Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1296—4.1.1309—03

Выпуск 39

Издание официальное

Москва • 2005

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Методические указания
МУК 4.1.1296—4.1.1309—03

Выпуск 39

ББК 51.21
И37
И37 **Измерение** концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Сборник методических указаний. Вып. 39 —М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005.—159 с.

ISBN 5—7508—0572—7

1. Разработан сотрудниками Казанского ОАО «Казаньоргсинтез».

2. Подготовлен: Л. Г. Макеева, Г. В. Муравьева, Е. М. Малинина, С. М. Попова, Е. Н. Грицун, Г. Ф. Громова (НИИ медицины труда РАМН), при участии А. И. Кучеренко (Департамент госсанэпиднадзора Минздрава России).

3. Рекомендован к утверждению на совместном заседании группы Главного эксперта Комиссии по проблеме «Лабораторно-инструментальное дело и метрологическое обеспечение» и методбюро п/секции «Промышленно-санитарная химия» Проблемной комиссии «Научные основы медицины труда».

4. Утвержден и введен в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения Российской Федерации 30.03.03.

5. Введен впервые.

ББК 51.21

ISBN 5—7508—0572—7

© Роспотребнадзор, 2005
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2005

Содержание

Газохроматографическое измерение массовых концентраций 2-аминоэтанола (моноэтаноламина) в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1296—03 6

Фотометрическое измерение массовых концентраций бензоилхлорида (хлористого бензоила) в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1297—03 18

Газохроматографическое измерение массовых концентраций бензола, изопропилбензола, пропан-2-она (ацетона) и этилбензола в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1298—03 28

Газохроматографическое измерение массовых концентраций ацетальдегида, оксирана (оксида этилена) и 1,2-эпоксипропана (оксида пропилена) в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1299—03 40

Газохроматографическое измерение массовых концентраций, метанола, н-бутанола и п-ксилола в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1300—03 51

Газохроматографическое измерение массовых концентраций бутан-2-она (метилэтилкетона) и 2-метилпропан-2-ола (трет-бутанола) в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1301—03 61

Газохроматографическое измерение массовых концентраций гептана, тетрахлорметана (четыреххлористого углерода) и толуола в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1302—03 71

Фотометрическое измерение массовых концентраций 1,1-диметилэтилпероксобензоата (третбутилпербензоата), бутан-2-он пероксида (пероксида метилэтилкетона), 1-метил-1-фенилэтилгидропероксида (изопропилбензола гидропероксида), пероксида водорода, трет-бутилгидропероксида в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1303—03 82

Газохроматографическое измерение массовых концентраций 3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метано-1Н-индена (дициклопентадиена) в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1304—03 95

Газохроматографическое измерение массовых концентраций тетрагидрофурана в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1305—03 104

Газохроматографическое измерение массовых концентраций углеводородов: метана, этана, этилена, пропана, пропилена, н-бутана, α-бутилена, изопентана в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1306—03 113

Газохроматографическое измерение массовых концентраций уксусной кислоты этилового эфира (этилацетата), этенилацетата (винилацетата) и этанола в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1307—03 127

Фотометрическое измерение массовых концентраций фосфора трихлорида (треххлористого фосфора) в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1308—03 138

Газохроматографическое измерение массовых концентраций этан-1,2-диола (моноэтиленгликоля) в воздухе рабочей зоны: МУК 4.1.1309—03 148

Указатель основных синонимов 158

Введение

Сборник методических указаний «Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны» (Вып. 39) разработаны с целью обеспечения контроля соответствия фактических концентраций вредных веществ их предельно допустимым концентрациям (ПДК) и являются обязательными при осуществлении санитарного контроля.

Включенные в данный сборник 14 методик контроля 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» и ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений».

