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

черчение-бедрин

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]бензосульфамида (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 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолина (ацетонанил) фотометрическим методом в воздухе рабочей зоны

Методические указания МУК 4.1.2094—06

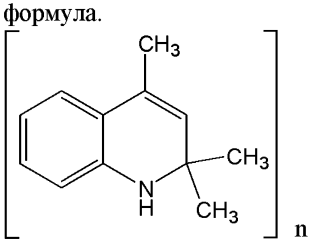
1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику количественного химического анализа воздуха рабочей зоны для определения в нем ацетонанила методом фотометрии в диапазоне массовых концентраций от 0,5 до 10,0 мг/м^3.

2 Характеристика вещества

По химическому составу ацетонанил представляет собой полимер 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинолина.

2.1. Структурная формула.



2.2. Эмпирическая формула $(C_{12}H_{15}N)_n$.

2.3. Относительная молекулярная масса 400—500.

2.4. Регистрационный номер CAS 147-47-7.

2.5. Физико-химические свойства.

Ацетонанил представляет собой стекловидные пластинки, чешуйки или гранулы от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. Температура плавления 75—85 °С. Растворяется в диоксане, ацетонитриле, бензоле, хлороформе, этиловом спирте, соляной кислоте, нерастворим в воде.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Угнетает функцию центральной нервной системы. Действует раздражающе на кожу и слизистую оболочку глаз. Относится ко 2-му классу опасности.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) ацетонанила в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м^3.

3. Метрологические характеристики

Таблица 1

Диапазон измерений, значения характеристики относительной погрешности и ее составляющих при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений ацетонанила, мг/м^3	Характеристика погрешности (границы, в которых находится погрешность), $\pm\,\delta$, %	Характеристика случайной составляющей погрешности (среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности), $\sigma\,(\overset{\circ}{\delta})$, %	Характеристика систематической составляющей погрешности (границы, в которых находится систематическая составляющая погрешности), $\pm\,\delta_c$, %
От 0,5 до 10,0 вкл.	20	9	10

4. Метод измерений

Метод основан на реакции взаимодействия ацетонанила с 4-хлор-5,7-динитробензофуразаном (БФЗ) с образованием окрашенного в зеленый цвет продукта реакции. Измерение оптической плотности проводят на колориметре фотоэлектрическом КФК-2МП при длине волны 670 нм, используя в качестве раствора сравнения смесь дистиллированной воды и диоксана в объемном соотношении 20 : 80.

Отбор проб проводят с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения содержания ацетонанила в анализируемом объеме раствора 0,2 мг.

Нижний предел измерения массовой концентрации ацетонанила в воздухе – 0,5 мг/м^3 (при отборе 400 дм^3 воздуха).

Метод специфичен в условиях производства на стадии грануляции и фасовки ацетонанила.

Определению не мешают анилин, изопропилбианилин.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

Колориметр фотоэлектрический КФК-2МП	ТУ 3-3.1860—85
Весы лабораторные ВЛР-200	ГОСТ 24104—01
Гири, набор (1—100 г) F_1	ГОСТ 7328—01
Аспирационное устройство, модель М 822	ТУ 64-1-862—82
Ротаметр с пределами измерений расхода воздуха от 1 до 20 дм^3/мин	ТУ 64-1-0801-266—80
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—95
Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ № 2	ТУ 25-2021.003—88
Секундомер СОС пр.20-2-000 «Агат» 4290В	ГОСТ 5072—79
Фильтродержатель	ТУ 95-7205—77
Колба мерная 2-50-2, 2-100-2, 2-500-2	ГОСТ 1770—74
Пипетки 2-2-5, 1-2-2	ГОСТ 29169—91
Пипетки 1-1-2-1, 1-1-2-5	ГОСТ 29227—91
Пробирки П-2-10-$^{14}/_{23}$ ХС	ГОСТ 1770—74
Цилиндр мерный 1-500-2	ГОСТ 1770—74
Фильтры АФА-ВП-10	ТУ 95-1892—89
Стаканчик СВ $^{19}/_{9}$ (бюкса)	ГОСТ 25336—82

5.2. Реактивы

Ацетонанил, технический образец с массовой долей основного вещества не менее 84 %	ТУ 6-00-04691277-202—97
Диоксан, чда	ГОСТ 10455—80
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72
4-Хлор-5,7-динитробензофуразан (БФЗ), технические условия от 29 октября 1992 г. № 17 (Казанский химико-технологический институт)	

Допускается применение других 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 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.

