Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний МУК 4.1.2089—4.1.2097—06

Выпуск 48

ББК 51.21
И37
И37 **Измерение** концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Сборник методических указаний. Вып. 48.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—88 с.

1. Подготовлены: ГУ НИИ медицины труда РАМН (Л. Г. Макеева – руководитель, Г. В. Муравьева, Е. М. Малинина, Е. Н. Грицун, Н. Л. Гришечко, Г. Ф. Громова).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 26.06.06 № 20).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 02 августа 2006 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Редакторы Н. Е. Акопова, Н. В. Кожока
Верстка Г. И. Климова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 15.12.08
Формат 60x88/16 Тираж 500 экз. Печ. л. 5,5
Заказ

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994, Москва, Вадковский пер., д. 18/20

Оригинал-макет подготовлен к печати
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

Содержание

Измерение массовых концентраций аммония нитрата с кальцием, магнием дикарбонатом (КАН) спектрофотометрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2089—06 5
Измерение массовых концентраций возгонов каменноугольных смол и пеков (смолистых веществ) спектрально-флуоресцентным методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2090—06 13
Измерение массовых концентраций 1,1,2,3,4,4-гексафторбута-1,3-диена газохроматографическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2091—06 27
Измерение массовых концентраций 1,2-дихлор-2-йод-1,1,2-трифторэтана газохроматографическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2092—06 35
Измерение массовых концентраций 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана газохроматографическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2093—06 43
Измерение массовых концентраций 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолина (ацетонанил) фотометрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2094—06 52
Измерение массовых концентраций 1,3,6,8-тетрааза-трицикло [6,2,1,1,3,6] додекана стереоизомера (дезигрина) спектрофотометрическим методом в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2095—06 61
Измерение массовых концентраций три(хлорэтил)фосфата в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии: МУК 4.1.2096—06 70
Измерение массовых концентраций 2-хлор-[(4-диметиламино-6-изопропилидениминоокси-1,3,5-триазин-2-ил) аминокарбонил]бензо-сульфамида (хлорсульфоксима) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.2097—06 76
Приложение 1. Приведение объема воздуха к стандартным условиям 88
Приложение 2. Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям 87
Приложение 3. Указатель основных синонимов, технических, торговых и фирменных названий веществ 90

Введение

Сборник методических указаний «Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны» (выпуск 48) разработан с целью обеспечения контроля соответствия фактических концентраций вредных веществ их предельно допустимым концентрациям (ПДК) и ориентировочным безопасным уровням воздействия (ОБУВ) и является обязательным при осуществлении санитарного контроля.

Включенные в данный сборник 9 методических указаний по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 ССБТ «Воздух рабочей зоны. Общие санитарно-гигиенические требования», ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений», ГОСТ Р ИСО 5725—02 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» (части 1—6).

Методики выполнены с использованием современных методов исследования, метрологически аттестованы и дают возможность контролировать концентрации химических веществ на уровне и ниже их ПДК и ОБУВ в воздухе рабочей зоны, установленных в гигиенических нормативах ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны», ГН 2.2.5.1314—03 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны» и дополнениях к ним.

Методические указания по измерению массовых концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны предназначены для учреждений Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также научно-исследовательских институтов и других заинтересованных министерств и ведомств.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
2 августа 2006 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций три(хлорэтил)фосфата методом газовой хроматографии в воздухе рабочей зоны

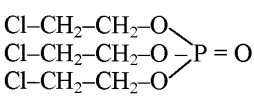
Методические указания МУК 4.1.2096—06

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем три(хлорэтил)фосфата методом газовой хроматографии в диапазоне массовых концентраций от 0,05 до 1,00 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_6H_{12}Cl_3O_4P$.

2.3. Молекулярная масса 285,49.

2.4. Регистрационный номер CAS 115-96-8.

2.5. Физико-химические свойства.

Три(хлорэтил)фосфат (ТХЭФ) – прозрачная маслянистая жидкость. Температура кипения 330 °С. Растворим в ряде органических растворителей: этиловом спирте, бензоле, ацетоне.

Агрегатное состояние в воздухе – пары и аэрозоль.

2.6. Токсикологическая характеристика.