Методики выполнены с использованием современных методов исследования и дают возможность контролировать концентрации химических веществ на уровне и ниже их ПДК в воздухе рабочей зоны, установленных ГН 2.2.5.686—98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

Методические указания по измерению массовых концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны предназначены для центров госсанэпиднадзора, 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
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
30 марта 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Газохроматографическое измерение массовых концентраций бутан-2-она (метилэтилкетона) и 2-метилпропан-2-ола (трет-бутанола) в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1301—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный анализ воздуха рабочей зоны на содержание 2-метилпропан-2-ола (трет-бутанола) и бутан-2-она (метилэтилкетона) газохроматографическим методом. Диапазоны измерений и предельно допустимые концентрации веществ в воздухе рабочей зоны представлены в табл. 1.

Таблица 1

Определяемое вещество	ПДК, мг/м^3	Диапазон измерений, мг/м^3
Трет-бутанол	10	5—30
Метилэтилкетон	200	17—400

Метод специфичен при производстве органических пероксидов.

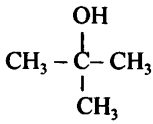
Определению не мешают пероксид водорода, гидропероксид третичного бутила, дитретбутилпероксид.

2. Характеристика веществ

2.1. трет-Бутанол (2-метилпропан-2-ол)

2.1.1. Структурная формула:

2.1.2. Эмпирическая формула: $C_4H_{10}O$.



2.1.3. Молекулярная масса: 74,12.

2.1.4. Регистрационный номер по CAS 75-65-0.

2.1.5. Физико-химические свойства. Трет-бутанол – бесцветная жидкость со спиртовым запахом, температура кипения 82,5 °С, плотность $d_4^{20} = 0,7887$, в воде растворяется во всех соотношениях, растворяется во многих органических растворителях.

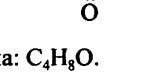
Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.1.6. Токсикологическая характеристика. Наркотик, раздражает слизистые оболочки глаз.

Класс опасности – третий.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 10 мг/м^3.

2.2. Метилэтилкетон (бутан-2-он)

2.2.1. Структурная формула: 

2.2.2. Эмпирическая формула: C_4H_8O.

2.2.3. Молекулярная масса: 72,10.

2.2.4. Регистрационный номер по CAS 78-93-3.

2.2.5. Физико-химические свойства. Метилэтилкетон – бесцветная жидкость, температура кипения 79,6 °С, плотность $d_4^{20} = 0,805$, растворимость в воде 37 % масс. при 20 °С, хорошо растворим в спирте и эфире.

Агрегатное состояние в воздухе – пары.

2.2.6. Токсикологическая характеристика. Обладает наркотическим действием, токсичен.

Класс опасности – четвертый.

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 200 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений массовых концентраций метилэтилкетона и третичного бутилового спирта с погрешно-

стями, не превышающими ± 16 % при доверительной вероятности 0,95 для обоих веществ.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации трет-бутанола и метилэтилкетона выполняют газохроматографическим методом с использованием пламенно-ионизационного детектора.

Отбор проб проводят без концентрирования.

Нижний предел измерения содержания в хроматографируемом объеме трет-бутанола – 0,005 мкг, метилэтилкетона – 0,017 мкг.

Предел измерения концентрации в воздухе трет-бутанола 5 мг/м^3, метилэтилкетона – 17 мг/м^3.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

5.1. Средства измерений и вспомогательные устройства

5.1.1. Хроматограф лабораторный «Цвет-100», «Кристалл 2000-М» или любого типа, укомплектованный: • пламенно-ионизационным детектором; • стальной насадочной колонкой длиной 300 см, внутренним диаметром 0,3 см	
5.1.2. Гири общего назначения 2 класса точности, Г-2-210	ГОСТ 7328
5.1.3. Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г	ГОСТ 24104
5.1.4. Лупа измерительная	ГОСТ 8309
5.1.5. Секундомер	ТУ-25-1819.0021—90
5.1.6. Электрошкаф лабораторный, пределы регулирования температуры от 50 до 400 °С, точность регулирования ± 2 °С	
5.1.7. Линейка измерительная	ГОСТ 427
5.1.8. Мыльно-пенный измеритель расхода газов	ГОСТ 29251
5.1.9. Шприц цельностеклянный, вместимостью 100 см^3	ТУ 64-1-1279—75
5.1.10. Электроплитка для водяной бани	ГОСТ 14919