6.3. При выполнении измерений с использованием колориметра фотоэлектрического КФК-2МП соблюдают 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 допускаются лица со средним специальным образованием, имеющие навык работы в химической лаборатории.

8. Условия измерений

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

8.2. Выполнение измерений на колориметре фотоэлектрическом КФК-2МП проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерений

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

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. *Исходный стандартный раствор ацетонанила с массовой концентрацией 4 мг/см^3.* Навеску стандартного образца ацетонанила массой 0,2381 г помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят объем раствора до метки водно-диоксановой смесью, приготовленной по п. 9.1.2, тщательно перемешивают. Получают раствор с массовой

концентрацией 4 мг/см^3. Раствор готовят в день установления градуировочной характеристики.

9.1.2. *Приготовление водно-диоксановой смеси.* В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 400 см^3 диоксана и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Полученный раствор тщательно перемешивают. Получают водно-диоксановую смесь в объемном соотношении 20 : 80. Раствор пригоден к употреблению в течение месяца.

9.1.3. *Приготовление раствора БФЗ.* Растворяют 0,4000 г БФЗ в 100 см^3 диоксана и тщательно перемешивают. Раствор пригоден к употреблению в течение месяца.

9.2. Подготовка прибора

Подготовку колориметра фотоэлектрического КФК-2МП проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности раствора от массы ацетонанила, устанавливают по шести сериям растворов для градуировки. Каждую серию, состоящую из пяти градуировочных растворов, готовят в мерных колбах вместимостью 50 см^3. Для этого в соответствии с табл. 2 в каждую мерную колбу вносят соответствующий объем исходного стандартного раствора ацетонанила, приготовленного по п. 9.1.1, и доводят объем раствора до метки водно-диоксановой смесью, приготовленной по п. 9.1.2.

Для проведения цветной реакции 5 см^3 каждого из полученных растворов переносят в пробирки вместимостью 10 см^3, вносят по 2 см^3 раствора БФЗ, приготовленного по п. 9.1.3, тщательно перемешивают. Готовые растворы выдерживают 30—40 мин и измеряют оптическую плотность на колориметре фотоэлектрическом при длине волны 670 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 мм относительно раствора сравнения, не содержащего определяемого вещества (раствор 1). Содержание ацетонанила в каждом фотометрируемом растворе соответствует 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,2 мг.

Находят среднее арифметическое значение оптической плотности по шести сериям растворов и строят градуировочный график: на ось ординат наносят значения оптических плотностей градуировочных растворов, на ось абсцисс – соответствующую им массу ацетонанила в градуировочном растворе (мг).

Таблица 2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении ацетонанила

Номер градуировочного раствора	Исходный стандартный раствор ацетонанила (C = 4,0 мг/см^3), см^3	Водно-диоксановая смесь, см^3	Массовая концентрация ацетонанила в градуировочном растворе, мг/см^3	Содержание ацетонанила в анализируемом объеме раствора, мг
1	0	50,0	0	0
2	0,5	49,5	0,04	0,2
3	1,0	49,0	0,08	0,4
4	1,5	48,5	0,12	0,6
5	2,0	48,0	0,16	0,8
6	3,0	47,0	0,24	1,2

Проверку градуировочной характеристики проводят 1 раз в три месяца или в случае использования новой партии реактивов и изменения условий анализа.

9.4. Отбор проб воздуха

Воздух с объемным расходом 20 дм^3/мин аспирируют через фильтр АФА-ВП-10, помещенный в фильтродержатель.

Для определения $^1/_2$ ПДК ацетонанила следует отобрать 400 дм^3 воздуха. Отобранные пробы хранятся в закрытых стаканчиках в течение суток.

10. Выполнение измерений

Аэрозольный фильтр помещают в стаканчик, с помощью пипетки приливают 5 см^3 водно-диоксановой смеси, приготовленной по п. 9.1.2 растворяют сорбированный на фильтре ацетонанил при постоянном перемешивании в течение 3—5 мин. Степень десорбции составляет 96 %.

Для проведения цветной реакции в анализируемый раствор с помощью пипетки вносят 2 см^3 раствора БФЗ, приготовленного по п. 9.1.3 тщательно перемешивают. После 30—40-минутной выдержки измеряют оптическую плотность раствора на колориметре фотоэлектрическом при длине волны 670 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 мм по отношению к раствору сравнения, не содержащему определяемого вещества (раствор 1).

Количественное определение анализируемого вещества проводят по предварительно определенной градуировочной характеристике.

