Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний МУК 4.1.2975—4.1.2981—12

Выпуск 53

Издание официальное

Москва • 2012

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2975—4.1.2981—12

Выпуск 53

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012.—88 с.

ISBN 978—5—7508—1107—6

1. Методические указания разработаны Учреждением Российской академии медицинских наук «Научно-исследовательский институт медицины труда» РАМН (Л. Г. Макеева – руководитель, Н. С. Горячев, Е. М. Малинина, Е. Н. Грицун, Н. Л. Полуэктова).

2. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 21 февраля 2012 г.

3. Введены в действие с 21 февраля 2012 г.

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Редактор Л. С. Кучурова
Технический редактор Е. В. Ломанова

Подписано в печать 2.10.12

Формат 60x88/16 Печ. л. 5,5
Тираж 200 экз. Заказ 54

Федеральная служба по надзору
в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека
127994. Москва, Вадковский пер., д. 18, стр. 5, 7

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

© Роспотребнадзор, 2012
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2012

Содержание

Введение 4

Измерение массовой концентрации [2-(акрилоилокси)этил]триметиламмония хлорида в воздухе рабочей зоны турбидиметрическим методом: МУК 4.1.2975—12 5

Измерение массовой концентрации 2,7-бис-[2-(диэтиламино)этокси]-9Н-флуорен-9-она дигидрохлорида (амиксин, тилорон, тилаксин) в воздухе рабочей зоны методом спектрофотометрии: МУК 4.1.2976—12 16

Измерение массовых концентраций бутан-1-ола (бутанола), бутилпроп-2-еноата (бутилакрилата), метанола, метилпроп-2-еноата (метилакрилата), проп-2-ен-1-аля (акролеина), проп-2-еновой (акриловой) кислоты и этилпроп-2-еноата (этилакрилата) в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом: МУК 4.1.2977—12 27

Измерение массовой концентрации 1,4-диазабицикло [2,2,2] октана (триэтилендиамина) в воздухе рабочей зоны методом фотометрии: МУК 4.1.2978—12 43

Измерение массовой концентрации (Е)-N-(6,6-диметил-2-гептен-4-инил)-N-метил-1-нафталенметанамина гидрохлорида (тербинафина гидрохлорид, тербинафин, микотербин, ламизил) в воздухе рабочей зоны методом спектрофотометрии): МУК 4.1.2979—12 55

Измерение массовой концентрации магния дигидроксида в воздухе рабочей зоны методом спектрофотометрии: МУК 4.1.2980—12 65

Измерение массовой концентрации пустырника экстракта сухого в воздухе рабочей зоны методом спектрофотометрии: МУК 4.1.2981—12 77

Приложение 1. Приведение объёма воздуха к стандартным условиям 86

Приложение 2. Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям 87

Приложение 3. Указатель основных синонимов, технических, торговых и фирменных названий веществ 88

Введение

Сборник методических указаний «Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны» (выпуск 53) 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 надзора (контроля).

Включенные в данный сборник методические указания по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны разработаны и подготовлены в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.016—79 «Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ» (с изм. 1), ГОСТ 12.1.005—88 ССБТ «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» с изм. 1, ГОСТ Р 8.563—09 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений», ГОСТ Р ИСО 5725—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

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» и ГН 2.2.5.2308—07 «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 лабораторий центров гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, санитарных лабораторий промышленных предприятий при осуществлении контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны, а также научно-исследовательских институтов и других заинтересованных организаций.

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
21 февраля 2012 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций бутан-1-ола (бутанола), бутилпроп-2-еноата (бутилакрилата), метанола, метилпроп-2-еноата (метилакрилата), проп-2-ен-1-аля (акролеина), проп-2-еновой (акриловой) кислоты и этилпроп-2-еноата (этилакрилата) в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом

Методические указания МУК. 4.1.2977—12

1. Общие положения

Настоящие методические указания устанавливают количественный химический анализ воздуха рабочей зоны для определения в нем методом газовой хроматографии акролеина в диапазоне массовых концентраций 0,06—2,5 мг/м^3, метанола – 0,06—50,0 мг/м^3, бутанола – 0,08—35,0 мг/м^3, акриловой кислоты – 0,06—35,0 мг/м^3, метилакрилата – 0,1—45,0 мг/м^3, этилакрилата – 0,1—45,0 мг/м^3, бутилакрилата – 0,1—60,0 мг/м^3. Погрешности измерений соответствуют характеристикам, приведенным в табл. 1 и 2.

