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 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана газохроматографическим методом в воздухе рабочей зоны

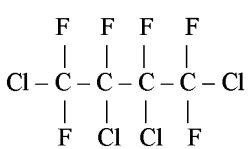
Методические указания МУК 4.1.2093—06

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана методом газовой хроматографии в диапазоне массовых концентраций 90—1 500 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула: $C_4Cl_4F_6$.

2.3. Молекулярная масса: 303,87.

2.4. Регистрационный номер CAS 375-45-1.

2.5. Физико-химические свойства.

1,1,2,3,4,4-Гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутан – бесцветная, прозрачная жидкость коричневого цвета, с характерным запахом, температура

плавления 83 °С, температура кипения 132 °С, упругость паров (при 20 °С) 0,56 МПа, плотность 1,65 г/см^3, растворимость в воде при 20 °С менее 0,013 %, растворим в спиртах, хлорсодержащих соединениях, ацетоне.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.6. Токсикологическая характеристика.

1,1,2,3,4,4-Гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутан оказывает слабое раздражающее действие на оболочки глаза и не обладает раздражающим действием на кожные покровы.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в воздухе рабочей зоны 200 мг/м^3.

3. Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой погрешности (и ее составляющие) результатов измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не превышают значений, приведенных в табл. 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в воздухе рабочей зоны, мг/м^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, %, при $P = 0,95$	Предел повторяемости, r, %, $n = 2$, $P = 0,95$
От 90 до 1 500 вкл.	1,5	2,5	20	4

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана выполняют газохроматографическим методом с применением пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб проводят без концентрирования.

Нижний предел измерения содержания 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в хроматографируемом объеме пробы – 0,09 мкг.

Нижний предел измерения концентрации 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в воздухе 90 мг/м^3 (при анализе 1 см^3 воздуха).

Измерению могут мешать дихлорйодтрифторэтан и гексафторбутадиен, однако их совместное нахождение в воздухе рабочей зоны одновременно с 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутаном исключено по условиям технологического процесса (временный технологический ре-

гламент производства 1,1,2,3,4,4-гексафторбута-1,3-диена; 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана и 1,2-дихлор-2-йод-1,1,2-трифторэтана № 2).

Измерению не мешают хлористый водород, фтористый водород.

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

Хроматограф газовый с пламенно-ионизационным детектором, модель 3700	
Хроматографическая колонка металлическая 2 м × 2 мм, заполненная насадкой Инертон супер N с 5 % OV-17 (фракция 0,12—0,16 мкм)	
Шприцы медицинские стеклянные, вместимостью 1 $см^3$	ГОСТ 22967—90
Линейка измерительная	ГОСТ 17435—72
Секундомер	ГОСТ 5072—91
Микрошприц МШ-10	ГОСТ 8043—75
Пипетки газовые, вместимостью 100, 200 и 500 $см^3$	ГОСТ 1770—74
Бутыль стеклянная, вместимостью 5 $дм^3$	ГОСТ Р 51477—99
Насос вакуумный, модель ВН-461М	ТУ 26-06-1140—78
Стекловолокно из стеклоткани	ГОСТ 10146—74
Аспирационное устройство, модель 822	ГОСТ 2.6.01—86

5.2. Реактивы

1,1,2,3,4,4-Гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутан с содержанием основного вещества не менее 90,0 % (временный технологический регламент производства 1,1,2,3,4,4-гексафторбута-1,3-диена; 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана и 1,2-дихлор-2-йод-1,1,2-трифторэтана № 2)	
Газообразный азот	ГОСТ 9293—80
водород	ГОСТ 3022—80
воздух, в баллонах с редукторами	ГОСТ 17433—80

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с техническими и метрологическими характеристиками, не хуже приведенных в данном разделе.

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—91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009—90.

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

6.4. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением, необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», утвержденные постановлением Гостехнадзора России от 11.06.03 № 91, ГОСТ 12.2.085—02. Запрещается открывать вентиль баллона, не установив на нем понижающий редуктор.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим или среднеспециальным образованием, прошедшие обучение работе на газовом хроматографе.

8. Условия измерений

8.1. Приготовление паровоздушных смесей и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (25 ± 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 к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

Перед выполнением измерений проводят следующие работы: приготовление газовоздушных смесей, подготовку хроматографа, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

9.1. Приготовление стандартных паровоздушных смесей 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана

9.1.1. Приготовление стандартной паровоздушной смеси № 1.

В вакуумированную бутыль вместимостью 5 дм^3 вносят микрошприцем 0,01 см^3 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана, выравнивают давление внутри бутыли с атмосферным и перемешивают с помощью шариков из фольги, помещенных в бутыль.

Массовую концентрацию 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана (X) в мг/м^3 рассчитывают, исходя из его плотности.

$$\tilde{O} = \frac{V \cdot d \cdot 10^9 \cdot Đ \cdot \tilde{N}_{i\ .ä.}}{V_i \cdot 101{,}3} = 2\,970{,}0\text{, где} \qquad (1)$$

V – объем 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана, внесенного в бутыль, см^3;

d – плотность 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана, г/см^3;

V_o – объем бутыли, см^3;

10^9 – коэффициент пересчета на мг/м^3;

P – атмосферное давление во время проведения градуировки, кПа;

$C_{м.д.}$ – массовая доля основного вещества в 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутане (0,9).

Срок хранения паровоздушной смеси 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана – одни сутки.

