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 3-[3-(4-бром-[1,1-бифенил]-4ил)-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафталенил]-4-гидрокси-2Н-1-бензопиран-2-он (бродифакума) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны

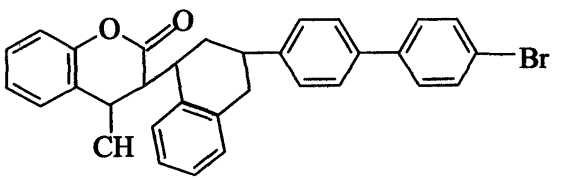
Методические указания МУК 4.1.1353—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный анализ воздуха рабочей зоны на содержание бродифакума методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в диапазоне концентраций 0,0005—0,005 мг/м³.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула



2.2. Эмпирическая формула $C_{31}H_{23}BrO_3$.

2.3. Молекулярная масса 523,45.

2.4. Регистрационный номер CAS 56073-10-0.

2.5. Физико-химические свойства.

Бродифакум – кристаллический порошок белого цвета, $T_{пл.}$ 228—232 °С, не растворим в воде, эфире, гексане, хорошо растворим в хлороформе, ацетоне, этаноле.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Бродифакум является антикоагулянтом (нарушает свертываемость крови, повышает проницаемость сосудов).

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) бродифакума в воздухе рабочей зоны 0,001 мг/м^3.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений бродифакума с погрешностью, не превышающей ± 13 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерение массовой концентрации бродифакума выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием при длине волны 280 нм.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания бродифакума в анализируемом объеме пробы – 0,01 мкг.

Нижний предел измерения концентрации бродифакума в воздухе 0,0005 мг/м^3 (при отборе 240 дм^3 воздуха).

Измерению не мешают сопутствующие вещества: бромадиалон, дифенацин, хлорфасинон.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы.

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Хроматограф жидкостный фирмы «Waters», модель М-996 с градиентной системой элюирования, автосэмплером и УФ-детектором типа «диодная матрица»	
Колонка из нержавеющей стали длиной 250 мм и внутренним диаметром 4,6 мм, заполненная Диасорбом-130 С10-CN (размер частиц 7 мкм)	
Аспирационное устройство модель 822	ГОСТ 2.6.01—86
Фильтродержатель	ТУ 95-72-05—77
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1676—77
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—88Е
Колбы мерные, вместимостью 25 см^3	ГОСТ 1770—74Е
Стаканы химические, вместимостью 25 см^3	*ГОСТ 25336—82Е*
Пипетки, вместимостью 1, 2, 5 и 10 см^3	ГОСТ 29227—91
Пробирки колориметрические, вместимостью 10 см^3	ГОСТ 25336—82Е
Ротационный испаритель ИР-1М с набором колб	ТУ 25-11-917—76

5.2. Реактивы, растворы

Бродифакум – продукт фирмы «Cipa Agrochimica», Италия, с содержанием основного вещества не менее 95 %, сертификационный № 02960909	
Хлороформ, ч	ТУ 6-09-4263—76
Спирт метиловый, хч	ГОСТ 6995—67
Ацетонитрил, хч для жидкостной хроматографии	ТУ 6-09-14-2167—84
Ортофосфорная кислота 85 %-ный раствор и 0,1 %-ный раствор	ГОСТ 10678—76
Вода бидистиллированная	ГОСТ 7602—72

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификацией не хуже утвержденных в 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 требования противопожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004—76.

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

7. Требования к квалификации оператора

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

8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84,0—106,6 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 бродифакума в хлороформе с концентрацией 1 мг/см^3 готовят растворением 26,3 мг бродифакума (с учетом % содержания основного вещества) в мерной колбе вместимостью 25 см^3. Раствор устойчив в течение недели при хранении в холодильнике.

9.1.2. Стандартный раствор № 1 с концентрацией 40 мкг/см^3 готовят разведением 1 см^3 основного стандартного раствора хлоро-

формом в мерной колбе, вместимостью 25 см³. Раствор устойчив в течение недели при хранении в холодильнике.

9.1.3. Градуировочные растворы с концентрацией бродифакума от 0,4 до 4,0 мкг/см³ готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора № 1 хлороформом. Растворы устойчивы в течение недели при хранении в холодильнике.

