физико-химические свойства.* Треххлористый фосфор – бесцветная дымящая жидкость с едким запахом. Температура кипения

76 °С, плотность d_4^{20} = 1,5567, реагирует с водой, растворяется в эфире, бензоле, хлороформе, сероуглероде, четыреххлористом углероде.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.6. *Токсикологическая характеристика.* Сильно раздражает дыхательные пути и глаза. Класс опасности – второй.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение результатов измерений с погрешностью, не превышающей ± 25% при доверительной вероятности 0,95.

4. Методы измерений

Измерение массовой концентрации треххлористого фосфора выполняют фотометрическим методом при длине волны (670 ± 5) нм, после окисления его перманганатом калия до ортофосфорной кислоты, образующей при взаимодействии с молибдатом аммония синий молибденовый комплекс.

Отбор проб проводят с концентрированием.

Нижний предел измерения содержания треххлористого фосфора в анализируемом объеме 1,0 мкг.

Нижний предел измерения массовых концентраций треххлористого фосфора в воздухе 0,10 мг/м^3 (при отборе 10 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 (670 ± 5) нм и имеющий кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм	ТУ 3-3.1766—83
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. Аспирационное устройство (водный газометр) со склянками 3-1,00	ГОСТ 25336
5.1.6. Барометр-анероид контрольный М-67	ТУ 2504—1787—75
5.1.7. Термометр ТМ6-1	ГОСТ 112
5.1.8. Пипетки 1-1-1-0,5, 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-2-2-5, 1-2-2-10	ГОСТ 29227
5.1.9. Колбы 2-50-2, 2-500-2, 2-1000-2	ГОСТ 1770
5.1.10. Цилиндры 1-10, 1-50, 1-100	ГОСТ 1770
5.1.11. Стаканчик для взвешивания СВ -24/10	ГОСТ 25336
5.1.12. Пробирка П-4-10-14/23 ТХС	ГОСТ 25336
5.1.13. Колбы Кн-1-50-19/26, Кн-1-100-29/32, Кн-1-250-29/32 ТХС	ГОСТ 25336
5.1.14. Баня водяная типа LW-4 (Польша)	
5.1.15. Поглотительный прибор Зайцева или Петри	
5.1.16. Чашка выпарительная фарфоровая 2 или 1	ГОСТ 9147

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. Стандартный образец состава раствора фосфат-иона с массовой концентрацией 0,50 мг/см^3	ГСО 5241—90
5.2.2. Стандарт-титр кислота серная с (1/2 H_2SO_4) = 0,1 моль/дм^3 (0,1н)	ТУ 6—09—2540—87
5.2.3. Калия перманганат, чда	ГОСТ 20490
5.2.4. Серная кислота концентрированная, хч	ГОСТ 4204
5.2.5. Пероксид водорода, чда	ГОСТ 10929 или ТУ 6—00—04691277—103—89
5.2.6. Аммония молибдат, чда	ГОСТ 3765
5.2.7. Аскорбиновая кислота, чда	ГОСТ 4815
5.2.8. Вода дистиллированная	ГОСТ 6709

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 изучивших инструкцию по эксплуатации фотоэлектроколориметра.

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. Приготовление рабочего стандартного раствора треххлористого фосфора с массовой концентрацией 20 мкг/см^3:

Отбирают 1,38 см^3 раствора стандартного образца с массовой концентрацией фосфат-иона 0,50 мг/см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки водой.

Приготовленный раствор соответствует массовой концентрации треххлористого фосфора 20 мкг/см^3. Раствор устойчив в течение 8 ч.

9.1.2. Кислота серная, разбавленная в соотношении 1 : 4.

К 40 см^3 воды приливают по каплям 10 см^3 концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.1.3. Раствор молибдата аммония в растворе серной кислоты (1 : 4).

1 г молибдата аммония растворяют в 10 см^3 воды, затем добавляют 50 см^3 раствора серной кислоты (1 : 4). Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.1.4. Кислота серная, раствор с массовой концентрацией 0,1н.

Содержимое ампулы стандарт-титра количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем до метки водой. Раствор устойчив в течение 6 месяцев.

9.1.5. Калия перманганат, раствор с массовой концентрацией 0,05н.

1,6 г перманганата калия растворяют в 500 см^3 воды. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

9.1.6. Окислительная смесь.

Смешивают 10 см^3 0,05 н раствора перманганата калия и 10 см^3 0,1н раствора серной кислоты. Раствор устойчив в течение 4 ч.

9.1.7. Кислота аскорбиновая, раствор с массовой долей 1 %.

1 г аскорбиновой кислоты растворяют в 99 см^3 воды. Раствор устойчив в течение 8 ч.

9.1.8. Пероксид водорода, раствор с массовой долей 1 % .

1,70 см^3 пероксида водорода (уд. вес 1,19) растворяют в 98 см^3 воды. Раствор устойчив в течение 8 ч.