ТХЭФ оказывает раздражающее действие на кожу и глаза. Обладает кожно-резорбтивным, сенсибилизирующим, эмбриотропным, гонадотропным, тератогенным, мутагенным действием.

По степени воздействия на организм ТХЭФ относится ко 2 классу опасности (вещества высокоопасные).

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м^3.

3. Метрологические характеристики

Таблица 1

Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений ТХЭФ, мг/м^3	Характеристика погрешности (границы, в которых находится погрешность), $\pm \delta$, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), $\sigma(\delta)$, %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы, в которых находится систематическая составляющая погрешности), $\pm \delta_c$, %
От 0,05 до 1,0 вкл.	24	11	10

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации ТХЭФ выполняют методом газовой хроматографии с применением детектора по захвату электронов (ЭЗД).

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр и в поглотительный раствор.

Нижний предел измерения содержания ТХЭФ в анализируемом объеме раствора – 0,0008 мкг.

Нижний предел измерения массовой концентрации в воздухе 0,05 мг/м^3 (при отборе 16 дм^3 воздуха).

Метод специфичен в условиях производства ТХЭФ.

Определению не мешают хлорокись фосфора, этиленхлоргидрин, дихлорэтан, окись этилена, три(хлорпропил)фосфат.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Газовый хроматограф «Кристалл-2000»,
укомплектованный капиллярным модулем,

детектором по захвату электронов и компьютерной системой обработки результатов анализа NetChrom	
Колонка хроматографическая длиной 15 м, внутренним диаметром 0,2 мм и толщиной жидкой фазы SE 30 – 0,96 мкм	
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—01
Гири, набор (1—100 г) F_1	ГОСТ 7328—01
Микрошприц МШ-10	ТУ 2.833.106
Аспирационное устройство М 822	ТУ 64-1-862—82
Ротаметр с пределами измерения расхода воздуха от 1 до 20 дм^3/мин	ТУ 64-1-0801-256—80
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—95
Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ № 2	ТУ 25-2021.003088
Секундомер СОС пр. 26-2-000	ТУ 25-1819-0021—90
Фильтродержатель	ТУ 95.72.05—77
Фильтр АФА-ВП-10	ТУ 95-1892—89
Колбы 1-25-2, 1-50-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки 2-1-2-1, 2-1-2-2, 2-1-2-5, 2-2-2-10	ГОСТ 29227—91
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136—75
Пробирки П-1-10-0,1 ХС	ГОСТ 1770—74
Стаканчик СВ $^{19}/_{9}$	ГОСТ 25336—82
Азот сжатый, осч	ГОСТ 9293—74

5.2. Реактивы

ТХЭФ, массовая доля основного вещества не менее 95 % (свид. о гос. регистрации ВТ от 15.05.96 № 000927, постоянно)	
Спирт этиловый ректификованный (этанол)	ГОСТ 18300—87

Допускается применение других средств измерения с метрологическими характеристиками и реактивов по квалификации не хуже вышеуказанных и обеспечивающих показатели точности, установленные данной МВИ.

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении измерений с использованием газового хроматографа следует соблюдать правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.2. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работ с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами в соответствии с ГОСТ 12.1.005—88.

6.3. При проведении анализов горючих и вредных веществ должны соблюдаться меры противопожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004—91.

6.4. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 15 МРа (150 kgf/cm^2), необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБ-03-576—03, Госгортехнадзор России, 2003).

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, прошедшие обучение и имеющие опыт работы на хроматографе и персональном компьютере.

8. Условия измерений

8.1. Процессы приготовления растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и относительной влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией на прибор.

9. Подготовка к выполнению измерений

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

9.1. Подготовка прибора

Включение прибора и вывод его на рабочий режим проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

9.2. Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую капиллярную колонку, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азот) с расходом 1 см^3/мин в течение 18 ч при температуре 250 °С. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии мешающих факторов колонка готова к работе.

9.3. Приготовление растворов

9.3.1. *Приготовление исходного стандартного раствора ТХЭФ.* Мерную колбу вместимостью 50 см^3 взвешивают, помещают 2—3 капли ТХЭФ, взвешивают вторично, растворяют в этаноле и доводят им объем раствора до метки. По разности взвешивания определяют массу навески ТХЭФ.