5.1.11. Цилиндр мерный 1-50-2 или 1-100-2	ГОСТ 1770
5.1.12. Чашка выпарительная фарфоровая 4 или 5	ГОСТ 9147
5.1.13. Стакан В-1-50 или В-1-100 ТС	ГОСТ 25336
5.1.14. Комплект поверочных газовых смесей, содержащих трет-бутанол от 5 до 30 мг/м^3 и метилэтилкетон от 17 до 400 мг/м^3 в азоте, ВНИИУС, г. Казань	ТУ 6-16-2956—92

Допускается применение других средств измерения, устройств и посуды, метрологические и технические характеристики которых не хуже указанных.

5.2. Материалы и реактивы

5.2.1. Стекловолокно	ГОСТ 10146
5.2.2. Водород	ГОСТ 3022
5.2.3. Воздух, сжатый для питания КИП	ГОСТ 11882
5.2.4. Азот газообразный	ГОСТ 9293
5.2.5. Полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА)	ТУ 6-09-4544—77
5.2.6. Хроматон N-AW, размер зерен (0,25—0,315) мм	
5.2.7. Хлороформ, хч	ГОСТ 20015

Допускается использование реактивов квалификации осч, чда, хч.

6. Требования безопасности

6.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами согласно ГОСТ 12.1.007—76.

6.2. При выполнении анализов с использованием хроматографа соблюдают правила электробезопасности согласно ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцию по эксплуатации прибора.

6.3. Организацию обучения безопасности труда работающих проводят согласно ГОСТ 12.0.004—76.

6.4. При работе с газами, находящимися в баллонах под давлением до 150 кгс/см^2 необходимо соблюдать «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением».

6.5. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004—91 и иметь средства пожаротушения согласно ГОСТ 12.4.009—83.

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим и среднеспециальным образованием, имеющих навыки работы с хроматографом.

8. Условия проведения измерений

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

- температура воздуха (15—25) °С;
- атмосферное давление (97,3—104,0) кПа [(730—780) мм рт. ст.];
- напряжение в сети (220 ± 10) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °;
- отсутствие веществ, вызывающих коррозию прибора.

8.2. Условия хроматографического анализа:

- температура термостата колонки (110 ± 5) °С;
- температура испарителя (150 ± 10) °С;
- расход газа-носителя азота (2,0 ± 0,2) $дм^3$/ч;
- расход водорода (2,0 ± 0,2) $дм^3$/ч;
- расход воздуха (20 ± 1) $дм^3$/ч;
- объем вводимой пробы 1 $см^3$;
- скорость движения диаграммной ленты – 240 мм/ч.

8.3. Времена удерживания определяемых веществ: трет-бутанол – 1 мин 32 с; метилэтилкетон – 1 мин 50 с.

9. Подготовка к выполнению измерений

9.1. Подготовка прибора

Подготовку хроматографа к работе проводят в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.2. Подготовка колонки

Новую колонку прокаливают при температуре (300—400) °С в течение (1—2) ч и промывают последовательно содовым раствором, водой, органическими растворителями бензолом или толуолом, затем ацетоном и продувают азотом или воздухом.

9.3. Приготовление сорбента

Мерным цилиндром отмеряют 30 $см^3$ твердого носителя – хроматона N-AW и взвешивают с точностью до второго десятичного знака в стеклянном стаканчике. В таком же стаканчике взвешивают ПЭГА в количестве 15 % от массы носителя с точностью до четвертого десятичного знака. Растворяют навеску ПЭГА в 90 $см^3$ хлороформа, раствор сливают в фарфоровую чашку. В полученный раствор высыпают отвешенный хроматон N-AW и оставляют для пропитки в течение (1,5—2,0) часов, периодически перемешивая. Испаряют растворитель на водяной бане при температуре (65—75)°, постоянно осторожно перемешивая. Досушивают сорбент в сушильном шкафу при температуре (100—110) °С.