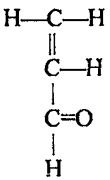
Методические указания разработаны и аттестованны в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563—09, ГОСТ Р ИСО 5725—2002.

Аттестация МВИ проведена в ФГУ «Нижегородский центр стандартизации, метрологии и сертификации». Свидетельство № 623/1700—08.

2. Характеристика веществ

2.1. Акролеин.

2.1.1. Структурная формула.



2.1.2. Эмпирическая формула C_3H_4O.

2.1.3. Молекулярная масса – 56,06.

2.1.4. Регистрационный номер CAS 107-02-8.

2.1.5. Физико-химические свойства.

Жидкость с удушливым запахом, растворима в воде и органических растворителях. Он легко полимеризуется.

Плотность 0,8389 г/см^3, $T_{кип.}$ 52,7 °С.

Агрегатное состояние в воздухе – пары. Давление пара (МПа): 0,145 (при 5 °С) и 0,905 (при 50 °С).

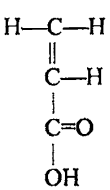
2.1.6. Токсикологическая характеристика.

Вызывает раздражение слизистых оболочек. Обладает слабым наркотическим действием. Предельно допустимая концентрация (ПДК) акролеина в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м^3. Порог восприятия запаха 0,00007 мг/ дм^3.

Класс опасности 2.

2.2. Акриловая кислота.

2.2.1. Структурная формула.



2.2.2. Эмпирическая формула $C_3H_4O_2$.

2.2.3. Молекулярная масса – 72,06.

2.2.4. Регистрационный номер CAS-79-10-7.

2.2.5. Физико-химические свойства.

Акриловая кислота – прозрачная жидкость с резким запахом, $T_{кип.}$ 140,9 °С, плотность 1,0511 г/см^3. Растворяется в воде, спирте, хлорбензоле, бензоле.

Агрегатное состояние в воздухе – пары. Давление пара 413 Па при 20 °С.

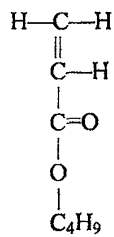
2.2.6. Токсикологическая характеристика.

Вызывает раздражение слизистых оболочек. Предельно допустимая концентрация (ПДК) акриловой кислоты в воздухе рабочей зоны: максимально разовая – 15 мг/м^3, среднесменная – 5 мг/м^3.

Класс опасности 3.

2.3. Бутилакрилат.

2.3.1. Структурная формула.



2.3.2. Эмпирическая формула $C_7H_{12}O_2$.

2.3.3. Молекулярная масса – 128,17.

2.3.4. Регистрационный номер CAS 141-32-2.

2.3.5. Физико-химические свойства.

Бутилакрилат – бесцветная жидкость, плохо растворимая в воде (0,13 %), со спиртом смешивается во всех отношениях, $T_{кип.}$ 147,4 °С, плотность 0,908 г/см^3. Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.3.6. Токсикологическая характеристика.

Наркотик. Вызывает нарушение липоидно-жирового обмена. Предельно допустимая концентрация (ПДК) бутилакрилата в воздухе рабочей зоны: максимально разовая – 30 мг/м^3, среднесменная – 10 мг/м^3.

Класс опасности 3.

2.4. Метанол.

2.4.1. Структурная формула CH_3OH.

2.4.2. Эмпирическая формула CH_4O.

2.4.3. Молекулярная масса – 32,04.

2.4.4. Регистрационный номер 67-56-1.

2.4.5. Физико-химические свойства.

Метиловый спирт – бесцветная жидкость со спиртовым запахом, $T_{кип.}$ 64,5 °С, плотность 0,767 г/см^3. Агрегатное состояние в воздухе – пары.

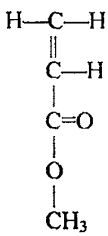
2.4.6. Токсикологическая характеристика.

Пары метанола раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, метанол – нервный и сосудистый яд, вызывает поражения зрительного нерва и сетчатки глаза. Предельно допустимая концентрация (ПДК) метанола в воздухе рабочей зоны: максимально разовая – 15 мг/м^3, среднесменная – 5 мг/м^3.

Класс опасности 3.

2.5. Метилакрилат.

2.5.1. Структурная формула.



2.5.2. Эмпирическая формула $C_4H_6O_2$.

2.5.3. Молекулярная масса – 86,09.

2.5.4. Регистрационный номер CAS 96-33-3.

2.5.5. Физико-химические свойства.

