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

gost.e-ecolog.ru

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 возгонов каменноугольных смол и пеков (смолистых веществ) спектрально-флуоресцентным методом в воздухе рабочей зоны

Методические указания
МУК 4.1.2090—06

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем каменноугольных смол и пеков спектрально-флуоресцентным методом в диапазоне массовых концентраций от 0,020 до 20,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Возгоны каменноугольных смол и пеков представляют собой сложную многокомпонентную смесь веществ, растворимых в этиловом спирте.

В состав возгонов каменноугольных смол и пеков (смолистых веществ) входят полициклические ароматические углеводороды, их гетероциклические аналоги, асфальтены, вещества фенольного типа и др.

2.2. Регистрационный номер CAS – нет.

2.3. Физико-химические свойства.

Смолистые вещества – пластичное вещество желто-коричневого цвета, плохо растворимо в воде, растворимо в органических растворителях. Температура плавления находится в диапазоне 150—180 °С. Смолистые вещества присутствуют в воздухе рабочей зоны в виде паров и конденсата на аэрозолях.

2.4. Токсикологическая характеристика.

Смолистые вещества обладают раздражающим, аллергическим и канцерогенным действием.

Класс опасности и среднесменная предельно допустимая концентрация ($ПДК_{сс}$) в воздухе рабочей зоны зависят от среднего содержания в них бенз(а)пирена (БП) (см. табл. 1).

Таблица 1

Среднее содержание БП в возгонах каменноугольных смол и пеков, % (масс.)	$ПДК_{сс}$, мг/м^3	Класс опасности
а) менее 0,075	0,2	2
б) 0,075—0,15	0,1	1
в) 0,15—0,30	0,05	1

3. Характеристики погрешности измерений

Таблица 2

Диапазон измерений массовой концентрации смолистых веществ, в воздухе C, мг/м^3	Границы относительной погрешности при доверительной вероятности 0,95, Δ, %*	Границы неисключённой относительной систематической погрешности при доверительной вероятности 0,95, %	Среднеквадратическое отклонение относительной случайной погрешности (СКО повторяемости) измерений массы смолистых веществ в растворе, %
0,020 до 20	± 25	± 17	7

* Соответствуют расширенной неопределённости при коэффициенте охвата 2.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации смолистых веществ в этиловом спирте проводят спектрально-флуоресцентным методом при комнатной температуре. Определение основано на измерении площади спектра флуоресценции их спиртового раствора, возбуждаемой УФ-светом при длине волны 297 нм, в диапазоне от 305 до 550 нм.

Отбор пробы осуществляется путем аспирации через фильтр АФАС-ПАУ-10, задерживающий аэрозоли и пары. Экстракция уловленных на фильтре смолистых веществ проводится этиловым спиртом с использованием ультразвуковой водяной бани.

Нижний предел измерения массовых концентраций смолистых веществ в анализируемом объеме раствора 0,04 мкг/см^3.

Нижний предел измерения массовых концентраций смолистых веществ в воздухе 0,02 мг/м^3 (при отборе 200 дм^3 воздуха).

