

ΥΠΟΥΡΓΙΚΗ ΑΠΟΦΑΣΗ 130879/1987

"Τρόπος διενέργειας περιοδικού ελέγχου για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης βενζολίου στην ατμόσφαιρα των χώρων εργασίας"

(Φ.Ε.Κ. 341/Β/25-6-1987)

Ο ΥΠΟΥΡΓΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Έχοντας υπόψη:

1. Τις διατάξεις της παρ. 4 του άρθρου 4 του Ν. 61/75 «περί προστασίας των εργαζομένων εκ των κινδύνων προερχομένων εκ της χρήσεως βενζολίου ή προϊόντων περιεχόντων βενζόλιο» ΦΕΚ 132/Α/7.7.1975.
2. Τις διατάξεις του Ν. 1558/85 «Κυβέρνηση και Κυβερνητικά Όργανα» ΦΕΚ 137/Α/26.7.1985.
3. Τις διατάξεις του Π.Δ/τος 1156/77 «Περί οργανισμού του Υπουργείου Εργασίας» ΦΕΚ 379/Α/14.12.1977, αποφασίζουμε:

Καθορίζουμε τον τρόπο διενέργειας περιοδικού ελέγχου για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης βενζολίου στην ατμόσφαιρα των χώρων εργασίας ως εξής:

ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΟΥ ΒΕΝΖΟΛΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΩΝ ΧΩΡΩΝ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.

1. Αρχή της μεθόδου.

- 1.1. Γνωστός όγκος αέρος εισροφάται μέσω αντλίας σε σωληνάριο με ενεργό άνθρακα ή άλλο κατάλληλο προσροφητικό υλικό ώστε να προσροφηθούν οι παρόντες οργανικοί ατμοί (του βενζολίου).
- 1.2. Το περιεχόμενο του σωληναρίου μεταφέρεται σε μικρό καλά κλεισμένο φιαλίδιο και εκχυλίζεται με διθειάνθρακα ή άλλο κατάλληλο διαλύτη.
- 1.3. Μικρή ποσότητα του εκχυλισθέντος δείγματος αναλύεται σε αέριο-χρωματογράφο.
- 1.4. Το εμβαδόν της αντίστοιχης καμπύλης προσδιορίζεται και συγκρίνεται με το εμβαδόν γνωστών προτύπων ουσιών, διαφορετικών συγκεντρώσεων.

2. Το ανώτατο όριο προσδιορισμού βενζολίου μ' αυτήν την μέθοδο εξαρτάται από την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού του σωληναρίου. Αυτή η ικανότητα μεταβάλλεται ανάλογα με την συγκέντρωση του βενζολίου.

Εάν η συγκέντρωση βενζολίου στον χώρο είναι μεγάλη τότε πρέπει να εισροφάται μικρότερος όγκος αέρος.

3. Παρεμπλοδίσεις.

- 3.1. Εάν ο χώρος έχει υψηλή υγρασία ώστε να συμπυκνούνται στο σωληνάριο, οι οργανικοί ατμοί δεν θα προσροφηθούν επαρκώς.
- 3.2. Εάν υπάρχουν ουσίες στον χώρο που επηρεάζουν τον προσδιορισμό βενζολίου, πρέπει να αναφέρονται.
- 3.3. Κάθε ουσία που έχει τον ίδιο χρόνο ανταπόκρισης με το βενζόλιο, στις συνθήκες που εξετάζεται σ' αυτήν την μέθοδο, θεωρείται παρεμπλοδίση.

Χρόνος ανταπόκρισης καλείται ο χρόνος που μεσολαβεί από την είσοδο του δείγματος στον αεριοχρωματογράφο μέχρι την έξοδο του μεγίστου της αντίστοιχης καμπύλης της προς εξέταση ουσίας.

- 3.4. Εάν υπάρχει πιθανότητας παρεμπλοδίσης, οι συνθήκες διαχωρισμού (στήλη, θερμοκρασίες κλπ.) πρέπει να μεταβληθούν, έως ότου λυθεί το πρόβλημα.

4. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

- 4.1. Η διάταξη της δειγματοληψίας είναι μικρή, φορητή και δεν περιέχει υγρά. Οι παρεμπλοδίσεις είναι ελάχιστες και πολλές από αυτές μπορούν να αντιμετωπισθούν αλλάζοντας τις συνθήκες στον αεριοχρωματογράφο. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση μιας ή περισσοτέρων ουσιών συγχρόνως στο ίδιο δείγμα.
- 4.2. Ένα μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το ποσό του δείγματος που μπορεί να αναλυθεί είναι περιορισμένο διότι ο αριθμός των χιλιοστών του γραμμαρίου (MG) που μπορεί να κατακρατηθεί στο προσροφητικό υλικό του σωληναρίου είναι ορισμένος.

Όταν η συγκέντρωση του δείγματος που έχει ανακτηθεί από το οπίσθιο τμήμα του σωληναρίου είναι μεγαλύτερη κατά 25% από την συγκέντρωση του δείγματος του εμπρόσθιου τμήματος, δείχνει ότι πιθανόν να υπάρχει απώλεια κατά την δειγματοληψία ή την ανάλυση.

4.3. Πρέπει η ροή της αντλίας να είναι σταθερή και ο όγκος του εισροφούμενου αέρα να μπορεί να προσδιορισθεί επακριβώς.

5. Συσκευές.

5.1. Μια βαθμονομημένη ατομική αντλία της οποίας η ροή να μπορεί να ρυθμίζεται στην επιθυμητή ροή \pm 5%.

5.2. Σωληνάκια ενεργού άνθρακα: Υάλινα σωληνάκια των οποίων τα άκρα κλείνονται με φλόγα, μήκους 7 CM, εξωτερικής διαμέτρου 6 MM και εσωτερικής διαμέτρου 4 MM, που περιέχουν δύο τμήματα ενεργού άνθρακα πορώδους 20/40 διαχωρισμένα με ένα τμήμα 2 MM αφρώδους ουρεθάνης. Ο ενεργός άνθρακας παρασκευάζεται από φλοιούς καρύδας και θερμαίνεται σε φούρνο στους 600°C πριν από το πακετάρισμα. Το εμπρός προσροφητικό τμήμα περιέχει 100 MG άνθρακος, ενώ το πίσω 50 MG. Ένα κομμάτι αφρώδους ουρεθάνης 3 MM τοποθετείται μεταξύ του πίσω τμήματος άνθρακος και του άκρου του σωληναρίου. Ένα βίσμα από υαλοβάμβακα τοποθετείται εμπρός από το εμπρόσθιο προσροφητικό τμήμα άνθρακος.

5.3. Αεριοχρωματογράφο με ανιχνευτή ιονισμού φλογός.

5.4. Στήλη (3 πόδια X1/8 ίντσας εξωτ. διαμ. ανοξειδωτη) πακεταρισμένη με πορώδες 50/80 ή 80/100 PORAPAK τύπου Q ή Στήλη (20 πόδια X1/8 ίντσας) με 10% FFAP πάνω πορώδες 80/100 πλυμένο με οξύ DMCS CHROMOSORB W ή οποιαδήποτε άλλη κατάλληλη στήλη.

5.5. Ηλεκτρονικό ολοκληρωτή για τη μέτρηση του εμβαδού της καμπύλης.

5.6. Φιαλίδια των 2 ML με πώμα από TEFLON.

5.7. Σύριγγες των 10 ML ή άλλων μεγεθών κατάλληλες για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων.

5.8. Σιφώνια του 1 ML.

5.9. Ογκομετρικές φιάλες των 10 ML για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων.

6. Αντιδραστήρια.

6.1. Διθειάνθρακας ή άλλος κατάλληλος διαλύτης, πολύ μεγάλης καθαρότητας (ειδικός για χρωματογραφία).

6.2. Βενζόλιο

6.3. Εξάνιο

6.4. Καθαρό ήλιο ή άζωτο.

6.5. Καθαρό υδρογόνο.

6.6. Αέρας υπό πίεση.

7. Διαδικασία.

7.1. Όλα τα υάλινα σκεύη που θα χρησιμοποιηθούν στο εργαστήριο κατά την ανάλυση πρέπει να έχουν πλυθεί καλά με απορρυπαντικό και να ξεβγαθούν με νερό της βρύσης και κατόπιν με απεσταγμένο νερό.