9.4. Чистую колонку заполняют приготовленным сорбентом, слой насадки на выходах колонки укрепляют тампонами из стекловолокна, устанавливают колонку в термостат и, не присоединяя к детектору, продувают газом-носителем, постепенно повышая температуру колонки на 50 °С через каждые 15 мин до 200 °С и выдерживают ее в течение (8—10) ч при расходе азота 2 $дм^3$/ч.

9.5. Отбор проб воздуха

Исследуемый воздух отбирают в цельностеклянные шприцы на 100 $см^3$, предварительно прокачав их анализируемым воздухом (7—10) раз. В одной точке должно быть последовательно отобрано не менее трех проб воздуха. Отобранные пробы воздуха сохраняются в герметично закрытых шприцах 6 ч.

9.6. Установление градуировочной характеристики

Массовую концентрацию органических примесей в воздухе определяют методом абсолютной градуировки по площадям пиков.

9.6.1. Градуировочный коэффициент определяемого компонента определяют по поверочным газовым смесям, в соответствии с диапазоном измерения по формуле:

$$K_i = C_i / S_i, \text{ (мг/м}^3\text{)/мм}^2\text{, где}$$

C_i – массовая концентрация определяемого компонента в поверочной газовой смеси, мг/$м^3$;

S_i – площадь пика определяемого компонента, $мм^2$.

Таблица 2

Шкала поверочных газовых смесей

Концентрация трет-бутанола в газовой смеси, мг/м^3	Содержание трет-бутанола в хроматографируемом объеме, мкг	Концентрация метилэтилкетона в газовой смеси, мг/м^3	Содержание метилэтилкетона в хроматографируемом объеме, мкг
5,0	0,0050	17,00	0,0170
7,2	0,0072	33,00	0,0330
10,5	0,0036	85,00	0,0850
15,0	0,0150	190,00	0,1900
22,0	0,0220	304,00	0,3040
30,0	0,0300	400,00	0,4000

Для установления градуировочных характеристик проводят не менее пяти измерений для каждой концентрации согласно табл. 2.

Проверку градуировочных коэффициентов проводят не реже одного раза в квартал и при изменении условий анализа.

10. Выполнение измерений

Пробы воздуха после отбора выдерживают при комнатной температуре (20—30) мин. Ввод пробы в хроматографическую колонку осуществляют с помощью газового крана-дозатора. Кран-дозатор продувают не менее чем десятикратным объемом исследуемого воздуха.

Количественное содержание веществ определяют, используя предварительно установленные градуировочные характеристики.

11. Обработка и оформление результатов измерений

11.1. Компоненты выходят из колонки в следующей последовательности с временами удерживания: трет-бутанол – 1 мин 32 с; метилэтилкетон – 1 мин 50 с.

11.2. При отсутствии автоматизированных методов обработки хроматограмм площадь хроматографического пика определяют как произведение высоты на ширину пика на середине его высоты. Высоту пика измеряют линейкой (цена деления – 1 мм), ширину – лупой (цена деления – 0,1 мм). При расчете площади учитывают множитель шкалы, на которой записан пик.

Массовую концентрацию органических компонентов в воздухе производственных помещений рассчитывают по формуле:

$$C_i = K_i S_i, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

K_i – градуировочный коэффициент определяемого вещества, (мг/м^3)/мм^2;

S_i – площадь пика определяемого вещества, мм^2.

11.3. Оформление результатов измерения

Результат количественного анализа представляют в виде:

$$C \pm \Delta, \text{ мг/м}^3, P = 0{,}95, \text{ где}$$

Δ – характеристика погрешности, значения Δ указаны в табл. 3.