Метилакрилат – прозрачная жидкость с неприятным запахом, растворимая в органических растворителях, растворимость в воде – 5,2 % (20 °), $T_{кип.}$ 80,2 °С, плотность 0,95 г/см^3. Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.5.6. Токсикологическая характеристика.

Метилакрилат обладает наркотическим, общетоксическим и резко раздражающим действием. Предельно допустимая концентрация (ПДК) метилакрилата в воздухе рабочей зоны: максимально разовая – 15 мг/м^3, среднесменная – 5 мг/м^3.

Класс опасности 3.

2.6. Бутанол.

2.6.1. Структурная формула – $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$.

2.6.2. Эмпирическая формула – $C_4H_{10}O$.

2.6.3. Молекулярная масса – 74,12.

2.6.4. Регистрационный номер CAS-71-36-3.

2.6.5. Физико-химические свойства.

Бутиловый спирт – бесцветная жидкость со специфическим запахом, $T_{кип.}$ 116,5 °С, плотность 0,818 г/см^3. Агрегатное состояние в воздухе – пары.

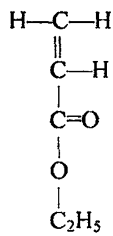
2.6.6. Токсикологическая характеристика.

Пары бутанола раздражают слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей, обладают наркотическим действием. Предельно допустимая концентрация (ПДК) бутилового спирта в воздухе рабочей зоны: максимально разовая – 30 мг/м^3, среднесменная – 10 мг/м^3.

Класс опасности 3.

2.7. Этилакрилат.

2.7.1. Структурная формула.



2.7.2. Эмпирическая формула – $C_5H_8O_2$.

2.7.3. Молекулярная масса – 100,12.

2.7.4. Регистрационный номер CAS 140-88-5.

2.7.5. Физико-химические свойства.

Этилакрилат – прозрачная жидкость с резким запахом, хорошо растворима во многих органических растворителях, растворимость в воде 1,51 % (25 °С), $T_{кип.}$ 99,5 °С, плотность 0,918 г/см^3. Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.7.6. Токсикологическая характеристика.

Этилакрилат обладает выраженными раздражающими и сенсибилизирующими кожу свойствами. Предельно допустимая концентрация (ПДК) этилакрилата в воздухе рабочей зоны: максимально разовая – 15 мг/м^3, среднесменная – 5 мг/м^3.

Класс опасности 3.

3. Метрологические характеристики методики выполнения измерения

Таблица 1

Приписанные характеристики погрешности МВИ и ее составляющих при доверительной вероятности 0,95

Определяемое вещество	Диапазон анализируемых массовых концентраций определяемого вещества, мг/м^3	Показатель повторяемости (среднего квадратического отклонения повторяемости), $\sigma_r(\Delta)$, % отн.	Показатель воспроизводимости (среднего квадратического отклонения воспроизводимости), $\sigma_R(\Delta)$, % отн.	Показатель правильности (границы, в которых находится неисключенная систематическая погрешность методики), $\pm\Delta_c$, % отн.	Показатель точности ($P = 0,95$), $\pm\Delta$, % отн.
Акролеин (проп-2-ен-1-аль)	от 0,06 до 2.5 вкл.	6.8	9.6	17	25
Метанол	от 0.06 до 50 вкл.	8.0	8,9	17	24
Бутан-1-ол	от 0,08 до 35 вкл.	5.8	8.0	17	23
Акриловая (проп-2-еновая) кислота	от 0,06 до 35 вкл.	7.1	8,4	17	24
Метилакрилат (метилпроп-2-еноат)	от 0,1 до 45 вкл.	8,0	9,5	17	25
Этилакрилат (этилпроп-2-еноат)	от 0,1 до 45 вкл.	7.0	8.8	17	24
Бутилакрилат (бутилпроп-2-еноат)	от 0.1 до 60 вкл.	5,9	8,4	17	23

Таблица 2

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности 0,95

Определяемое вещество	Диапазон анализируемых массовых концентраций определяемого вещества, мг/м^3	Предел повторяемости, (для двух результатов параллельных определений), r, % отн.	Предел воспроизводимости, (для двух результатов анализа), R, % отн.
Акролеин (проп-2-ен-1-аль)	от 0,06 до 2,5 вкл.	19	27
Метанол	от 0,06 до 50 вкл.	22	25
Бутан-1-ол	от 0,08 до 35 вкл.	16	22
Акриловая (проп-2-еновая) кислота	от 0,06 до 35 вкл.	20	23
Метилакрилат (метилпроп-2-еноат)	от 0,1 до 45 вкл.	22	26
Этилакрилат (этилпроп-2-еноат)	от 0.1 до 45 вкл.	19	24
Бутилакрилат (бутилпроп-2-еноат)	от 0,1 до 60 вкл.	16	23

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации акролеина, акриловой кислоты, метанола, бутилакрилата, метилакрилата, бутанола, этилакрилата выполняют методом капиллярной газовой хроматографии.