7.2. Κάθε αντλία πρέπει να βαθμονομηθεί συνδεδεμένη εν σειρά με το σωληνάριο ενεργού άνθρακα.

7.3. Συλλογή και μεταφορά δειγμάτων.

7.3.1. Λίγο πριν αρχίσει η δειγματοληψία, σπάζουμε τα άκρα του σωληναρίου.

7.3.2. Το μικρότερο τμήμα του ενεργού άνθρακα στο σωληνάριο τοποθετείται κοντά στην αντλία δειγματοληψίας.

7.3.3. Το σωληνάριο άνθρακος κατά τη δειγματοληψία πρέπει να είναι σε κατακόρυφο θέση.

7.3.4. Ο αέρας πρέπει να περνάει κατ' ευθείαν από το σωληνάριο ενεργού άνθρακα.

7.3.5. Σε συγκεντρώσεις τιμής οροφής (CEILING) προτείνεται δειγματοληψία 2L. Με ροή 0,2 L/MIN ή δειγματοληψία διαρκεί 10 MIN.

7.3.6. Για προσδιορισμό συγκέντρωσης βενζολίου κατά τη διάρκεια οκτώρου εργασίας συνιστάται δειγματοληψία 12L με ροή 0,2 L/MIN.

7.3.7. Πρέπει να καταγράφεται η θερμοκρασία και η πίεση της ατμόσφαιρας που γίνεται η δειγματοληψία.

- 7.3.8. Τα σωληνάρια άνθρακος αμέσως μετά το πέρας της δειγματοληψίας κλείονται με πλαστικά καπάκια (δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ελαστικά).
- 7.3.9. Με κάθε ομάδα ομοειδών δειγμάτων χαρακτηρίζουμε ένα δείγμα τυφλό δηλ. το μεταχειριζόμαστε σαν τα δείγματα, μόνο που δεν περνάει αέρας απ' αυτό.
- 7.3.10. Τα σωληνάρια πρέπει να πακεταρισθούν καλά για να μην σπάσουν κατά τη μεταφορά.
- 7.3.11. Ένα δείγμα του βενζολίου που χρησιμοποιείται στον εργασιακό χώρο μεταφέρεται στο εργαστήριο σε γιάλινο μπουκάλι με πώμα από TEFLON.

7.4. Ανάλυση δειγμάτων.

- 7.4.1. Απομακρύνεται από το σωληνάριο άνθρακος ο υαλοβάμβακας και το εμπρός τμήμα με τον ενεργό άνθρακα μεταφέρεται σε φιαλίδιο των 2 ML.

Το διαχωριστικό τμήμα αφρώδους ουρεθάνης απομακρύνεται και το δεύτερο οπίσθιο τμήμα με τον ενεργό άνθρακα μεταφέρεται σε άλλο φιαλίδιο και αναλύεται χωριστά.

- 7.4.2. Πριν από την ανάλυση, 1 ML διθειάνθρακα τοποθετείται σε κάθε φιαλίδιο με δείγμα. (Όλη η εργασία με διθειάνθρακα γίνεται σε απαγωγό γιατί είναι πολύ τοξικός). Η εκχύλιση του βενζολίου στο διθειάνθρακα διαρκεί 30 MIN.

- 7.4.3. Συνθήκες λειτουργίας στον αεριοχρωματογράφο

- 1) 30 ML/MIN (60 PSI G) ροή φέροντος αερίου (Hc ή N₂)
- 2) 30 ML/MIN (50 PSI G) ροή υδρογόνου στον ανιχνευτή
- 3) 300 ML/MIN (100 PSI G) ροή αέρα στον ανιχνευτή
- 4) 200° C θερμοκρασία θαλάμου εξαερώσεως
- 5) 265° C θερμοκρασία ανιχνευτού
- 6) 115° C θερμοκρασία στήλης ή άλλες παρόμοιες συνθήκες κατάλληλες, ανάλογα με τη στήλη που χρησιμοποιείται.

- 7.4.4. Στον αεριοχρωματογράφο εισάγεται δείγμα 5 ML. Το κάθε δείγμα αναλύεται δύο φορές. Το εμβαδόν δεν πρέπει να διαφέρει πάνω από 3% μεταξύ των αναλύσεων.