Методика селективна в условиях электролитического получения алюминия, производства электродной продукции, асфальта, пекопропиточных изделий, нефтехимии и коксохимии.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Флуоресцентный спектрофотометр F-4500 фирмы «Hitachi» с комплектом кварцевых кювет, вместимостью 4 $см^3$	
Автоматические пипетки, вместимостью 0,1; 0,2; 0,25 $см^3$ или с переменным объемом от 0,1 до 1,0 $см^3$ с погрешностью не более 1,0 %	ТУ 9452-001-33189998—95
Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2	ГОСТ 1770—74
Цилиндры с пришлифованной пробкой 2(4)-50-2; 2(4)-100-2; 2(4)-200-1	ГОСТ 1770—74
Пипетки градуированные 1(2,3)-1(2)-2-1, 1(2,3)-1(2)-2-2, 1(2,3)-1(2)-2-5, 1(2,3)-1(2)-2-10	ГОСТ 29227—91
Химические пробирки с притёртыми пробками градуированные П-2-10-$^{14}/_{23}$ ХС	ГОСТ 1770—74
Секундомер не ниже 3 класса точности	ГОСТ 5072—91
Барометр БАММ-1 с погрешностью ± 0,8 мм рт. ст.	ГОСТ 2405—88
Термометр лабораторный ТЛ-2 (0—55) °С с ценой деления 1 °С	ГОСТ 29224—91
Индивидуальное пробоотборное устройство ПУ-1Эпм	ТУ 4215-000-11696625—03
Весы аналитические ВЛР-200 с ценой деления ± 0,1 мг	ГОСТ 24104—01
Установка ультразвуковая, рабочая частота 22 кГц ± 7 %, с водяной баней	ТУ СУРЗ.836.008 ПС
Фильтродержатели ИРА-10	ТУ 95.72.05—77
Сорбционные аналитические фильтры АФАС-ПАУ-10 фирмы «Омельницкий» *(Фильтры АФАС-ПАУ-10 представляют собой два слоя ткани из поливинилхлоридного волокна, между которыми напылён фильтрующий слой активного оксида алюминия)*	ТУ МНТХЦ 089.001.000
Шланги резиновые, диаметром 6 мм	ГОСТ 10515—75

Фильтры обеззоленные «синяя лента» ФО-ФС-15	ТУ 2642-001-42624157—98
Бюксы стеклянные СВ $^{19}/_{9}$, СВ $^{24}/_{10}$	ГОСТ 25336—82
Стаканы стеклянные ВН-1-50 ТС, ВН-1-100 ТС	ГОСТ 25336—82
Эксикатор 1-190	ГОСТ 25336—82
Чашки выпаривательные из платины № 2 и 3	ГОСТ 6563—75
Стеклянные палочки	ГОСТ 25336—82
Поглотительный прибор Рыхтера 7П	ТУ 25-11-1081—75
Склянки темного стекла с притертой пробкой, вместимостью 100 и 200 см^3	
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-1892—98

5.2. Реактивы

Смолистые вещества, отобранные из воздуха рабочей зоны по п. 9.2.1	
Этиловый спирт	ГОСТ 18300—87
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Применяемые средства измерений должны быть поверены в установленные сроки, иметь клеймо или свидетельство о поверке.

Допускается использование других средств измерения, имеющих аналогичные или лучшие технические и метрологические характеристики.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.007—76 и ПОТ Р М-004—97 «Межотраслевые правила по охране труда при использовании химических веществ».

Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГН 2.2.5.1313—03 «ПДК вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

6.2. При проведении анализов с использованием горючих и вредных веществ необходимо соблюдать меры противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90.

6.3. Необходимо соблюдать правила эксплуатации приборов согласно их техническому описанию и инструкции по эксплуатации. Требования электробезопасности при работе с электроустановками необходимо соблюдать по ГОСТ 12.1.019—79.

6.4. Организацию обучения работающих правилам безопасной работы следует проводить с учетом требований ГОСТ 12.0.004—90.

6.5. Растворы смолистых веществ должны храниться в закупоренных емкостях. При попадании раствора на кожу необходимо срочно промыть её проточной водой с моющим средством, а затем обработать этот участок кожи этиловым спиртом.

6.6. При работе на промышленной площадке (отбор проб) оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности и соблюдать правила техники безопасности, принятые на предприятии.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений на приборе и обработке их результатов допускаются лица, имеющие квалификацию химика-аналитика, прошедшие курс обучения работе на спектрофлуориметре и изучившие данные МУК.

Оператор, осуществляющий отбор проб, должен иметь опыт работы или пройти стажировку в течение рабочего дня. Приступать к проведению пробоотбора следует после изучения соответствующего раздела МУК.

8. Условия измерений

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

- температура воздуха в лаборатории (20 ± 5) °С,
- атмосферное давление 87,0—106,7 кПа (630—800 мм рт. ст.),
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С,
- напряжение в сети (220 ± 22) В.

