Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Методические указания
МУК 4.1.1352—4.1.1370—03

Выпуск 41

Москва • 2006

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Методические указания
МУК 4.1.1352—4.1.1370—03

Выпуск 41

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Методические указания.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006.—176 с.—Вып. 41.

ISBN 5—7508—0614—6

1. Методические указания подготовлены: Научно-исследовательским институтом медицины труда РАМН, в составе Л. Г. Макеева (руководитель), Г. В. Муравьева, Е. М. Малинина, Е Н. Грицун, Г. Ф. Громова, при участии А. И. Кучеренко (Департамент госсанэпиднадзора Минздрава России).

2. Рекомендованы к утверждению на совместном заседании группы Главного эксперта Комиссии по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию по проблеме «Лабораторно-инструментальное дело и метрологическое обеспечение» и методбюро п/секции «Промышленно-санитарная химия» Проблемной комиссии «Научные основы гигиены труда и профпатологии».

3. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Министерстве здравоохранения Российской Федерации.

4. Утверждены и введены в действие Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации, Первым заместителем Министра здравоохранения РФ Г. Г. Онищенко 16 мая 2003 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

© Роспотребнадзор, 2006
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006

I. Введение

Сборник методических указаний «Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны» (Вып. 41) 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 19 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», ГОСТ Р 8.563—96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений», МИ 2335—95 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», МИ 2336—95 «Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания».

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 2.2.5.686—98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны», дополнениях 2,3,4,6 к ним и дополнениях 2,3,4 и 5 к ГН 2.2.5.687—98 «Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) 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
16 мая 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций 1-[(2-хлорфенил) дифенилметил]-1Н-имидазола (клотримазола) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны

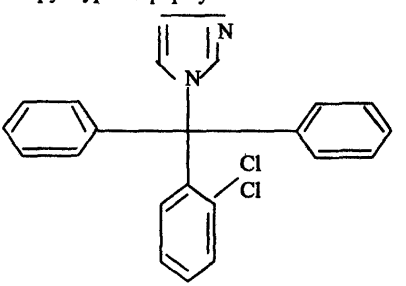
Методические указания
МУК 4.1.1369—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный анализ воздуха рабочей зоны на содержание клотримазола методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в диапазоне концентраций 0,25—25,0 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_{22}H_{17}ClN_2$.

2.3. Молекулярная масса 344,84.

2.4. Регистрационный номер CAS 23593-75-1.

2.5. Физико-химические свойства.

Клотримазол – белый или слегка желтоватый кристаллический порошок, не растворим в воде, растворим в дихлорметане, этаноле (при T = 40 °C), $T_{пл}$ от 141 до 145 °C.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Обладает общетоксическим действием.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) клотримазола в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 12,74 %, при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации клотримазола выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием при длине волны 220 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания клотримазола в анализируемом объеме 0,01 мкг.

Нижний предел измерения концентрации клотримазола в воздухе 0,25 мг/м^3 (при отборе 80 дм^3 воздуха).

Метод специфичен в условиях производства клотримазола на стадии фасовки и сушки. При производстве клотримазола на стадии фасовки и сушки присутствие каких-либо веществ в воздухе производственных помещений исключено.

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 жидкостный фирмы
«Woters», США, модель 996 с градиентной

системой элюирования, автосэмплером и УФ-детектором типа «диодная матрица»	
Колонка из нержавеющей стали длиной 150 мм и внутренним диаметром 4 мм, заполненная Диасорб 130С10CN (размер частиц 7 мкм)	
Аспирационное устройство, марка 822	ТУ 2-6-01—86
Фильтродержатель	ТУ 95-72-05—77
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-743—80
Весы аналитические лабораторные ВЛА-200	ГОСТ 24104—88Е
Колбы мерные, вместимостью 25 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки, вместимостью 1, 2,5 и 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Стаканы химические, вместимостью 25 см^3	ГОСТ 23932—79
Пробирки с притертыми пробками, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 25336—82Е
Бюксы стеклянные, вместимостью 50 см^3	ГОСТ 25336—82Е

5.2. Реактивы, растворы

Клотримазол с содержанием основного вещества не менее 98 %	ФС 42-8239—98
Ацетонитрил, хч для жидкостной хроматографии	ТУ 6-09-14-2167—84
Метанол, хч	ГОСТ 6995—77
Состав элюента:	
А : ацетонитрил	
В : метанол	
А : В = 1 : 1	

Допускается применение иных средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, обеспечивающих показатели точности, установленные для данной МВИ.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими, и легко воспламеняющимися 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—76.