12. Контроль погрешности методики

Таблица 3

Характеристики погрешности, нормативы оперативного контроля показателей качества результатов КХА (сходимости, воспроизводимости, точности)

Компонент, диапазон измеряемых концентраций, мг/м^3	Погрешность КХА, Δ, мг/м^3 (P = 0,95)	Норматив оперативного контроля сходимости d, мг/м^3 (P = 0,95 n = 2)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м^3 (P = 0,95 m = 2)	Норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3 (P = 0,95)
трет-бутанол 5—30	0,093 + 0,14C	0,13 + 0,11C	0,19 + 0,12C	0,093 + 0,14C
метилэтилкетон 17—400	0,68 + 0,12C	1,7 + 0,051C	1,8 + 0,051C	0,68 + 0,12C

12.1. Оперативный контроль сходимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха или поверочные газовые смеси. Отобранную пробу анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая по два результата параллельных измерений для каждой пробы, которые не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами параллельных определений (норматива оперативного контроля сходимости):

$$|C_1 - C_2| \le d, \text{ где}$$

C_1, C_2 – результаты параллельных определений массовой концентрации компонентов в анализируемой пробе, мг/м^3;

d – норматив оперативного контроля сходимости (допускаемые расхождения между результатами параллельных измерений одной и той же пробы). Величину норматива оперативного контроля сходимости (d) вычисляют, подставляя значения C в соответствующее выражение в табл. 3.

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

12.2. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха или поверочные газовые смеси. Пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа в разных лабораториях или в одной лаборатории, но сделанные двумя лаборантами в разное время. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину допускаемых расхождений между результатами анализа, полученных в указанных условиях (норматива оперативного контроля воспроизводимости):

$$|C_1 - C_2| \le D \text{, где}$$

$$C_1 = (C_{11} + C_{12}) / 2$$

$$C_2 = (C_{21} + C_{22}) / 2, \text{ где}$$

C_{11}, C_{12}, C_{21}, C_{22} – параллельные результаты, получаемые первым и вторым лаборантами, соответственно (или одним лаборантом, но в разное время);

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости (допускаемые расхождения между результатами анализа C_1 и C_2 одной и той же пробы). Значения норматива оперативного контроля воспроизводимости D вычисляют, подставляя значение C в соответствующее выражение в табл. 3.

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

12.3. Оперативный контроль точности

Образцами для оперативного контроля точности результатов анализа являются поверочные газовые смеси. Образцы для контроля анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Полученный результат определения массовой концентрации компонентов в образце для контроля (C) не должен отличаться от содержания вещества в газовоздушной смеси (C_0) на величину норматива оперативного контроля точности K, т. е.

$$|C_0 - C| \leq K$$

Величину K вычисляют, подставляя значение C в соответствующее выражение в табл. 3.

Если выполняется вышеуказанное соотношение, то точность результатов анализа признают удовлетворительной. При превышении норматива оперативного контроля точности эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива K выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Периодичность оперативного контроля не реже одного раза в квартал.

13. Норма затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 3 проб требуется 3 ч.

Методические указания разработаны: Елизаровой А. Д., Устиновой Н. М. (ЦЛ ОАО «Казаньоргсинтез»).

Указатель основных синонимов

1. Ацетон 28
2. Винилацетат 127
3. Гидропероксид третичного бутила 82
4. Дициклопентадиен....95
5. Изопропилбензола гидропероксид....82
6. Метилэтилкетон....61
7. Моноэтаноламин....6
8. Моноэтиленгликоль 148
9. Оксид пропилена 40
10. Оксид этилена....40
11.Пероксид метилэтилкетона....82
12. Трет-бутанол....61
13. Третбутилпербензоат 82
14. Треххлористый фосфор 138
15. Хлористый бензоил....18
16. Четыреххлористый углерод....71
17. Этилацетат 127

Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Сборник методических указаний МУК 4.1.1296—1309—03

Выпуск 39

Редакторы Глазкова М. Ф., Кожока Н. В., Максакова Е. И.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 26.07.05

Формат 60x88/16 Печ. л. 10,0

Тираж 500 экз. Заказ 6264

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

Оригинал-макет подготовлен к печати отделением издания и редакции ЗНиСО
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребназдора
113105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение снабжения и сбыта, тел. 952-50-89

Отпечатано в филиале Государственного ордена
Октябрьской революции, ордена Трудового Красного Знамени
Московского предприятия «Первая Образцовая типография»
Федерального агентства по печати и массовых коммуникаций
115114, Москва, Шлюзовая наб., 10. Тел. 235-20-30

gost.e-ecolog.ru