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

Фотометрическое измерение массовых концентраций (Т-4) натрий (циано-с) тригидробората (1-) (цианборгидрида натрия) в воздухе рабочей зоны

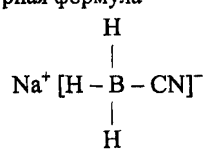
Методические указания МУК 4.1.1633—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный фотометрический анализ воздуха рабочей зоны на содержание цианборгидрида натрия в диапазоне массовых концентраций 0,15—2,30 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула CH_3BNNa.

2.3. Молекулярная масса 62,84.

2.4. Регистрационный номер CAS 25895-60-7.

2.5. Физико-химические свойства.

Цианборгидрид натрия – кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 242 °С с разложением. Гигроскопичен. Хорошо растворяется в воде, метаноле. В сильнокислой среде гидролизуется. Восстановитель. Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль и пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

gost.e-ecolog.ru

Цианборгидрид натрия – высокотоксичное соединение, при ингаляционном пути поступления способно проникать через неповрежденные кожные покровы. Класс опасности – второй.

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

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений цианборгидрида натрия с погрешностью, не превышающей ± 23 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации цианборгидрида натрия выполняют методом фотометрии.

Метод определения основан на образовании полиметинового красителя – дианилида глутаконового альдегида.

Измерение проводят при длине волны 490 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием.

Нижний предел измерения содержания цианборгидрида натрия в анализируемом объеме пробы – 0,125 мкг. Нижний предел измерения концентраций в воздухе – 0,15 мг/м^3 при отборе 7 дм^3 воздуха.

Измерению не мешают тетрагидрофуран, толуол, борсодержащие углеводороды, борная кислота. Аналогичную реакцию дают цианиды и циановодород.

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

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

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Фотоэлектроколориметр марки КФК-2	
Весы лабораторные ВЛА-200 2-го класса	ГОСТ 24104—88Е
Аспирационное устройство для отбора проб воздуха	ТУ 64-1-862—82
Колбы мерные, вместимостью 25, 100, 1 000 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 см^3	ГОСТ 29227—91
Пробирки колориметрические, мерные, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 25336—82Е
Поглотительные сосуды Рыхтера	ТУ 25-11-1081—75
Фильтродержатель	ТУ 95-7207—77
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-743—80

5.2. Реактивы и растворы

Цианборгидрид натрия	ТУ 2439-002-10645057—99
Стандарт-титр аммония роданистого 0,1 М/дм^3, 1 см^3 раствора соответствует 6,28 мг цианборгидрида натрия	ТУ 2642-001-49415344—99
Кислота уксусная, ледяная	ГОСТ 61—75
Пиридин	ГОСТ 13647—78
Анилин, перегнанный, $T_{кип}$ 184,4 °С	ГОСТ 5819—78
Гидразин серно-кислый, хч, 0,5 %-й водный раствор	ГОСТ 5841—74
Кислота серная, хч, 0,05 М раствор	ГОСТ 4204—77
Бром, хч	ГОСТ 4109—79
Натрия гидроксид, чда, 0,1 М раствор	ГОСТ 4328—77
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709—72

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 работы с токсическими, 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 фотоэлектроколориметра соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

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

6.5. В процессе работы необходимо соблюдать правила техники безопасности при работе с химической посудой.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или среднеспециальным образованием, имеющие навыки работы на фотоэлектроколориметре.

8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмо-

сферном давлении 84—106 кПа и относительной влажности не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на фотоэлектроколориметре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление растворов, подготовку фотоэлектроколориметра, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Стандартный раствор № 1 цианборгидрида натрия с концентрацией 100 мкг/см^3 готовят в мерной колбе вместимостью 100 см^3, в которую вносят 1,6 см^3 стандарт-титра аммония роданистого и доводят до метки 0,1 М раствором гидроокиси натрия.

9.1.2. Стандартный раствор № 2 с концентрацией 2,5 мкг/см^3 цианборгидрида натрия готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 0,1 М раствором гидроокиси натрия. Растворы готовят перед употреблением.

9.1.3. Очистка пиридина. Пиридин кипятят 1 ч в колбе с обратным холодильником в присутствии щелочи (на 100 см^3 пиридина добавляют 6—7 г щелочи) и перегоняют. Отбирают фракцию, кипящую при 114—116 °С. Хранят в темном месте.

9.1.4. Водный раствор гидразина серно-кислого 0,5 %. Растворяют в 99,5 см^3 дистиллированной воды 0,5 г гидразина серно-кислого.

9.1.5. Раствор серной кислоты 0,05 М. Помещают в мерную колбу, вместимостью 1 000 см^3, 2,66 см^3 концентрированной серной кислоты, плотностью 1,84, и доводят до метки дистиллированной водой.

9.1.6. Раствор брома. Смешивают 0,5 см^3 брома с 50 см^3 дистиллированной воды. Хранят в темной склянке в холодильнике не более 5 суток.