8.2. Измерения на спектрофлуориметре проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерения

9.1. Подготовка растворителя

Этиловый спирт, используемый в анализе, подвергается проверке на присутствие флуоресцирующих примесей: его контролируют записью спектра флуоресценции в условиях анализа на флуоресцентном спектрофотометре.

9.2. Приготовление градуировочных растворов смолистых веществ в этиловом спирте

9.2.1. *Приготовление исходного градуировочного раствора*. Смолистые вещества, используемые для приготовления исходного градуировочного раствора, отбирают на тех технологических участках, где проводится контроль смолистых веществ. Для этого через фильтр протягивают 2—10 $м^3$ воздуха.

Смолистые вещества, уловленные на фильтре АФАС-ПАУ, экстрагируют этиловым спиртом на водяной бане с ультразвуковым генератором (трехкратная экстракция).

Полученный экстракт смолистых веществ отстаивают, фильтруют через гофрированный фильтр «синяя лента», испаряют этиловый спирт на водяной бане при температуре не более 45 °С. Не следует передерживать остаток смолистых веществ на водяной бане после испарения этилового спирта. Заканчивают испарение во взвешенной платиновой чашке (или стеклянной бюксе), доведенной до постоянного веса. Остаток смолистых веществ доводят до постоянного веса в эксикаторе и рассчитывают их массу.

Для приготовления исходного градуировочного раствора масса смолистых веществ должна составлять не менее 15 мг. К смолистым веществам добавляют этиловый спирт и порционно переводят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Доводят до метки этиловым спиртом и тщательно перемешивают.

Рассчитывают массовую концентрацию полученного исходного раствора ($C_{и.р.}$, мкг/$см^3$).

9.2.2. *Градуировочный раствор № 1 с массовой концентрацией 100 мкг/$см^3$* готовят соответствующим разбавлением исходного раствора этиловым спиртом в мерной колбе вместимостью 100, 50 или 25 $см^3$. Необходимый объем исходного раствора, измеряемый мерной пипеткой, рассчитывают по формуле:

$$V_{è.ð.} = \frac{100 \cdot V_{ê}}{C_{è.ð.}}, \text{ где} \qquad (1)$$

$V_{и.р.}$ – объем исходного градуировочного раствора, $см^3$;

$V_к$ – объем мерной колбы, $см^3$;

$C_{и.р.}$ – массовая концентрация смолистых веществ в исходном градуировочном растворе, мкг/$см^3$;

100 – массовая концентрация смолистых веществ в растворе № 1, мкг/$см^3$.

9.2.3. *Градуировочный раствор № 2 с массовой концентрацией 10 мкг/$см^3$* готовят разбавлением раствора № 1 в 10 раз этиловым спиртом.

9.2.4. *Градуировочный раствор № 3 с массовой концентрацией 1 мкг/$см^3$* готовят разбавлением раствора № 2 в 10 раз этиловым спиртом (или разбавлением раствора № 1 в 100 раз этиловым спиртом).

Срок хранения исходного раствора смолистых веществ в этиловом спирте – 1 год в склянке из темного стекла с узким горлом и притертой пробкой, заполненной не менее чем на $^2/_3$ объема, при температуре ниже 10 °С в темном месте в (холодильнике). Рекомендуется при хранении

отмечать уровень раствора на стенке посуды (чтобы контролировать испарение растворителя). Градуировочные растворы № 1, 2, 3 устойчивы в течение месяца при температуре ниже 10 °С.

9.3. Подготовка прибора

Подготовку флуоресцентного спектрофотометра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочная характеристика выражает зависимость между массовой концентрацией смолистых веществ в растворе и площадью спектра их флуоресценции (аналитическим сигналом).

