

Jednotný metodický přístup měřitele při důkazu překračování NPK-P plynných škodlivin

Michael Waldman
NRL pro analýzu toxických plynů v ovzduší na pracovištích
Státní zdravotní ústav, Praha

Podle vyhlášky č. 432/2003 Sb. Příloha 1, schválí regionálně příslušný orgán veřejného zdraví určitý druh práce do kategorie 2, jestliže zaměstnavatel věrohodně prokáže, že celosměnové i krátkodobé koncentrace chemických škodlivin v dýchacích zónách lidí, jsou trvale statisticky významně pod limity PEL a NPK-P.

2 – 3násobné nadlimitní krátkodobé koncentrace ještě obvykle nevyvolávají subjektivně vnímatelné potíže a jejich existenci může proto objektivně potvrzovat nebo vyvracet pouze měřitel. Neodůvodněné vysoké výsledky krátkodobých měření mohou tedy být důvodem neschválení návrhu na kategorii 2 a zařazení práce do kategorie 3.

Z této skutečnosti je zřejmá odpovědnost autorizovaného nebo akreditovaného měřitele vůči zákazníkovi, kterým je nejčastěji bezpečnostní technik shromažďující podklady pro sepsání návrhu na kategorizaci.

Někteří bezpečnostní technici občas pochybují o výšce krátkodobých hladin v protokolu a nechávají ji ověřit druhým nezávislým měřitelem, který užívá jinou metodiku.

Nedojde-li ke shodě výsledků obou měřitelů pak, zejména když druhý měřitel uvede do protokolu nižší hodnoty, vzniká spor. Někteří zákazníci se pak obrací na NRL s žádostí o radu.

Oba měřitelé jsou obvykle schopni na vyzvání prokázat, že při šetření na pracovišti užili výhradně technické prostředky od výrobců s certifikátem ISO 9001 a že aplikovali pouze validované postupy akreditované u ČIA nebo autorizované u SZÚ. To však k rozhodnutí sporu nestačí. Musí se ještě zkoumat, zda zvolili správný metodický přístup k monitorování a hodnocení krátkodobých koncentračních hladin.

Protože se ukázalo, že u některých měřitelů se vyskytují určité nejasnosti při interpretaci legislativy, rozhodl jsem se na toto téma vystoupit s příspěvkem.

Zamysleme se společně nad otázkou, jaké oficiální zdroje „metodického poučení“, má nový měřitel, chce-li se v současné době zapojit do rozsáhlého celostátního programu kontroly krátkodobých koncentrací chemických škodlivin v dýchacích zónách lidí pro účely kategorizace prací.

Historické Metodické opatření MZ ČR č. 52 sv. 45 z roku 1979 zaniklo bez náhrady. Jeho funkci převzaly v souladu s pravidly EU nadresortní předpisy dvojího druhu.

Prvým je **závazné Nařízení vlády č. 178/2001 Sb.** v platném znění, jehož prvé paragrafované znění vznikalo na přelomu tisíciletí.

Druhým zdrojem poučení je česká mutace **nezávné normy ČSN EN 689** z roku 1997. Informace, které do ní zahrnula bruselská komise EU, jsou 13 roků staré. Její anglicky psaný draft získala pro své potřeby NRL od tehdejšího Československého normalizačního institutu v Praze již v roce 1993.

Nahlédněme společně do obou těchto dokumentů a porovnejme co doporučují měřitelům, kteří se chystají zkontrolovat na určitém pracovišti dodržování NPK-P některé chemické škodliviny.

V Nařízení vlády č. 178/2001 Sb. v platném znění se v paragrafu 14 písmeno h) hlava (3) píše:

„Nejvyšší přípustné koncentrace chemických látek v pracovním ovzduší (NPK-P) jsou koncentrace látek, kterým nesmí být zaměstnanec v žádném časovém úseku pracovní směny vystaven. S ohledem na možnosti chemické analýzy lze při hodnocení pracovního ovzduší porovnávat s NPK-P časově vážený průměr koncentrací látky po dobu nejvýše 10 minut“

V dnes již neplatném Metodickém opatření č. 52 z roku 1979 stálo: str. 12 kap. 1 bod (8)

„Krátkodobými odběry se rozumějí odběry trvající nejdéle 10 minut, nejméně však takovou dobu, která je předepsána příslušnou metodou“

V normě ČSN EN 689 je uvedeno:

str. 6 bod 3.6

„referenční doba pro krátkodobý limit je obvykle 10 až 15 minut“

str. 11 bod 5.2.4

„Jsou-li pro průběh koncentrací chemické látky v ovzduší charakteristické krátkodobé špičky koncentrací, potom je třeba tyto špičky zjišťovat podle požadavků na dodržování krátkodobých limitních hodnot“

str. 15 příloha A

„Pro výpočet časově vážených průměrů mohou být užity odběry v trvání 10 s (namátkové techniky), 1 – 5 minut (techniky s detekčními trubicemi)“

Začínající a zejména mimoresortní měřitelé, postrádající mnohaletou praxi v oboru, musí být při sestavování strategie krátkodobých měření a při hodnocení výsledků v rozpacích. Co rozumí Nařízení vlády č. 178/2001 Sb. formulací „...v žádném časovém úseku...“? Je 10 nebo 150 vteřin časovým úsekem směny? Jestliže ano, k čemu je pak nutný „...časově vážený průměr pro dobu nejvýše 10 minut“?