- 7.4.5. Μέτρηση εμβαδού καμπύλης.

Το εμβαδόν της καμπύλης μετράται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

7.5. Προσδιορισμός Συντελεστού Εκροφής.

- 7.5.1. Γνωστή ποσότητα βενζολίου σε διάλυμα εξανίου εισάγεται απ' ευθείας με μικροσύριγγα στο εμπρός τμήμα του σωληναρίου με ενεργό άνθρακα και το σωληνάριο καλύπτεται με PARAFILM.

Κατά τον ίδιο τρόπο παρασκευάζονται σωληνάρια με διπλή, ένα δεύτερο και ένα τέταρτο της παραπάνω ποσότητας βενζολίου και αφήνονται για 24 ώρες ώστε να γίνει πλήρης προσρόφηση του βενζολίου στον άνθρακα.

Παράλληλα έχουμε ένα τυφλό δείγμα στο οποίο έχει γίνει η ίδια διαδικασία, μόνο που δεν έχει προστεθεί δείγμα σ' αυτό. Τα σωληνάρια και το τυφλό εκχυλίζονται και αναλύονται όπως έχει ήδη αναφερθεί στο σημείο 7.4.

Δύο ή τρία πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται, έχοντας την ίδια συγκέντρωση βενζολίου που έχουν και τα σωληνάρια άνθρακος, σε 1.0 ML διθειάνθρακα και αναλύονται με τον ίδιο τρόπο.

$$\text{Συντελεστής εκρόφησης} = \frac{\text{Μέσος όρος του βάρους που επανακτάται (MG)}}{\text{Βάρος που έχει προστεθεί (MG)}}$$

8. Βαθμονόμηση και πρότυπα διαλύματα.

Η συγκέντρωση των προτύπων διαλυμάτων εκφράζεται πάντα σε MG/1.0 ML διθειάνθρακα, διότι τα δείγματα εκχυλίζονται σ' αυτό το ποσό του διθειάνθρακα. Μία σειρά προτύπων διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης περίπου στα όρια που ενδιαφέρουν, παρασκευάζονται και αναλύονται συγχρόνως με τα άγνωστα δείγματα.

9. Από τα πρότυπα διαλύματα γίνεται η καμπύλη αναφοράς με άξονες τη συγκέντρωση σε MG/1.0 ML και το εμβαδόν της καμπύλης.

10. Υπολογισμοί.

Από την καμπύλη αναφοράς βρίσκουμε τα MG του βενζολίου που αντιστοιχούν στο εμβαδόν της αντίστοιχης καμπύλης.

MG=MG δείγματος -MG τυφλού.

MG δείγματος = MG που βρέθηκαν στο εμπρόσθιο τμήμα του σωληναρίου + MG που βρέθηκαν στο οπίσθιο.

MG τυφλού = MG που βρέθηκαν στο εμπρόσθιο τμήμα του σωληναρίου + MG που βρέθηκαν στο οπίσθιο.

$$\text{Διορθωμένα MG/στο δείγμα} = \frac{\text{ολικό βάρος (MG)}}{\text{συντελεστού εκροφήσεως}}$$

Η συγκέντρωση του βενζολίου στο δείγμα, μπορεί να εκφραστεί σε MG/M³ και PPM.

$$\text{MG/M}^3 = \frac{\text{Διορθωμένα MG X 1000 (L/M}^3\text{)}}{\text{Όγκου του αέρα που έχει εισροφηθεί (L)}}$$

$$\text{PPM} = \text{MG/M}^3 \times \frac{24,45}{\text{MW}} \times \frac{760}{\text{P}} \times \frac{\text{T} + 273}{298}$$

Όπου P=πίεση (MM HG) του αέρα που έχει εισροφηθεί.

T=θερμοκρασία (°C) του αέρα που είχε εισροφηθεί.

24,45=μοριακός όγκος (L/MOLE) στους 25°C και 75° MM HG.

MW=μοριακό βάρος (G/MOLE) βενζολίου.

Η απόφαση αυτή να δημοσιευθεί στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.

Αθήνα, 28 Μαΐου 1987