Градуировочную характеристику устанавливают при запуске или после проведения ремонта спектрофлуориметра, при приготовлении нового исходного градуировочного раствора (в связи с изменением используемого сырья или какими-либо изменениями в производстве, приведшими к изменению состава смолистых веществ в контролируемом воздухе), а также в случае получения неудовлетворительного результата при контроле стабильности градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику устанавливают путём получения аналитических сигналов для 9 растворов разных концентраций и этилового спирта, приготавливая не менее 3-х образцов для каждого раствора согласно табл. 3.

Таблица 3

Растворы для установления градуировочной характеристики при измерении массовой концентрации смолистых веществ

Номер раствора	Градуировочный раствор № 1, $см^3$	Градуировочный раствор № 2, $см^3$	Градуировочный раствор № 3, $см^3$	Этиловый спирт, $см^3$	Массовая концентрация смолистых веществ $мкг/см^3$
1	0	0	0	10	0
2			0,40	9,6	0,04
3			0,80	9,2	0,08
4			2,0	8,0	0,20
5			4,0	6,0	0,40
6		1,0		9,0	1,0
7	0,2			9,8	2,0
8	0,5			9,5	5,0
9	0,7			9,3	7,0
10	1,0			9,0	10

Растворы готовят в пробирках с притертой пробкой вместимостью 10 см^3. Растворы должны быть тщательно перемешаны встряхиванием пробирки или выдерживанием её в течение 15 мин в ультразвуковой водяной бане.

Растворы устойчивы в течение месяца при хранении в темном месте при температуре не выше 10 °С (в холодильнике).

Записывают спектр флуоресценции смолистых веществ в этиловом спирте при комнатной температуре, в кварцевой кювете вместимостью 4 см^3.

Условия записи спектров флуоресценции:

- длина волны возбуждения – 297 нм;
- спектр флуоресценции – от 305 до 550 нм;
- скорость сканирования – 100—240 нм/мин (выбирается одно значение в этом диапазоне;
- щели возбуждения и эмиссии – 1,5—2,5 нм (выбирается одно значение в этом диапазоне);
- число сканирований для получения усредненного спектра – 3.

Подсчитывают площадь спектра (над линией основания) по программе прибора. Полученные значения площадей спектров используют для установления градуировочной характеристики.

Для диапазона массовой концентрации от 0,04 до 10,00 мкг/см^3 градуировочная характеристика распадается на две прямые, имеющие общую, – 1,0 мкг/см^3. Таким образом, одно уравнение прямой будет действовать для диапазона от 0,04 до 1,00 мкг/см^3, другое – от 1,00 до 10,00 мкг/см^3. Прямые описываются уравнениями типа:

$$S = KC_p + B, \text{ где}$$

S – площадь спектра флуоресценции (среднее арифметическое трёх значений, средний аналитический сигнал);

C_p – массовая концентрация смолистых веществ в растворе, мкг/см^3;

K и B – коэффициенты уравнения прямой.

Коэффициенты K и B рассчитываются по формулам:

$$\hat{E} = \frac{n\sum_{1}^{n} C_i \times S_i - \sum_{1}^{n} C_i \times \sum_{1}^{n} S_i}{n\sum_{1}^{n} C_i^2 - (\sum_{1}^{n} C_i)^2} \qquad (2)$$

$$B = \frac{\sum_{1}^{n} S_i - K\sum_{1}^{n} C_i}{n}, \text{ где} \qquad (3)$$

i – номер градуировочного раствора (i = 1, …, n).

Определение коэффициентов градуировочной характеристики (K, B) проводят по программе прибора (или с помощью программы Excel).

Градуировочная характеристика считается приемлемой (правильно установленной), если соблюдаются условия, указанные в пунктах 13.1 и 13.2.

Примечания.

1. Поскольку смолистые вещества имеют разный состав, условия записи спектров флуоресценции и установления градуировочной характеристики могут меняться.

2. Количественное определение смолистых веществ возможно проводить не по площади спектра флуоресценции, а по интенсивности флуоресценции смолистых веществ при предварительном сопоставлении спектров градуировочных растворов и спектров проб, записанных в условиях, приведенных выше. Они должны быть идентичны.