Отбор воздушных проб проводится на твердый сорбент – Tenax TA. Затем проводится термодесорбция отобранной пробы.

Нижний предел измерения содержания веществ в воздухе при объеме отобранной пробы, равной 2 дм^3: акролеин – 0,06 мг/м^3, метанол – 0,06 мг/м^3, бутанол – 0,08 мг/м^3, акриловая кислота – 0,06 мг/м^3, метилакрилат – 0,1 мг/м^3, этилакрилат – 0,1 мг/м^3, бутилакрилат – 0,1 мг/м^3.

Метод специфичен в производстве акриловой кислоты и ее эфиров. Определению не мешают изобутилацетат, пропилен, ацетальдегид, ацетон, уксусная кислота.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Хроматограф газовый «Хромос 1000» с пламенно-ионизационным детектором и устройством для термодесорбции проб	Номер в «Госреестре СИ» 21064—06
Программное обеспечение – «Хромос»	ГОСТ 24104—2001

Весы лабораторные электронные BP 221S специального класса точности: дискретность не более 0,1 мг, наименьший предел взвешивания – не более 0,01 г, наибольший предел взвешивания – не менее 200 г	Номер в «Госреестре СИ» 17935—02
Колбы мерные 2-25-2	ГОСТ 1770—74
Портативный аспиратор воздуха БРИЗ-2, Фирма SGE Австралия	Номер в «Госреестре СИ» 35873—07
Микрошприцы на 1, 10 и 50 мм^3	ГОСТ 20292—74
Пипетка 1-1-2, объем 2 см^3	ГОСТ 10146—79
Стекловолокно	
Сорбционные трубки из комплекта хроматографа «Хромос», длина 100 мм, диаметр 3 мм	
Проволока стальная коррозионно-стойкая, диаметр 0,7 мм, Phenomenex, США	ГОСТ 5548
Колонка капиллярная ZB- FFAP 50 м × 0,32 мм × 0,5μм (полиэтиленгликоль, обработка TPA)	ГОСТ 5548
Пробирки со шлифом П-1-20-0,1	ГОСТ 1770—74
Шприц стеклянный медицинский объем 150—200 см^3	ТУ 64-1-129—75
Секундомер	Номер в «Госреестре СИ» 11519—06; ТУ 25-1894.003—90
Печь муфельная МИМП-УЭ	Сертификат соответствия № РОСС RU.ME7 1.B00398 от 03.10.2001
Сита почвенные	ГОСТ 6613—86

5.2. Реактивы

Гексан, осч (99,85 %) «Криохром»	
Tenax-TA 60/80 mesh Rescek corporation	
Акролеин (98,1 %) Product 01680 для хроматографии	
Акриловая кислота (99,6 %)	ТУ 2431-001-5247063—02
Бутилакрилат (99,5 %)	ТУ 2435-002-52470063—03
Метилакрилат (99,4 %)	ТУ 2435-003-52470063—03
Метанол, хч (99,8 %) для хроматографии	
Бутанол, хч (99,8 %) для хроматографии	
Этилакрилат (99,5 %)	ТУ 2435-004-52470063—03
Азот баллонный	ГОСТ 9293—74
Водород баллонный	ГОСТ 9297—74

Воздух сжатый, класс 7	ГОСТ 3022—89
Сита молекулярные СаА (0,25—0,5 мм)	ТУ 38401-213—78
Спирт этиловый, хч (99,8 %)	
Ацетон, чда (99,5 %)	ГОСТ 10749.15—90
Вода дистиллированная	ГОСТ 2603—79
Силикагель марки КСК или КСМ (0,25—0,5 мм)	ГОСТ 6709—72 ТУ 38.102.185—87
Кислота хлористоводородная, хч	ГОСТ 3118—77
Серебро азотно-кислое, чда	ГОСТ 1277—75

Примечание. Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов по метрологическим характеристикам и качеству не хуже указанных в данном разделе.

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении измерений соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88 и 12.1.007—76.