9.1.7. Раствор гидроксида натрия 0,1 М. Помещают в колбу, емкостью 1 000 см^3 4 г гидроксида натрия и доводят до метки дистиллированной водой.

9.1.8. Составной реактив. Готовят смешением пиридина, уксусной кислоты и анилина в соотношении 10 : 5 : 1. Хранят в темной склянке.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора цианборгидрида натрия от его массы, устанавливают по пяти сериям растворов из пяти параллельных определений для каждой серии согласно табл. 1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении цианборгидрида натрия

Номер стандарта	Стандартный раствор № 2, с концентрацией 2,5 мкг/см^3	0,1М раствор гидроксида натрия, см^3	Содержание цианборгидрида натрия, мкг
1	0,00	1,0	0,00
2	0,05	0,95	0,125
3	0,10	0,9	0,25
4	0,20	0,8	0,50
5	0,40	0,6	1,00
6	0,80	0,2	2,00

Затем добавляют по 1,5 см^3 0,05М раствора серной кислоты, 0,1 см^3 раствора брома, по каплям гидразина серно-кислого до исчезновения желтой окраски, 1 см^3 составного реактива и до 8 см^3 доводят дистиллированной водой. После добавления каждого реактива растворы тщательно перемешивают. Через 30 мин окрашенные в желто-оранжевый цвет растворы фотометрируют в кювете с толщиной светопоглощающего слоя 20 мм при длине волны 490 нм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества. Окрашенные растворы устойчивы в течение 3 ч. Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей, на ось абсцисс – соответствующие им величины содержания цианборгидрида натрия в градуировочных растворах (мкг).

9.4. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 2 дм^3/мин аспирируют через последовательно соединенные фильтр, закрепленный в фильтродержателе, и поглотительный сосуд с 4 см^3 0,1 М раствора гидроксида натрия.

Для определения ½ ПДК необходимо отобрать 7 дм^3 воздуха. Пробы анализируют в день отбора.

10. Выполнение измерения

Фильтр извлекают из фильтродержателя, помещают в колориметрическую пробирку, заливают 4 см^3 0,1 М раствора гидроксида натрия и

выдерживают 15 мин при периодическом встряхивании. Экстракт и содержимое поглотительного сосуда объединяют и доводят до 8 см^3 0,1М раствором гидроксида натрия. На анализ отбирают 1 см^3, добавляют по 1,5 см^3 0,05М раствора серной кислоты и завершают анализ вышеописанным способом.

11. Вычисление результатов измерений

Концентрацию цианборгидрида натрия в воздухе (C, мг/м^3) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot в}{б \cdot V}, \text{ где}$$

a – количество вещества, найденное в анализируемом объеме раствора по градуировочному графику, мкг;

$в$ – общий объем пробы, см^3;

$б$ – объем раствора, взятого для анализа, см^3;

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

12. Оформление результатов анализа

Результаты количественного анализа представляют в виде $(C \pm \Delta)$ мг/м^3, $P = 0,95$, где Δ – характеристика погрешности, $\Delta = C \cdot 23 \cdot 0,01$.

13. Контроль погрешности методики

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

Таблица 2

Диапазон определяемых концентраций цианборгидрида натрия, 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, % ($P = 0,95$; $m = 2$)
от 0,15 до 2,30	23	25	20

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха. Из пробы берут 2 аликвоты по 1 см^3 и анализируют в точном соответствии с методикой, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа в разных лабораториях или в одной, используя при этом разные наборы посуды, разные партии реактивов или лаборантов.

Воспроизводимость результатов измерения считают удовлетворительной, если расхождение между результатами анализа не превышает норматива контроля воспроизводимости

$$\frac{X_{max} - X_{min}}{x} 100 \le D, \text{ где}$$

X_{max} и X_{min} – максимальный и минимальный результат анализа;

$x = \frac{X_{max} + X_{min}}{2}$ – среднее арифметическое значение;

D – норматив контроля воспроизводимости.

При превышении оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют.

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

13.2. Оперативный контроль погрешности с использованием метода добавок

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха. Сравнивают результат контрольной процедуры $K_к$, равный разности между результатом контрольного измерения содержания вещества в пробе с известной добавкой $C_д$, в пробе без добавки $C_п$ и величиной добавки C (добавка должна составлять 50—150 % от содержания компонента в пробе) с нормативом ВОК точности K.

Погрешность результатов измерений признают удовлетворительной, если выполняется неравенство:

$$\left|C_д - C_п - C\right| \le K$$

При превышении норматива контроля точности К эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива выясняют причины и принимают меры к их устранению.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения одного анализа, включая отбор проб, требуется 40 мин.

Методические указания разработаны НИИ гигиены и профпатологии г. Нижний Новгород (Л. В. Мельникова).

gost.e-ecolog.ru