В этом случае градуировочная характеристика устанавливает зависимость между массовой концентрацией смолистых веществ в растворе (см. табл. 3) и интенсивностью их флуоресценции при длине волны максимума спектра флуоресценции (403—406 нм).

Градуировочная характеристика устанавливается также для двух диапазонов концентраций: от 0,04 до 1,00 мкг/см^3 и от 1,00 до 10,00 мкг/см^3 и описывается двумя уравнениями вида:

$$A = KC_p + B, \text{ где} \qquad (4)$$

C_p – массовая концентрация смолистых веществ в растворе, мкг/см^3;

A – интенсивность флуоресценции при длине волны эмиссии 406 нм (среднее арифметическое трёх значений, средний аналитический сигнал).

Определение коэффициентов градуировочной характеристики (K, B) проводят по программе прибора (или с помощью программы Excel).

9.5. Отбор проб воздуха

Отбор проб следует проводить с учетом требований ГОСТ 12.1.005—88 и рекомендаций Руководства Р 2.2.755—99 (прилож. 9, «Методика контроля содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны», п. 3. Контроль за соблюдением среднесменных ПДК).

Для определения смолистых веществ проба воздуха отбирается на фильтр АФАС-ПАУ-10 с объёмным расходом 10 дм^3/мин.

При отборе воздуха твердая фаза осаждается на фильтре, а парообразные смолистые вещества адсорбируются активным оксидом алюминия.

Экспонированные фильтры складываются пополам, затем помещаются в конверт из кальки и заворачиваются в черную бумагу и полиэтилен.

До проведения экстракции фильтры могут храниться не более месяца при температуре не выше 10 °С, в темном месте.

Объём воздуха для измерения ½ ПДК смолистых веществ составляет: для ПДК, равного 0,05 мг/м^3, – 160 дм^3; для ПДК, равного 0,1 мг/м^3, – 80 дм^3; для ПДК, равного 0,2 мг/м^3, – 40 дм^3.

Примечание.

При отсутствии фильтров АФАС-ПАУ-10 пробу отбирают, протягивая воздух с расходом 3 дм^3/мин через фильтр АФА-ВП-10 и 2 поглотительных прибора Рыхтера 7П, содержащих по 5 см^3 этилового спирта. После проведения отбора экспонированные фильтры складывают пополам, затем помещают в конверт из кальки. Содержимое поглотительных приборов переливают в сухой мерный цилиндр, ополаскивают поглотители небольшими порциями спирта, примерно по 2,5 см^3, сливают смывы в тот же цилиндр, закрывают его стеклянной пришлифованной пробкой, перемешивают. Цилиндр с раствором пробы и фильтры направляют на анализ в лабораторию.

Раствор смолистых веществ из поглотительных приборов, помещенный в цилиндр с притертой пробкой, также может храниться в холодильнике в течение месяца.

10. Выполнение измерений

10.1. Экстракция смолистых веществ

10.1.1. Экстракцию смолистых веществ, уловленных из воздуха рабочей зоны на фильтр АФАС-ПАУ-10, проводят этиловым спиртом с использованием ультразвуковой водяной бани.

Фильтр помещают в термостойкий химический стаканчик вместимостью 50—100 см^3, заливают 25—30 см^3 этилового спирта, прижимая фильтр стеклянной палочкой. Экстракцию проводят трех-четырехкратно (по 15—20 мин) – до исчезновения свечения порции экстракта под УФ-светом. Порции экстрактов аккуратно, после отстаивания, сливают через фильтр «синяя лента» в посуду с притертой пробкой из стекла, тщательно перемешивают.

10.1.2. При использовании фильтра АФА-ВП для отбора проб экстрагирование смолистых веществ проводят, как описано в п. 10.1.1, полученный экстракт соединяют с раствором из поглотителей, перемешивают и направляют на флуоресцентный анализ.

Экстракты проб просматривают в УФ-свете для ориентировочной оценки степени последующего разбавления или концентрирования перед флуоресцентным анализом. При слабой флуоресценции экстракт концентрируют испарением до объема 4 см^3 при температуре не выше 40 °С на водяной бане.