6.2. При работе с легковоспламеняющимися веществами соблюдают меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и имеют средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90.

6.3. При работе на газовом хроматографе соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—09 и инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4. При работе со сжатыми газами необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утвержденные постановлением Госгортехнадзора России № 91 от 11.06.2003 и ГОСТ 12.2.085—2002. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

6.5. Помещение лаборатории должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией. Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать ПДК (ОБУВ), установленных ГН 2.2.5.1313—03 (ГН 2.2.5.2308—07).

6.6. Необходимо провести обучение работающих безопасности труда согласно ГОСТ 12.0.004—90.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке полученных результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории и владеющие техникой хроматографического анализа, освоившие метод анализа и уложившиеся в нормативы оперативного контроля при выполнении процедур контроля погрешности анализа.

8. Условия измерений

8.1. При выполнении измерений в лаборатории должны быть выполнены следующие условия:

- температура воздуха (25 ± 5) °С;
- атмосферное давление 84—106 кПа;
- относительная влажность воздуха от 30 до 80 %.

8.2. Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят при следующих условиях:

- напряжение питания 220 (+22—33) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

8.3. Порядок подключения лабораторного хроматографа производится согласно ТО на хроматограф.

9. Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы: подготовка сорбционных трубок-концентраторов, подготовка хроматографической колонки, подготовка молекулярных сит, предварительное установление времени удерживания для каждого определяемого вещества, приготовление градуировочных растворов, установление градуировочных характеристик.

9.1. Подготовка сорбционных трубок-концентраторов

9.1.1. Подготовка силикагеля

Силикагель марки КСК или КСМ измельчают, отделяют фракцию 0,25—0,5 мм, заливают раствором хлористоводородной кислоты (1 : 1) и кипятят 2 ч. Затем промывают дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлор-ион (с нитратом серебра) и высушивают при температуре 250 °С до сыпучего состояния.

9.1.2. Заполнение трубок сорбентом

Стеклянные сорбционные трубки промываются дистиллированной водой, ацетоном, высушиваются, в конец трубки вставляется стекловолокно, предварительно очищенное спиртом и высушенное. В трубку засыпается 0,07 г Tenax-TA, который с обеих сторон удерживается стекловолокном. Стекловолокно укрепляется металлическими распорами (2 куска проволоки длиной 30 мм) сгибаются пополам и вставляются с обоих концов трубки.

Если в анализируемом воздухе возможно присутствие метанола, используется комбинированный сорбент – Tenax-TA + силикагель марки КСК (0,25—0,5 мм) в соотношении 1 : 1 по объему.

Подготовленные трубки очищаются от примесей в токе гелия или азота особой чистоты при температуре 250 °С (не выше) в течение 4—

5 ч (если Tenax не был в работе), при повторных анализах это время зависит от степени загрязненности трубок. Подготовленные к работе трубки хранят в стеклянных пробирках с притертыми пробками над молекулярными ситами.

9.2. Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку предварительно кондиционируют, не подсоединяя к детектору, нагревая в термостате ступенчато: при 60 °С – 20 мин, затем со скоростью 5 °С/мин поднимают температуру до 250 °С и еще 4 ч при 250 °С. Затем колонку охлаждают и подключают к детектору. Записывают нулевую линию при параметрах проведения хроматографического анализа.

9.3. Подготовка молекулярных сит

Молекулярные сита прокаливаются в муфельной печи при температуре 350 °С в течение 4 ч, хранятся в эксикаторе над слоем хлористого кальция.

9.4. Определение значений параметров удерживания определяемых веществ

На сорбционную трубку вводится качественно небольшое количество паров вещества, трубка вставляется в термодесорбер и в условиях проведения анализа снимается хроматограмма. На компьютере вызывается «отчет анализа», из которого определяется время удерживания вещества (п. 9.6).

9.5. Приготовление градуировочных растворов

В мерную колбу вместимостью 25 см^3 пипеткой вносят гексан примерно на ⅓ объема колбы. Закрывают колбу и взвешивают на аналитических весах, фиксируя массу Mo, мг. Далее в колбу микрошприцем или пипеткой вносят рассчитанный объем (табл. 3) определяемого вещества, снова взвешивают, фиксируя его массу M_1, мг. Далее вносят определенный объем следующего вещества, взвешивают, фиксируя его массу M_2, мг. Аналогичные операции проводят для всех определяемых веществ, внесенных в данную мерную колбу и затем доводят объем раствора до метки.