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

7. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим и среднеспециальным образованием, прошедших обучение работе с жидкостным хроматографом.

8. Условия измерений

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

8.2. Выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

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

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Основной стандартный раствор клотримазола в этаноле с концентрацией 1 мг/см^3 готовят растворением 25 мг клотримазола в мерной колбе вместимостью 25 см^3 в небольшом количестве этанола (5—10 см^3), подогретого до 35—40 °С. Затем раствор доводят до метки этанолом.

Раствор устойчив при хранении в холодильнике в течение недели.

9.1.2. Стандартный раствор № 1 с концентрацией клотримазола 200 мкг/см^3 готовят разведением 5 см^3 основного стандартного раствора этанолом в мерной колбе вместимостью 25 см^3.

Раствор устойчив в течение недели при хранении в холодильнике.

9.1.3. Градуировочные растворы с концентрацией клотримазола от 2 мкг/см³ до 200,0 мкг/см³ готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 этанолом, согласно табл. 1.

Растворы устойчивы при хранении в холодильнике в течение недели.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку к работе хроматографа производят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Количественный анализ проводят методом абсолютной градуировки. Для этого вводят в хроматограф по 5 мм³ каждого градуировочного раствора.

Градуировочный график строят в координатах: количество введенного клотримазола (мкг) – площадь пика (приборные единицы); градуировку выполняют не менее чем по 6 точкам, проводят 5 параллельных измерений для каждой концентрации.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении клотримазола

№ стандарта	Стандартный раствор № 1, см³	Этанол, см³	Концентрация градуировочного раствора, мкг/см³	Содержание клотримазола в хроматографируемом объеме, мкг
1	0,25	24,75	2,0	0,01
2	1,25	23,75	10,0	0,05
3	2,5	22,5	20,0	0,1
4	5,0	20,0	40,0	0,2
5	10,0	15,0	80,0	0,4
6	25,0	0	200,0	1,0

Условия проведения анализа градуировочных растворов и анализируемых проб:

температура термостата колонки	20 °С;
скорость подачи элюента	1,0 см³/мин;
длина волны ДАД	220 нм;
объем вводимой пробы	5 мм³;
время удерживания клотримазола	6 мин 30 с.

Проверку градуировочного графика проводят не реже 1 раза в месяц и при изменении условий анализа.

9.4. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 10 дм³/мин аспирируют через фильтр АФА-ВП-10, помещенный в фильтродержатель. Для измерения ½ ОБУВ клотримазола необходимо отобрать 80 дм³ воздуха. Отобранные пробы могут храниться в течение месяца в пробирках с притертыми пробками в холодильнике.

10. Выполнение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в бюкс и дважды экстрагируют по 5 см³ этанола, подогретого до 35—40 °С. Степень десорбции с фильтра 97 %. Экстракты объединяют. Хроматографический анализ выполняют в тех же условиях, что и градуировку.

Количественное содержание клотримазола в хроматографируемом объеме (мкг) определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию клотримазола в воздухе С (мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{a \cdot B}{б \cdot V}, \text{ где}$$

а – содержание клотримазола в хроматографируемом объеме, найденное по градуировочному графику, мкг;

б – хроматографируемый объем пробы, см³;

В – общий объем раствора пробы, см³;

V – объем воздуха, отобранного для анализа (дм³) и приведенного к стандартным условиям (прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа клотримазола представляют в виде:

$$C \pm 0{,}01 \cdot \delta_{\Sigma} \cdot C, \text{ мг/м}^3, \; P = 0{,}95, \text{ где}$$

δ_{Σ} – характеристика погрешности;

С – значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе.

