УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
16 мая 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Фотометрическое измерение массовых концентраций диэтилметоксиборана в воздухе рабочей зоны

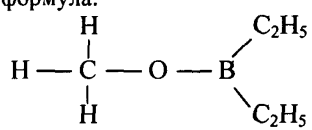
Методические указания МУК 4.1.1345—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный фотометрический анализ воздуха рабочей зоны на содержание диэтилметоксиборана в диапазоне концентраций 0,5—5,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула:



2.2. Эмпирическая формула $C_5H_{13}OB$.

2.3. Молекулярная масса 99,0.

2.4. Регистрационный номер CAS 7397-46-8.

2.5. Физико-химические свойства.

Диэтилметоксиборан – бесцветная прозрачная жидкость с резким эфирным запахом; $T_{кип}$ 88—89 °С, $T_{пл}$ ниже – 70 °С, плотность – 0,761 г/см^3, растворяется в тетрагидрофуране, спиртах, ацетоне, ацетонитриле, хлороформе, в воде не растворяется. Легко окисляется на воздухе. В воздухе находится в виде паров.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Диэтилметоксиборан обладает общетоксическим действием с преимущественным поражением ЦНС, вызывает морфофункциональные

gost.e-ecolog.ru

изменения печени, почек. Оказывает неблагоприятное воздействие на кроветворение. Класс опасности – 2; ПДК в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений диэтилметоксиборана с погрешностью, не превышающей 18,7 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерения массовой концентрации диэтилметоксиборана выполняют методом фотометрии.

Метод определения основан на взаимодействии иона бора с раствором кармина в концентрированной серной кислоте с образованием окрашенного в красный цвет комплекса. Измерение проводят при длине волны 585 нм. Отбор проб проводят с концентрированием на силикагель.

Нижний предел измерения 10 мкг диэтилметоксиборана в анализируемом объеме раствора.

Нижний предел измерения в воздухе 0,5 мг/м^3 при отборе 40 дм^3 воздуха.

Определению мешают другие борсодержащие соединения.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

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

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Фотоэлектроколориметр КФК-2	
Аспирационное устройство	ТУ 64-1-862—82
Весы лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—88Е
Электрошкаф сушильный лабораторный СНОЛ-3,5 ПЗ	ТУ 16-531-639—78
Концентрационные стеклянные трубки 10,0 × 0,8 см	
Пробирки колориметрические	ГОСТ 25336—82Е
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Стеклоткань, промытая гексаном	ГОСТ 10146—79

5.2. Реактивы, растворы

Кислота серная концентрированная, хч	ГОСТ 4204—77

Кармин (фирма Joba, Австрия) – раствор с массовой долей 0,03 % в серной кислоте	
Кислота соляная с массовой долей 20 %	ГОСТ 3118—77
Силикагель марки АСК, зернение 0,25—0,50 мм	ГОСТ 3956—54
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
Диэтилэтоксиборан, заводской, свежеперегнанный, содерж. 98 %.	

Разрешается применять средства измерения, устройства, материалы и реактивы с техническими и метрологическими характеристиками, не уступающими указанным выше.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы 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 соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4. Работа на спектрофотометре должна производиться 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 среднеспециальным образованием, имеющие навыки работы на фотоэлектроколориметре.

8. Условия измерений

8.1. Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 10) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и влажности воздуха 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: подготовка сорбента-силикагеля, приготовление растворов, подготовка фо-

тоэлектроколориметра, установление градуировочной характеристики, подготовка концентрационных трубок, отбор проб.

9.1. Подготовка силикагеля

Силикагель марки АСК, зернение 0,25—0,50 мм, заливают 20 % соляной кислотой и кипятят в течение 3—4 ч, затем остужают, отмывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора, высушивают сначала в сушильном шкафу, при температуре 200 °С, затем в токе азота при 200 °С. Хранить силикагель следует в герметично закрытом сосуде.

Отработанный силикагель отмывается водой от серной кислоты, высушивается и снова используется.

9.2. Приготовление растворов

9.2.1. Стандартный раствор № 1. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ наливают 30—50 $см^3$ серной кислоты, взвешивают, добавляют одну каплю диэтилметоксиборана и снова взвешивают. Объем доводят до метки серной кислотой, перемешивают и вычисляют массу диэтилметоксиборана в 1 $см^3$ раствора. Раствор устойчив в течение 5 дней.

9.2.2. Стандартный раствор № 2 с содержанием 100 $мкг/см^3$ диэтилметоксиборана готовят разбавлением стандартного раствора № 1. Раствор устойчив в течение 2 дней.