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 треххлористого фосфора с массовой концентрацией 20 мкг/см^3 и воды. Затем добавляют по 1 см^3 раствора молибдата аммония, по 0,5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и ставят на 3 мин в кипящую водяную баню.

После охлаждения измеряют оптическую плотность растворов сравнения в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, при длине волны (670 ± 5) нм по отношению к контрольному раствору, которым является раствор № 1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики

№№ п/п	Объем рабочего стандартного раствора треххлористого фосфора с массовой концентрацией 20 мкг/см^3, см^3	Объем дистиллированной воды, см^3	Масса треххлористого фосфора, мкг
1	0,0	3,00	0,0
2	0,05	2,95	1,0
3	0,10	2,90	2,0
4	0,20	2,80	4,0
5	0,40	2,60	8,0
6	0,80	2,20	16,0
7	1,20	1,80	24,0
8	1,60	1,40	32,0
9	2,00	1,00	40,0

Растворы сравнения устойчивы в течение 40 мин.

Затем строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс массу треххлористого фосфора в 3 см^3 раствора в мкг, а по оси ординат – соответствующие значения оптических плотностей.

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

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

9.4. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 0,5 дм^3 /мин аспирируют через два последовательно соединенных прибора Зайцева или Петри, содержащих по 5 см^3 окислительной смеси. Для определения массовой концентрации треххлористого фосфора на уровне 0,5 ПДК следует отобрать 10 дм^3 воздуха. В одной точке должно быть последовательно отобрано не менее трех проб. Срок хранения проб в окислительной смеси при комнатной температуре не более суток.

10. Выполнение измерений

Готовят контрольный раствор, для чего в фарфоровую чашку вносят 10 см^3 окислительной смеси и упаривают до $^1/_3$ первоначального

объема. После охлаждения добавляют по каплям раствор пероксида водорода в количестве, необходимом для получения прозрачного раствора, и отмечают его объем.

Одновременно готовят испытуемый раствор, для чего окислительные смеси из обоих поглотительных приборов сливают в одну чашку, ополаскивают каждый прибор 1 $см^3$ воды и сливают промывные воды в ту же чашку. Чашку с пробой упаривают до $^1/_3$ первоначального объема, охлаждают и добавляют по каплям точно такое же количество раствора пероксида водорода, которое пошло на обесцвечивание контрольного раствора.

Затем контрольный и испытуемый растворы выпаривают досуха, охлаждают и растворяют сухие остатки добавлением по 3 $см^3$ воды. Потери треххлористого фосфора на стадии окисления его до фосфат-ионов составляют 4 %.

Растворы переносят в пробирки, приливают по 1 $см^3$ раствора молибдата аммония, по 0,5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, и ставят на 3 мин в кипящую водяную баню. После охлаждения измеряют оптическую плотность испытуемого раствора по отношению к контрольному при длине волны (670 ± 5) нм. Количественное содержание треххлористого фосфора (в мкг) в испытуемом растворе определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Обработка и оформление результатов измерений

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

$$C = \frac{m}{V}, \text{ где}$$

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

V – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям в соответствии с ГОСТ 8.395 при температуре 20 °С и атмосферном давлении 760 мм рт. ст.

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, $дм^3$;

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

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

11.2. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$(C_i \pm \Delta)$ мг /м^3, Р = 0,95, где

Δ – характеристика погрешности , Δ = 0,021 + 0,034С.

12. Контроль погрешности методики

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

Таблица 2

Диапазон измеряемых концентраций трехлористого фосфора, мг/м^3	Характеристика погрешности, Δ, мг/м^3 (Р = 0,95)	Норматив оперативного контроля сходимости d, мг/м^3 (Р = 0,95, n = 2)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м^3 (Р = 0,95, m = 2)	Норматив оперативного контроля точности К, мг/м^3 (Р = 0,95)
0,10—4,00	0,021 + 0,034С	0,013 + 0,029С	0,025 + 0,038С	0,021 + 0,034С

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, получая по 2 параллельных определения для каждой 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, C_2 – результаты параллельных определений;

d – допускаемые расхождения между результатами параллельных определений одной и той же пробы воздуха рабочей зоны (норматив оперативного контроля сходимости).

$$d = 0{,}013 + 0{,}029 \cdot C \text{ (мг/м}^3\text{)}$$

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 $C_1 = (C_1 + C_2) / 2$.

12.2. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Пробы 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 пробы воздуха рабочей зоны;

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;

D – допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы воздуха (норматив оперативного контроля воспроизводимости), $D = 0{,}025 + 0{,}038C$ (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 анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат контрольной процедуры X.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|X - C_0| \le K \text{, где}$$

C_0 – аттестованное значение образца для контроля;

K – норматив оперативного контроля точности.

$K = 0{,}021 \pm 0{,}034C$ (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., Гараевой Ф. М. (ЦЛОАО «Казаньоргсинтез»).

gost.e-ecolog.ru