9.1.4. Состав элюента: А-ацетонитрил : метанол: = 1 : 1

В-ортофосфорная кислота (0,1 %, по объему). Ортофосфорную кислоту 0,1 %-ную (по объему) готовят следующим образом: к 99,9 см³ бидистиллированной воды приливают 0,1 см³ ортофосфорной кислоты.

А : В = 95 : 5 (по объему).

9.2. Подготовка прибора

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

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику устанавливают методом абсолютной градуировки. Для этого вводят в хроматограф по 25 мм³ каждого градуировочного раствора.

Градуировочный график строят в координатах: количество введенного бродифакума (мкг) – площадь пика (приборные единицы). Градуировку выполняют по 6 точкам, проводя 5 параллельных определений для каждой концентрации согласно табл. 1.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении бродифакума

№ стандарта	Стандартный раствор бродифакума № 1, см³	Хлороформ, см³	Концентрация бродифакума в градуировочном растворе, мкг/см³	Содержание бродифакума в хроматографируемом объеме, мкг
1	0,25	24,75	0,4	0,01
2	0,5	24,5	0,8	0,02
3	1,0	24,0	1,6	0,04
4	1,5	23,5	2,4	0,06
5	2,0	23,0	3,2	0,08
6	2,5	22,5	4,0	0,1

Условия проведения анализа:

температура термостата колонки	20 °С;
скорость подачи элюента	0,7 см³/мин;
длина волны УФ-детектора	280 нм;
объем вводимой пробы	25 мм³;
время удерживания бродифакума	4 мин 54 с.

Проверку градуировочного графика проводят не реже 1 раза в 3 месяца и при изменении условий анализа.

9.4. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 20 дм³/мин аспирируют через фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель. Для измерения ½ ОБУВ бродифакума следует отобрать 240 дм³ воздуха.

Отобранные пробы могут храниться в течение месяца в пробирках с притертыми пробками.

10. Выполнение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в химический стакан вместимостью 25 см³ и дважды экстрагируют хлороформом по 5 см³. Экстракты объединяют и переносят в остродонную колбу и упаривают на ротационном испарителе досуха при температуре не выше 40 °С. Степень десорбции бродифакума с фильтра 98 %. Сухой остаток растворяют в 0,3 см³ хлороформа. Хроматографический анализ проб выполняют в тех же условиях, что и хроматографирование градуировочных растворов.

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

11. Вычисление результатов измерения

Концентрацию бродифакума в воздухе (*С*, мг/м³) вычисляют по формуле:

$$C = \frac{а \cdot в}{б \cdot V}, \text{ где}$$

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

в – общий объем раствора пробы, мм³;

б – объем раствора пробы, взятой для анализа, мм³;

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

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:
$(C \pm \Delta)$ мг/м³, $P = 0,95$, значение $\Delta = 0,000011 + 0,13C$ мг/м³, где

Δ – характеристика погрешности.

C – значение массовой концентрации анализируемого компонента в пробе.

13. Контроль погрешности методики КХА

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля погрешности и норматива оперативного контроля воспроизводимости приведены в табл. 2.

Таблица 2

Диапазон определяемых концентраций бродифакума, мг/м³	Наименование метрологической характеристики		
	Характеристика погрешности Δ, мг/м³, p = 0,95	Норматив оперативного контроля погрешности, K, мг/м³ (p = 0,90, m = 3)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м³ (p = 0,95, m = 2)
0,0005—0,005	0,000011 + 0,13 C	0,000038 + 0,17 C	0,000066 + 0,39 C

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

13.1. 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 выходить за 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:

$$|C_3 - C_2 - X| + |2C_2 - C_1| \le K, \text{ где}$$

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.

$$K = 0{,}000038 + 0{,}17C \text{ мг/м}^3$$

13.2. 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 допускаемых расхождений между результатами анализа:

$$|C_1 - C_2| \leq D, \text{ где}$$

C_1 – результат анализа рабочей пробы;

C_2 – результат анализа этой же пробы, полученный в другой лаборатории или в этой же, но другим аналитиком с использованием другого набора мерной посуды и других партий реактивов;

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

$$D = 0{,}000066 + 0{,}39C \text{ мг/м}^3$$

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

14. Нормы затрат времени на анализ

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

Методические указания разработаны: НИИ медицины труда РАМН (Е. Н. Грицун, А. В. Кудряшов); НПЦ «Родемос» (В. С. Лапко).

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