Рассчитывают концентрацию каждого вещества в градуировочном растворе C:

$$C = \frac{(M_n - M_{n-1})}{25} \cdot 10^{-3}, \text{ мг/мм}^3 \qquad (1)$$

Для получения градуировочных характеристик готовят шесть градуировочных растворов в диапазоне концентраций, покрывающих диапазон измерения МВИ (табл. 3).

Растворы для градуировки устойчивы в течение 3 дней при хранении в холодильнике.

9.6. Установление градуировочной характеристики

На чистую сорбционную трубку микрошприцем вносят последовательно градуировочные растворы, начиная с наименьшей концентрации. Объем вносимого раствора составляет 1 мм^3. Микрошприц вводят в маркированный конец трубки через стекловолокно на поверхность сорбента, не прокалывая его. Затем трубку вставляют в термодесорбер маркированным концом вниз и поворачивают кран в положение «десорбция» – выдержка 2 мин, затем в положение «анализ» – выдержка 15 с – при этом испарившаяся часть пробы поступает на анализ, затем кран возвращают в положение «десорбция» и продолжают анализ.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб.

Колонка ZB FFAP 50 м × 0,32 мм × 0,5 μм – Phenomenex (USA).

Температурная программа колонки:

– начальная температура колонки 60 °С;
– выдержка при минимальной температуре – 10 мин;
– скорость нагрева 10 °С/мин;
– конечная температура 160 °С.

Газовые параметры:

– «десорбция» – 2 мин;
– «анализ» – 15 с;
– азот 1 – 0,65 кгс/см^2;
– азот 2 – 20 см^3/мин;
– азот 3 – 30 см^3/мин;
– водород – 40 см^3/мин;
– воздух – 400 см^3/мин.

Время удерживания:

– акролеин – 4,6 мин;
– метанол – 6,5 мин;
– метилакрилат – 7,6 мин;
– бутанол – 9,6 мин;
– этилакрилат – 13,9 мин;
– бутилакрилат – 25,9 мин;
– акриловая кислота – 28,4 мин.

Анализ каждого градуировочного раствора проводится не менее 5 раз. По полученным результатам рассчитывают градуировочные коэффициенты для каждого компонента по каждой смеси по формуле:

$$K_j = \frac{m_j}{S_j}, \text{ где} \qquad (2)$$

S_j – среднее значение площадей пиков определяемых компонентов, мв · мин;

m_j – масса определяемого компонента в 1 мм^3 градуировочного раствора, мг;

K_j – градуировочный коэффициент, мг/мв · мин.

Таблица 3

Растворы для установления градуировочных характеристик акриловой кислоты, акролеина, бутанола, бутилакрилата, метанола, метилакрилата и этилакрилата

Номер стандарта	1			2			3			4			5			6		
Вещество	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*	*V*	*m*	*c*
Акролеин	4	3,2	0,000128	5	4,1	0,00016	20	15,1	0,0006	50	38,25	0,00153	70	57,5	0,0023	100	80	0,0032
Бутанол	5	4,1	0,000162	100	840	0,0336	400	322,5	0,0129	1000	840	0,0336	1500	1057,5	0,0423	2000	1690	0,0676
Метанол	5	3,4	0,000135	70	55,0	0,0022	240	242,5	0,0097	840	597,5	0,0239	1000	857,5	0,0343	1200	1240	0,0496
Метилакрилат	5	4,8	0,000190	60	55,0	0,0022	240	237,5	0,0095	600	557,5	0,0223	840	777,5	0,0311	1200	1132,5	0,0451
Этилакрилат	5	4,6	0,00184	12	52,5	0,0021	50	220	0,0088	125	552,5	0,0221	170	807,5	0,0323	240	1107,5	0,0443
Бутилакрилат	5	4,6	0,000182	120	108,8	0,00435	480	425	0,017	1200	1120	0,0448	1700	1485	0,0594	2400	2157,5	0,0863
Акриловая кислота	3	3,1	0,000122	60	60	0,0024	240	240	0,0096	600	620	0,0248	840	852,5	0,0341	1200	1237,5	0,0495

V – объем вещества (мм^3), внесенный в мерную колбу на 25 см^3;

m – масса вещества, внесенного в колбу, мг (устанавливается взвешиванием);

c – концентрация вещества в градуировочном растворе, рассчитывается по формуле (1), мг/мм^3.

Рассчитывают среднее арифметическое значение градуировочных коэффициентов по всем смесям:

$$K = \frac{\sum K_i}{n}, \text{ где} \quad (3)$$

n – количество смесей.