13. Контроль погрешности методики КХА

Таблица 2

Значение погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых массовых концентраций клотримазола, мг/м³	Наименование метрологической характеристики		
	границы относительной погрешности ± δ_{Σ}%, P = 0,95	норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, %, (P=0,95, m=2)	норматив оперативного контроля погрешности, K, %, (P=0,90, m=3)
0,25—5,0	12,74	15,1	15,3

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в пробе (С).

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора пробы экстракт с фильтра делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа в разных лабораториях или в одной, используя при этом разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов. Два результата анализа не должны отличаться друг от друга на величину, превышающую допускаемые расхождения между результатами анализа:

$$2|C_1 - C_2| < 0{,}01D \cdot |C_1 + C_2|, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа этой же пробы в условиях межлабораторной воспроизводимости;

D – допустимые расхождения между результатами анализа одной и той же пробы, табл. 2.

C – значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе.

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

13.2. Оперативный контроль погрешности

Оперативный контроль погрешности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб.

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора пробы экстракт с фильтра делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат анализа исходной рабочей пробы (C_1). Вторую часть разбавляют соответствующим растворителем в два раза и снова делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза (C_2). Во вторую часть делают добавку анализируемого компонента (X) до массовой концентрации исходной рабочей пробы (C_1) (общая концентрация не должна превышать верхнюю границу диапазона измерения) и анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой (C_3). Результаты анализа исходной рабочей пробы (C_1), рабочей пробы, разбавленной в два раза (C_2) и рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой (C_3) получают по возможности в одинаковых условиях, т. е. их получает один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов и т. д.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$|C_3 - C_2 - X| + |2C_2 - C_1| < 0{,}01\ K \cdot C_1, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза;

C_3 – результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза, с добавкой анализируемого компонента;

X – величина добавки анализируемого компонента;

K – норматив оперативного контроля погрешности, табл. 2.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из 6 проб требуется 1 ч 30 мин.

Методические указания разработаны: НИЦ «ЭКОС», ЗАО «Алгама» Москва (В. А. Семенов).

Приложение 1

Приведение объема воздуха к стандартным условиям

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

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

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.

Коэффициенты для приведения объема воздуха к стандартным условиям

	Давление Р, кПа/мм рт. ст.									
° С	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.
1. азаметиофос	54
2. 1-амидогуанидиний гидрокарбонат	37
3. боран-диметилсульфидный комплекс	129
4. бродифакум	15
5. бромадиалон	6
6. клотримазол	155
7. септабик	45
8. тексанол-эфирный спирт	137
9. триметилолпропан диаллиловый эфир	121
10. углекислый кальций	78
11. хлорфасинон	163
12. циангуанидин	62
13. эсбиотрин	95
14. эток	104

Приложение 4

Вещества, определяемые по ранее утвержденным методическим указаниям по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Название вещества	Опубликованные методические указания
1	2
Желатин	МУ № 1719—77 «Методические указания на гравиметрическое определение пыли в воздухе рабочей зоны и в системах вентиляционных установок». – Вып. 1—5. – М., 1981. – 235 с.
Крахмал	_____» _____» _____» _____
Сахарная пудра (сахароза)	_____» _____» _____» _____

Измерение концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.1352—4.1.1370—03

Выпуск 41

Редакторы Аванесова Л. И., Кожока Н. В., Кучурова Л. С., Максакова Е. И.
Технический редактор Климова Г. И.

Подписано в печать 30.12.05

Формат 60x88/16 Печ. л. 11,0

Тираж 500 экз. Заказ 6471

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

Оригинал-макет подготовлен к печати издательским отделом Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, г. Москва, Варшавское ш., 19а.
Отделение реализации печатной продукции, 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, г. Москва, Шлюзовая наб., 10. Тел. 235-20-30

gost.e-ecolog.ru