Массовую концентрацию ТХЭФ (мг/см^3) в растворе рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{m \cdot A}{V \cdot 100}, \text{ где}$$

m – масса навески ТХЭФ, взятой для приготовления раствора, мг;

A – массовая доля основного вещества в ТХЭФ, %;

V – объем колбы, $см^3$.

Срок хранения раствора – одна неделя.

9.3.2. *Приготовление рабочего стандартного раствора ТХЭФ с массовой концентрацией 0,04 мг/см³*. Готовят соответствующим разбавлением исходного стандартного раствора этанолом в мерной колбе вместимостью 25 $см^3$.

Раствор готовят в день установления градуировочной характеристики.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (относительные единицы) от массовой концентрации ТХЭФ ($мг/см^3$), устанавливают по шести градуировочным растворам, приготовленным в мерных колбах вместимостью 25 $см^3$. Для этого, в соответствии с табл. 2, в каждую колбу вносят соответствующий объем рабочего стандартного раствора, приготовленного по п. 9.3.2, доводят объемы растворов до меток этанолом, перемешивают.

В испаритель хроматографа микрошприцем вводят 1 $мм^3$ каждого градуировочного раствора и холостой пробы, хроматографируют не менее 5 раз.

Градуировочный коэффициент рассчитывают по формуле:

$$\hat{E} = \frac{C}{S}, \text{ где}$$

C – массовая концентрация ТХЭФ в градуировочном растворе, $мг/см^3$;

S – среднее арифметическое значение площадей пиков ТХЭФ в данном градуировочном растворе, относительные единицы.

Градуировочные растворы устойчивы в течение рабочего дня.

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики ТХЭФ

Номер градуировочного раствора	Рабочий стандартный раствор (C = 0,04 $мг/см^3$), $см^3$	Этанол, $см^3$	Концентрация ТХЭФ в градуировочном растворе, $мг/см^3$	Содержание ТХЭФ в анализируемом растворе, мкг
1	0	25,0	0	0
2	0,5	24,5	0,0008	0,0008
3	1	24,0	0,0016	0,0016
4	2	23,0	0,0032	0,0032
5	3	22,0	0,0048	0,0048
6	5	20,0	0,0080	0,0080
7	10	15,0	0,0160	0,0160

Условия хроматографирования градуировочных растворов и анализируемых проб:

температура термостата колонки	220 °С;
температура испарителя	250 °С;
температура детектора	270 °С;
расход газа-носителя (азот)	1 $см^3$/мин;
время удерживания	5,8 мин;
объем вводимой пробы	1 $мм^3$.

Проверку стабильности градуировочной характеристики проводят при постоянной работе один раз в квартал или при изменении условий анализа.

Режим работы при анализе и градуировке должен быть постоянным и одинаковым.

9.5. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 2 $дм^3$/мин аспирируют через аэрозольный фильтр, помещенный в фильтродержатель и поглотительный прибор Рыхтера, содержащий 3 $см^3$ этилового спирта, в течение 10 мин.

Для определения ½ ПДК ТХЭФ следует отобрать 16 $дм^3$ воздуха.

Отобранные пробы хранятся в закрытых стаканчиках в течение суток.

10. Выполнение измерений

Аэрозольный фильтр с пробой помещают в стаканчик, приливают раствор из поглотительного прибора Рыхтера. Поглотительный прибор промывают 3 $см^3$ этанола и растворы объединяют. Сорбированный на фильтре ТХЭФ растворяют при постоянном перемешивании в течение 3—5 мин. Степень десорбции составляет 92 %.

Раствор количественно переносят в мерную пробирку и упаривают до объема 1 $см^3$. Вводят 1 $мм^3$ спиртового раствора с помощью микрошприца в испаритель хроматографа в условиях п. 9.4 не менее двух раз.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию ТХЭФ в воздухе рабочей зоны (C, мг/$м^3$) вычисляют по формуле:

$$\tilde{N} = \frac{K \cdot S \cdot V_1 \cdot 10^3}{V_0 \cdot R}, \text{ где}$$

K – градуировочный коэффициент;

S – среднее арифметическое значение площадей пиков ТХЭФ (относительные единицы);

V_1 – объём анализируемого раствора, см^3;

V_o – объём воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям, дм^3 (прилож. 1);

R – коэффициент извлечения ТХЭФ с фильтра (R = 0,92).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$(C \pm \Delta)$ мг/м^3 при P = 0,95, где

$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot C$ – характеристика абсолютной погрешности.