9.7. Отбор проб воздуха

Отбор проб проводится с учетом требований ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны» и Р 2.2.2006—05 (прилож. 9) «Общие методические требования к организации и проведению контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», раздел 2 и 3.

При измерении среднесменных концентраций персональный пробоотборник крепится к одежде работника таким образом, чтобы концентрационная трубка находилась в зоне дыхания, и воздух входил через ее маркированный конец. Отбор воздуха проводится одновременно на две трубки со скоростью 5 см^3/мин в течение 6 ч.

При измерении максимальноразовых концентраций сорбционная трубка подсоединяется к шприцу, размещается в зоне дыхания работника, шприцем отбирается 2 дм^3 воздуха через маркированный конец трубки. Сорбционные трубки с отобранными пробами хранятся до анализа в пробирках со шлифом над слоем молекулярных сит и небольшим слоем ваты.

10. Выполнение измерений

Сорбционная трубка вставляется маркированным концом в термодесорбер прибора, далее проводится термодесорбция и анализ всех сконцентрированных на трубке определяемых веществ при соблюдении условий анализа, изложенных в п. 9.6.

За результат анализа принимается результат единичного измерения в случае максимальноразовых концентраций и результат среднего значения двух параллельных измерений в случае среднесменных концентраций.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию анализируемых веществ в воздухе рабочей зоны C, мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$C = \frac{S_i \cdot K_i}{V}, \text{ где} \quad (4)$$

C – массовая концентрация, мг/м^3;

S_i – площадь хроматографического пика, мв · мин;

K_i – градуировочный коэффициент, мг/мв · мин;

V – объем отобранного воздуха, м^3, приведенный к стандартным условиям (прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C \pm \frac{\Delta}{100} \cdot C \quad (P = 0{,}95), \text{ где} \qquad (5)$$

C – среднеарифметическое значение результатов определений, мг/м^3;

Δ – показатель точности, % (табл. 1).

В случае если полученные результаты измерений ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «Массовая концентрация акролеина, метанола, акриловой кислоты, метилакрилата, этилакрилата, бутилакрилата в воздухе рабочей зоны менее 0,06; 0,06; 0,08; 0,06; 0,1; 0,1; 0,1 мг/м^3 соответственно (более 2,5; 50; 35; 35; 45; 45; 60 мг/м^3 соответственно).

13. Контроль внутрилабораторной прецизионности

13.1. Контроль точности в форме стабильности градуировочной характеристики

13.1.1. Для контроля стабильности градуировочной характеристики готовят 3 контрольных раствора любого из определяемых веществ с концентрациями, относящимися к началу, середине и концу градуировочной характеристики. Последовательно анализируют контрольные пробы, проводят определение концентрации компонента по градуировочному коэффициенту, сравнивают результаты анализов с реальным значением его концентрации в пробе, рассчитанной по процедуре приготовления.

13.1.2. Стабильность градуировочной характеристики считают удовлетворительной, если для каждой контрольной точки выполняется следующее неравенство:

$$\left| \frac{C_0 - C_г}{C_0} \right| \times 100\,\% \leq K_г, \text{ где} \qquad (6)$$

$C_0 - C_г$ – расхождение между аттестованным по процедуре приготовления значением концентрации и концентрацией, определенной с помощью градуировочной характеристики, мкг/см^3;

$C_г$ – концентрация компонента, определенная по градуировочной характеристике;

$K_г$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, $K_г$ = 15 % отн.

13.1.3. Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляется не реже одного раза в 3 месяца. Градуировочная характеристика считается стабильной, если отклонение не превышает $\pm K_г$. Если условие не выполняется, эксперимент повторяют. Если результат повторного сравнения неудовлетворителен, то выясняют причины, приводящие к получению неудовлетворительных результатов контроля и устраняют их. В случае невозможности устранения причин, приводящих к превышению норматива градуировочной характеристики, градуировку проводят заново.

13.2. Контроль повторяемости параллельных определений при измерении среднесменных концентраций определяемых компонентов

Оперативный контроль повторяемости проводят путем сравнения расхождения параллельных определений компонентов с пределом повторяемости по формуле:

$$C_{max} - C_{min} \leq \frac{C_{max} + C_{min}}{200} \cdot r \text{, где} \qquad (7)$$

C_{max} и C_{min} – максимальный и минимальный результат параллельных определений;

r – предел повторяемости (допускаемое расхождение между результатами параллельных определений);

Значение предела повторяемости r для каждого компонента представлен в табл. 2.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения одного анализа, включая отбор проб (в случае измерения разовых концентраций) требуется 1 ч.