Экстракты можно хранить в темном месте в течение месяца.

10.2. Запись спектров флуоресценции экстрактов проб

Перед проведением флуоресцентного анализа измеряют объем экстракта пробы ($V_{эк}$), используя соответствующий по объему мерный цилиндр. Далее, в случае интенсивной флуоресценции экстракта пробы в УФ-свете, аликвоту экстракта пробы разбавляют этиловым спиртом (для проведения анализа достаточно 4 $см^3$ рабочего раствора пробы).

Запись спектра флуоресценции смолистых веществ в экстракте пробы и подсчет его площади для дальнейшего количественного анализа проводится в условиях установления градуировочной характеристики. Спектры анализируемых проб должны быть идентичны спектрам градуировочных растворов.

Важным моментом методики является строго соблюдаемый принцип разбавления анализируемых смесей до оптимальной, относительно низкой концентрации смолистых веществ. Это необходимое условие анализа, которое сводит к минимуму вероятность каких-либо концентрационных эффектов (например, реабсорбции флуоресценции). Для проверки влияния на результат эффекта тушения флуоресценции (при недостаточно низкой концентрации смолистых веществ в анализируемом экстракте пробы) каждую пробу после первичной записи спектра разбавляют этиловым спиртом в два-три раза (в зависимости от интенсивности спектра) и записывают вторичный спектр. Если площадь вторичного спектра флуоресценции смолистых веществ в растворе примерно в 2—3 раза меньше площади первичного спектра, анализ можно считать законченным. Результат анализа рассчитывают по меньшей площади, если она находится в пределах градуировочной характеристики. Если площадь вторичного спектра ниже градуировочной характеристики, результат анализа рассчитывают по большей площади в первичной записи.

Если после разбавления пробы площадь спектра незначительно уменьшилась или даже увеличилась (вследствие избавления от концентрационного тушения флуоресценции), раствор следует ещё разбавить в несколько раз до необходимого уменьшения площади спектра флуоресценции и подтверждения таким образом отсутствия тушения и истинности предыдущего результата.

Примечание.

При анализе с использованием градуировочной характеристики, устанавливающей зависимость между массовой концентрацией смолистых веществ в растворе и интенсивностью их флуоресценции, измерение интенсивности флуоресценции экстракта пробы производят в условиях установления градуировочной характеристики. Проверку влияния концентрационного эффекта (тушение флуоресценции при недостаточном разбавлении пробы) производят так же, как описано выше при измерении площади спектра флуоресценции.

10.3. Проведение анализа холостой пробы

Для каждой партии проб проводят анализ холостой пробы. Экстрагируют этиловым спиртом неэкспонированный фильтр из партии, которая использовалась для данной серии анализов. Определяют смолистые вещества в холостой пробе по п. 10.2.

В случае обнаружения в холостой пробе смолистых веществ выясняют причины их появления (проверяют наличие смолистых веществ в этиловом спирте, чистоту используемой посуды) и устраняют их. Если будут обнаружены смолистые вещества на фильтрах, то соответствующая партия фильтров для работ по данной методике не используется.

11. Вычисление результата измерений

11.1. Получив значение площади спектра флуоресценции смолистых веществ (S), рассчитывают по уравнению градуировочной характеристики (см. п. 9.4) массовую концентрацию смолистых веществ в растворе (C_p, мкг/см^3) по формуле:

$$\tilde{N}_{\partial} = \frac{S - B}{K}, \text{ где} \qquad (5)$$

B, K – коэффициенты градуировочной характеристики.

11.2. Вычисляют массу смолистых веществ в отобранной пробе (m, мкг) по формуле:

$$m = C_{\partial} \times R \times V_{\acute{y}\hat{a}}, \text{ где} \qquad (6)$$

$V_{эк}$ – объем исходного экстракта, см^3;

R – кратность разведения экстракта пробы при проведении анализа.