9.1.2. В вакуумированные газовые пипетки вместимостью 100 см^3 медицинским шприцем вводят 3, 5, 10, 15, 25, 50 см^3 стандартной паровоздушной смеси № 1, выравнивают давление внутри газовой пипетки с атмосферным.

Срок хранения смесей 4 ч.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку газового хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Хроматографическую колонку механически заполняют готовой насадкой Инертон супер N с 5 % OV-17 с применением вакуума. Колонку устанавливают в термостат и, не присоединяя к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя (азота) в течение 24 ч, повышая температуру от 50 до 150 °С, со скоростью 1 °С/мин.

После этого колонку присоединяют к детектору и продолжают кондиционировать до стабилизации нулевой линии при максимальной чувствительности прибора.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость значения хроматографического сигнала от содержания 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана, устанавливают методом абсолютной

градуировки. Для этого вводят в хроматограф по 1 $см^3$ каждой градуировочной паровоздушной смеси.

Градуировочную характеристику строят в координатах: количество введенного 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана (мкг) – высота пика (мм). Градуировку выполняют не менее, чем по шести точкам, для каждой концентрации и холостой пробы и проводят шесть параллельных измерений согласно табл. 2.

Таблица 2

Паровоздушные смеси для установления градуировочной характеристики при определении 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана

Номер раствора	Отбираемый объем стандартной паровоздушной смеси № 1, $см^3$	Объем воздуха, $см^3$	Массовая концентрация 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана, $мг/м^3$	Содержание 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в хроматографируемом объеме, мкг
1	0	100,0	0	0
2	3,0	97,0	89,1	0,089
3	5,0	95,0	148,5	0,148
4	10,0	90,0	297,0	0,297
5	15,0	85,0	445,5	0,445
6	25,0	75,0	745,5	0,745
7	50,0	50,0	1485,0	1,485

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура термостата колонки 90 °С;
температура испарителя 130 °С;
температура детектора 100 °С;
скорость потока газа-носителя (азота) 30 $см^3$/мин;
скорость потока водорода 30 $см^3$/мин;
скорость потока воздуха 300 $см^3$/мин;
скорость движения диаграммной ленты 0,6 см/мин;
время удерживания 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана 24 с;
объем вводимой пробы 1 $см^3$.

Поверку стабильности градуировочной характеристики проводят при изменении условий анализа, после ремонта хроматографа, замены колонки, но не реже 1 раза в месяц.

9.4. Отбор пробы воздуха

Для определения массовой концентрации 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана воздух аспирируют через газовые пипетки вместимостью 500 см^3, с объемным расходом 1,0 дм^3/мин в течение 5 мин (десятикратный объем). Пипетки закрывают заглушками, пробы анализируют в день отбора. Пробы сохраняют не более 4 ч.

10. Выполнение измерения

Для анализа отбирают из пипетки две параллельные пробы по 1 см^3. Хроматографический анализ выполняют в тех же условиях, что и градуировку.

Количественное содержание 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в хроматографируемом объеме (мкг) определяют по предварительно построенной градуировочной характеристике.

11. Вычисление результатов измерений

11.1. Массовую концентрацию 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в воздухе (C, мг/м^3) вычисляют по формуле (2):

$$\tilde{N} = \frac{\grave{a} \cdot 1\,000}{V}, \text{ где} \qquad (2)$$

a – содержание 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в хроматографируемом объеме, найденное по градуировочной характеристике, мкг;

1 000 – коэффициент пересчета мкг/см^3 в мг/м^3;

V – объем анализируемой пробы, см^3, приведенной к стандартным условиям (см. прилож. 1).

11.2. За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (3):

$$\frac{2 \cdot \left|\tilde{N}_1 - \tilde{N}_2\right| \cdot 100}{(\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2)} \le r, \text{ где} \qquad (3)$$

C_1, C_2 – результаты параллельных определений, мг/м^3;

r – значение предела повторяемости (табл. 1).

11.3. Если условие (3) не выполняется, получают еще по два результата в полном соответствии с данной МВИ. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (4):

$$\frac{4 \cdot |\tilde{N}_{max} - C_{min}| \cdot 100}{(\tilde{N}_1 + \tilde{N}_2 + C_3 + C_4)} \le CR_{0,95}, \text{ где} \quad (4)$$

C_{max}, C_{min} – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений, мг/м^3;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности $P = 0,95$ и n – результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n)\ \sigma_r$$

Для $n = 4$.

$$CR_{0,95} = 3,6\ \sigma_r \quad (5)$$

Если условие (5) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями МВИ.

12. Оформление результатов анализа

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

$$C_{ср.} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot C_{ср.}, \text{ при } P = 0,95, \text{ где}$$

$C_{ср.}$ – среднее арифметическое значение результатов n определений, признанных приемлемыми (п.п. 11.2, 11.3), мг/м^3;

δ – границы относительной погрешности, % (табл. 1).

В случае, если содержание 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в воздухе рабочей зоны ниже нижней (выше верхней) границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: «массовая концентрация 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1,2,3,4-тетрахлорбутана в воздухе рабочей зоны менее 90 мг/м^3 (более 1 500 мг/м^3)».

13. Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируется в руководстве по качеству лаборатории.

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляется по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя метод контроля стабильности среднеквадратического (стандартного) отклонения повторяемости по п. 6.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6 и показателя правильности по п. 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в т. ч. проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

14. Нормы затрат времени на анализ

Время проведения анализа шести проб, включая отбор проб, – 2 ч.

Методика выполнения измерений разработана НИЦ «ЭКОС», Москва (И. Г. Григорьев).

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