9.2.3. Приготовление раствора кармина в серной кислоте.

На часовом стекле взвешивают 30 мг кармина, переносят навеску целиком в мерную колбу на 100 $см^3$, в колбу добавляют 50—60 $см^3$ серной кислоты, тщательно перемешивают, после полного растворения кармина раствор доводят до метки серной кислотой.

9.2.4. Подготовка прибора.

Подготовку фотоэлектроколориметра проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.2.5. Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы диэтилметоксиборана, устанавливают по шести сериям растворов для градуировки, проводя по пять параллельных определений для каждой серии согласно табл. 1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении диэтилметоксиборана

№ стандарта	Стандартный раствор № 2, $см^3$	Серная кислота конц., $см^3$	Содержание диэтилметоксиборана, мкг
1	0,0	2,0	0,0
2	0,1	1,9	10
3	0,2	1,8	20
4	0,4	1,6	40
5	0,6	1,4	60
6	0,8	1,2	80
7	1,0	1,0	100

Подготовленные градуировочные растворы перемешивают, в каждую пробирку добавляют 8 $см^3$ раствора кармина, снова хорошо перемешивают и через 1 ч измеряют оптическую плотность растворов при 585 нм в кювете с толщиной слоя 20 мм по отношению к раствору сравнения. Строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптической плотности, на ось абсцисс – соответствующие им содержания диэтилметоксиборана в мкг.

Проверка градуировочного графика проводится 1 раз в квартал или в случае использования новой партии реактивов.

9.2.6. Подготовка концентрационных трубок.

Концентрационные стеклянные трубки заполняют силикагелем (450 мг), который удерживается с помощью пробок из стекловолокна. Концы трубок закрывают стеклянными заглушками, готовые к отбору трубки хранят в эксикаторе.

9.3. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 5 $дм^3$ аспирируют через концентрационные трубки, заполненные силикагелем. Для измерения ½ ПДК следует отобрать 40 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб 1 сутки.

10. Выполнение измерения

Силикагель с отобранной пробой высыпается в пробирку, заливается 4 $см^3$ концентрированной серной кислоты и выдерживается 15 мин. За это время проба несколько раз встряхивается, затем 2 $см^3$ верхнего слоя переносится в колориметрическую пробирку и далее обрабатывается аналогично градуировочным растворам. Оптическую плотность полученного раствора измеряют по отношению к раствору сравнения, который готовят одновременно и аналогично пробам.

11. Вычисление результатов измерений

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

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

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

$в$ – общий объем пробы, см^3;

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

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

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде: $(C \pm \Delta)$ мг/м^3,

$$\Delta = 18{,}7\ C.$$

13. Контроль погрешности методики

Таблица 2

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых концентраций диэтилметоксиборана, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, Δ, % отн.	норматив оперативного контроля погрешности, K, % отн.	норматив оперативного контроля воспроизводимости, $Д$, % отн. ($P = 0{,}95$, $m = 2$)
0,5—5,0	18,7	18,7	8,1

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны при содержании диэтилметоксиборана не менее 1,0 мг/м^3.

После отбора силикагель делят на две равные части (по весу) и 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 допустимых расхождений между результатами анализа:

$$\left| \frac{x_1 - x_2}{\bar{x}} \right| \cdot 100 \le Д, \text{ где}$$

x_1 – результат анализа рабочей пробы;

x_2 – результат анализа этой же пробы, полученной в другой лаборатории или в этой же, но другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов;

$Д$ – допускаемые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы.

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

13.2. Оперативный контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны при содержании диэтилметоксиборана не менее 1,0 мг/м^3. После отбора воздушных проб силикагель делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики, получают результат анализа исходной рабочей пробы – x_1, а во вторую часть вводят добавку анализируемого компонента (C). Общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения (т. е. величина добавки должна составлять 50—150 % от содержания компонента в исходной пробе). Раствор с добавкой анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат x_2.

Результаты всех проб получают по возможности в одинаковых условиях (один аналитик, один набор мерной посуды, одна партия реактивов и т. д.).

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$\left|\frac{x_1 - x_2 - c}{\bar{C}}\right| \cdot 100 \le K, \text{ где } \bar{C} = \left|\frac{x_2 + x_1 + c}{2}\right|$$

В качестве нормативного контроля погрешности измерений К принято значение погрешности: $K = \Delta = 18{,}7$ %.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из шести проб требуется 2 ч.

Методические указания разработаны Нижегородским НИИ гигиены и профпатологии (Кузнецова Л. В.).

gost.e-ecolog.ru