Значение δ приведено в табл. 1.

13. Контроль погрешности МВИ

13.1. Внутренний оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для оперативного контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны.

Отобранные пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики, получают два результата C_1 и C_2 анализа двумя операторами, максимально варьируя условия проведения анализа.

Контроль воспроизводимости проводят путём сравнения результата контрольной процедуры $D_к$ с нормативом контроля воспроизводимости $D_н$.

Рассчитывают результат контрольной процедуры $D_к$, равный расхождению двух результатов измерений концентраций

$$D_к = |C_1 - C_2| \le D_н, \text{ где}$$

C_1, C_2 – результаты анализа, полученные двумя операторами;

$D_н = 0{,}30 \cdot C$ – норматив контроля воспроизводимости, где C – среднее арифметическое значение результатов двух измерений.

Если выполняется условие $D_к \le D_н$, то воспроизводимость измерения считается удовлетворительной.

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

13.2 Оперативный контроль точности МВИ с помощью аттестованных растворов

13.2.1. *Приготовление аттестованных растворов ТХЭФ.*

В четыре мерные колбы вместимостью 25 см^3 помещают с помощью пипеток 1, 2, 5, 10 см^3 рабочего стандартного раствора с массовой концентрацией 0,04 мг/см^3, приготовленного по п. 9.3.2, и доводят объемы растворов до метки этанолом. Получают растворы с массовыми

концентрациями 0,0016 мг/см^3 (смесь А), 0,0032 мг/см^3 (смесь В), 0,0080 мг/см^3 (смесь С), 0,0160 мг/см^3 (смесь Д).

Значение относительной погрешности измерения массовой концентрации ТХЭФ в аттестованных смесях А, В, С, Д не превышает ± 3,3 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

13.2.2. *Измерение массовой концентрации ТХЭФ в аттестованных растворах.*

Аттестованные растворы анализируют в условиях п. 10.

Массовую концентрацию ТХЭФ в анализируемом растворе (C, мг/см^3) определяют по предварительно определенной градуировочной характеристике.

13.2.3. *Обработка результатов контроля погрешности МВИ.*

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов двух измерений ТХЭФ в аттестованном растворе

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2}, \text{ где}$$

X_1 и X_2 – результаты измерений ТХЭФ в аттестованном растворе.

Точность измерения считается удовлетворительной, если полученное значение удовлетворяет условию

$$|C - X| \le K_н, \text{ где}$$

X – результат контрольного измерения концентрации в аттестованном растворе;

C – аттестованное значение массовой концентрации ТХЭФ в аттестованной смеси;

$K_н$ – норматив контроля точности ($K_н = 0,19 \cdot C$).

Если точность контрольных измерений признана неудовлетворительной, эксперимент повторяют с использованием других проб. При несоответствии полученных результатов нормативу оперативного контроля точности выясняют причины и устраняют их.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из двух проб требуется 1 ч.

Методические указания разработаны НИЦ «Экос», аналитическая лаборатория НИЦ ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск (Т. А. Уткина, Л. К. Трентовская).

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям

Приведение объема воздуха к стандартным условиям (температура 20 °С и давление 101,33 кПа) проводят по формуле:

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot (273 + 20) \cdot Ð}{(273 + t) \cdot 101{,}33}$$, где

V_t – объем воздуха, отобранного для анализа, дм^3;

P – барометрическое давление, кПа (101,33 кПа = 760 мм рт. ст.);

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

Для удобства расчета V_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов (прилож. 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 3

Указатель основных синонимов, технических, торговых и фирменных названий веществ

стр.
1. Ацетонанил 51
2. Дезигрин 60
3. КАН 5
4. Смолистые вещества 13
5. Хлорсульфоксим 76