Методические указания разработаны ФГУН «Нижегородский НИИ гигиены и профессиональной патологии» (Кузнецова Л. В., Петрова И. А.).

Приложение 1

Приведение объёма воздуха к стандартным условиям

Приведение объёма воздуха к стандартным условиям при температуре 293 К (20 °С) и атмосферном давление 101,33 кПа (760 мм рт. ст.):

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101{,}33}, \text{ где}$$

V_t – объём воздуха, отобранный 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 расчёта V_{20} следует пользоваться таблицей коэффициентов (прилож. 2). Для приведения воздуха к стандартным условиям надо умножить V_t на соответствующий коэффициент.

Приложение 2

Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям

	Давление Р, кПа/мм рт. ст.									
t° C	97,33/ 730	97,86/ 734	98,4/ 738	98,93/ 742	99,46/ 746	100/ 750	100,53/ 754	101,06/ 758	101,33/ 760	101,86/ 764
–30	1,1582	1,1646	1,1709	1,1772	1,1836	1,1899	1,1963	1,2026	1,2058	1,2122
–26	1,1393	1,1456	1,1519	1,1581	1,1644	1,1705	1,1768	1,1831	1,1862	1,1925
–22	1,1212	1,1274	1,1336	1,1396	1,1458	1,1519	1,1581	1,1643	1,1673	1,1735
–18	1,1036	1,1097	1,1158	1,1218	1,1278	1,1338	1,1399	1,1460	1,1490	1,1551
–14	1,0866	1,0926	1,0986	1,1045	1,1105	1,1164	1,1224	1,1284	1,1313	1,1373
–10	1,0701	1,0760	1,0819	1,0877	1,0986	1,0994	1,1053	1,1112	1,1141	1,1200
–6	1,0540	1,0599	1,0657	1,0714	1,0772	1,0829	1,0887	1,0945	1,0974	1,1032
–2	1,0385	1,0442	1,0499	1,0556	1,0613	1,0669	1,0726	1,0784	1,0812	1,0869
0	1,0309	1,0366	1,0423	1,0477	1,0535	1,0591	1,0648	1,0705	1,0733	1,0789
2	1,0234	1,0291	1,0347	1,0402	1,0459	1,0514	1,0571	1,0627	1,0655	1,0712
6	1,0087	1,0143	1,0198	1,0253	1,0309	1,0363	1,0419	1,0475	1,0502	1,0557
10	0,9944	0,9999	0,0054	1,0108	1,0162	1,0216	1,0272	1,0326	1,0353	1,0407
14	0,9806	0,9860	0,9914	0,9967	1,0027	1,0074	1,0128	1,0183	1,0209	1,0263
18	0,9671	0,9725	0,9778	0,9830	0,9884	0,9936	0,9989	1,0043	1,0069	1,0122
20	0,9605	0,9658	0,9711	0,9783	0,9816	0,9868	0,9921	0,9974	1,0000	1,0053
22	0,9539	0,9592	0,9645	0,9696	0,9749	0,9800	0,9853	0,9906	0,9932	0,9985
24	0,9475	0,9527	0,9579	0,9631	0,9683	0,9735	0,9787	0,9839	0,9865	0,9917
26	0,9412	0,9464	0,9516	0,9566	0,9618	0,9669	0,9721	0,9773	0,9799	0,9851
28	0,9349	0,9401	0,9453	0,9503	0,9555	0,9605	0,9657	0,9708	0,9734	0,9785
30	0,9288	0,9339	0,9391	0,9440	0,9432	0,9542	0,9594	0,9645	0,9670	0,9723
34	0,9167	0,9218	0,9268	0,9318	0,9368	0,9418	0,9468	0,9519	0,9544	0,9595
38	0,9049	0,9099	0,9149	0,9199	0,9248	0,9297	0,9347	0,9397	0,9421	0,9471

Приложение 3

Указатель основных синонимов, технических, торговых и фирменных названий веществ

стр.

Акриловая кислота 27
Акролеин 27
Амиксин 16
Бутанол 27
Бутилакрилат 27
Ламизил 55
Метилакрилат 27
Микотербин 55
Тербинафин 55
Тербинафина гидрохлорид 55
Тилаксин 16
Тилорон 16
Триэтилендиамин 43
Этилакрилат 27