11.3. Расчет массовой концентрации возгонов каменноугольной смолы или пека (смолистых веществ) в воздухе (C, мг/м^3) производится по формуле:

$$\tilde{N} = \frac{m}{V_o}, \text{ где} \qquad (7)$$

V_o – объём воздуха, отобранного для анализа, дм^3, приведенного к стандартным условиям по прилож. 1.

12. Оформление результатов измерений

Результат измерений представляют в виде:

$$(C \pm \Delta) \text{ мг/м}^3;\ P = 0{,}95, \text{ где} \qquad (8)$$

Δ – граница интервала, в котором с вероятностью $P = 0{,}95$ находится абсолютная погрешность измерений (характеристика погрешности), мг/м^3.

$$\Delta = C \times \delta \times 0{,}01, \text{ где} \qquad (9)$$

δ – граница относительной погрешности измерений, равная 25 % при $P = 0{,}95$ (по п. 3).

13. Контроль погрешности МВИ

13.1. Проверка приемлемости аналитических сигналов при установлении и контроле градуировочной характеристики

Аналитические сигналы для трех образцов i-го раствора (см. табл. 3) признают приемлемыми, если разность между наибольшим и наименьшим сигналом удовлетворяет следующему условию (для $P = 0{,}95$):

$$\frac{(S_{i\,max} - S_{i\,min}) \cdot 100}{S_i} \le 23, \text{ где} \qquad (10)$$

S_i – среднее арифметическое трёх аналитических сигналов (средний аналитический сигнал).

13.2. Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверку проводят при каждом установлении градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении условия

$$\theta_{irx} = \frac{S_i - S_{irx}}{S_{irx}} \cdot 100 \le 12, \text{ где} \qquad (11)$$

θ_{irx} – относительное отклонение среднего аналитического сигнала для i-го раствора (S_i) от значения соответствующей точки на установленной градуировочной характеристике (S_{irx}).

13.3. Периодический контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности проводят в соответствии с планами внутрилабораторного контроля (рекомендуемая периодичность – 6 мес.).

Для контроля стабильности используют 3 раствора смолистых веществ из табл. 3 (п. 9.4): № 2, 6 и 10. Для каждого выполняют замеры, как описано в п. 9.4. Результаты контроля считают положительными при выполнении для каждого раствора следующего условия:

$$\frac{S_i - S_{irx}}{S_{irx}} \cdot 100 \le 15 \qquad (12)$$

При превышении норматива операцию контроля повторяют. При повторном превышении норматива измерения приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их, затем устанавливают новую градуировочную характеристику.

Примечание:
При работе с градуировочной характеристикой, установленной по интенсивности флуоресценции, контроль приемлемости градуировочной характеристики и контроль её стабильности проводят аналогично вышеприведенному (в формулах значение площади спектра – S заменяют на значение интенсивности – A).

13.4. Контроль повторяемости результатов измерений массы смолистых веществ в растворе

Контроль проводят в соответствии с планами внутрилабораторного контроля. Рекомендуется проводить контроль после каждого десятого анализа.

Контроль проводится путём параллельного анализа одним оператором раствора пробы с одинаковыми или разными разведениями.

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (для $P = 0{,}95$):

$$\frac{2\left|m_1 - m_2\right|}{m_1 + m_2} \cdot 100 \le 20 \text{, где}$$

m_1 и m_2 – результаты измерений массы смолистых веществ в экстракте, мкг.

Если результат контроля признают неудовлетворительным, то выясняют причины (правильность использования мерной посуды, чистота растворителя, стабильность показаний прибора) и устраняют их.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 5 отобранных проб воздуха рабочей зоны потребуется 4 ч.

Методические указания разработаны Екатеринбургским медицинским научным центром профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий (Т. В. Слышкина); АО «Всероссийский алюминиево-магниевый институт», сектор санитарно-промышленного и экологического контроля (вед.н.с. Г. И. Ильинская, ст.н.с. В. Н. Белохвостова).

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

gost.e-ecolog.ru