Если значение оптической плотности раствора превышает верхнее значение диапазона градуировочной характеристики, экстракт разбавляют в необходимое число раз.

11. Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию ацетонанила в воздухе рабочей зоны (C, мг/м^3) вычисляют по формуле

$$C = \frac{a \cdot 1\,000 \cdot n}{V \cdot 0,96}, \text{ где}$$

a – содержание ацетонанила в объеме пробы, найденное по градуировочной характеристике, мг;

0,96 – степень извлечения ацетонанила с фильтра, найденная экспериментально;

n – степень разбавления;

V – объем воздуха, отобранного для анализа (дм^3) и приведенного к стандартным условиям (прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot C$ – характеристика абсолютной погрешности.

Значение δ приведено в табл. 1.

13. Контроль погрешности МВИ

13.1. Контроль воспроизводимости МВИ

Образцами для оперативного контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Отбор проб воздуха осуществляют одновременно на два фильтра с использованием двух каналов аспиратора.

Отобранные пробы анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа, т. е. получают два результата анализа двумя аналитиками, используя разные наборы мерной посуды, разные партии реактивов.

Контроль воспроизводимости проводят путем сравнивания результата контрольной процедуры $D_к$ с нормативом контроля воспроизводимости $D_н$.

Рассчитывают результат контрольной процедуры $D_к$, равный расхождению двух результатов измерений концентраций:

$$D_к = |C_1 - C_2| \leq D_н, \text{ где}$$

C_1, C_2 – результаты анализа двух проб воздуха, отобранных одновременно на два фильтра на двух каналах аспиратора;

$D_н = 0{,}25 \cdot C$ – норматив контроля воспроизводимости, где

C – среднее арифметическое результатов двух измерений.

Если выполняется условие $D_к \leq D_н$, то воспроизводимость измерения считается удовлетворительной.

При превышении норматива контроля воспроизводимости эксперимент повторяют, при повторном превышении указанного норматива выясняют причины и по возможности устраняют их.

13.2. Контроль погрешности МВИ с помощью аттестованных растворов

13.2.1. *Приготовление аттестованных растворов ацетонанила.* В три мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают с помощью пипетки 0,5; 2,0; 4,0 см^3 стандартного раствора ацетонанила с массовой концентрацией 4 мг/см^3, приготовленного по п. 9.1.1, и доводят объемы растворов до метки водно-диоксановой смесью, приготовленной по п. 9.1.2. Получают растворы с массовыми концентрациями 0,04 мг/см^3 (раствор 1); 0,16 мг/см^3 (раствор 2); 0,24 мг/см^3 (раствор 3).

Значение относительной погрешности приготовления массовой концентрации ацетонанила в аттестованном растворе 1 не превышает ± 4,6 %, в растворе 2 – ± 1,8 %, в растворе 3 – ± 2,1 % при доверительной вероятности 0,95.

13.2.2. *Измерение массовой концентрации ацетонанила в аттестованных растворах.* В три мерные пробирки вместимостью 10 см^3 вносят по 5 см^3 аттестованных растворов, приготовленных по п. 13.2.1 далее выполнение измерения проводят аналогично п. 9.3.

Содержание ацетонанила в анализируемом объеме раствора (a, мг) определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

Массовую концентрацию ацетонанила в анализируемом растворе (C, мг/см^3) рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{a}{б}, \text{ где}$$

$б$ – объем аттестованного раствора, взятого для проведения цветной реакции, см^3.

13.2.3. *Обработка результатов контроля точности.* Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов двух измерений ацетонанила в аттестованном растворе:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2}, \text{ где}$$

C_1 и C_2 – результаты измерений массовой концентрации ацетонанила в аттестованном растворе.

Точность измерения считается удовлетворительной, если полученное значение удовлетворяет условию:

$$|C_o - C| \leq K, \text{ где}$$

C – результат контрольного измерения концентрации в аттестованном растворе;

$K = 0{,}16 \cdot C_o$ – норматив контроля точности;

C_o – аттестованное значение массовой концентрации ацетонанила в аттестованной смеси.

Если точность контрольных измерений признана неудовлетворительной, эксперимент повторяют с использованием других проб. При повторном несоответствии полученных результатов норматива контроля точности выясняют причины и устраняют их.

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии анализов из трех проб требуется 2 ч.

Методические указания разработаны НИЦ «Экос», аналитическая лаборатория НИЦ ОАО «Химпром», г. Новочебоксарск (З. А. Ибрагимова, Л. К. Трентовская).

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:

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

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.

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