Je zřejmé, že vágní formulace v legislativě může vést k tomu, že se porovnávají s NPK-P i nekonzistentní skupiny hodnot. Auditoři ČIA i Autorizačního střediska SZÚ jsou nuceni tento nejednotný, metodicky evidentně nesprávný, avšak z technických a ekonomických důvodů legislativně podporovaný princip tolerovat.

Prvou skupinu hodnot, které mohou v současné době měřitelé porovnávat s NPK-P, tvoří „hodnoty přímo naměřené při době odběru 10 minut“. Dva takové vzorky, které byly analyzovány dvěma různými metodami, poskytnou výsledky vzájemně komparabilní, protože

mají stejný počet stupňů volnosti. Jejich nejistoty (dříve intervaly spolehlivosti) jsou odhadnutelné s využitím charakteristik, mezinárodně doporučených pro validaci metodik (viz např. ČSN ISO 9169). Kdyby všichni měřitelé porovnávali s NPK-P pouze takto naměřené hodnoty, nebylo by vůbec nutné problém diskutovat a legislativě by bylo přitom vyhověno.

Druhou skupinu hodnot, které lze také podle Nařízení vlády porovnávat s NPK-P, tvoří „*hodnoty získané průměrováním dvou nebo více hodnot, naměřených v intervalech podstatně kratších než 10 minut*“. Tato novinka z roku 2001, přináší občas vlastníkům a hodnotitelům protokolů při sestavování návrhů na kategorizaci prací nemalé obtíže.

Jednotlivé vypočtené hodnoty porovnávané s NPK-P mají variabilní počet stupňů volnosti, a tudíž i různou nejistotu a sníženou komparabilitu. Průměrují se nejen výsledky ze shodných velmi krátkých odběrových intervalů. Statistický princip časově váženého průměrování toleruje, aby se k výpočtu jedné hodnoty určené k porovnání s NPK-P, užívaly i výsledky naměřené pro odběrové intervaly nestejně délky.

Připomeňme, že „časové průměrování“ bylo do analytiky ovzduší převzato z nouze před 27 lety, a to výhradně pro odhady průměrných celosměrných koncentrací. Důvodem byl tehdejší naprostý nedostatek technik pro kontinuální mnohahodinové odběry. Dnes však tento argument již ztratil na váze i při kontrole PEL.

Důvody, proč NRL považuje metodu průměrování při kontrole dodržování vybraných NPK-P za méně spolehlivou, lze názorně vysvětlit na souboru celkem 90 výsledků, které shromáždila v jedné z tuzemských laminoven.

Při měření byly studovány krátkodobé koncentrace par styrenu v dýchací zóně pracovníka, který obsluhoval zařízení pro strojní laminaci válcovitých částí automobilových cisteren. Při této technice laminace se na horizontálně rotující kovovou formu kontinuálně navíjela skleněná vlákna impregnovaná styrenovou pryskyřicí. Úkolem obsluhy stroje bylo vyměňovat cívky po odvinutí vláken a doplňovat pryskyřici v impregnační vaně.

Modelové měření trvalo 1 hodinu a bylo prováděno souměrně a současně třemi nezávislými metodikami. Všechny pomůcky a přístroje užitá k měření byly tovární výroby, přičemž práce s nimi byla v souladu s technickými normami ČSN-EN. Každou z užitých metodik lze podle současné legislativy akreditovat u ČIA a autorizovat u SZÚ.

Prvé měření bylo realizováno v souladu s principy v ČSN EN 1076. Pro vzorkování par styrenu byly zakoupeny trubice s aktivním uhlím typ ORBO 32 large, výrobce Supelco, USA. Každý odběr trval přesně 10 minut, přičemž vyšetřovaný vzduch byl trubicemi prosáván čerpadlem konstantním objemovým průtokem 200 ml/min. V laboratoři byly vzorky styrenu desorbovány sirouhlíkem a získané roztoky byly analyzovány plynovou chromatografií.

Druhé měření bylo prováděno v souladu s principy ČSN EN 1231. K monitorování styrenu v dýchací zóně pracovníka byly zakoupeny indikační délkové detekční trubice typ Monostyrene 10/b, výrobce Dräger, SRN. Izolace par styrenu z 2 litrů vyšetřovaného vzduchu na sorpční lože v trubici trvala přibližně 150 sekund a představovala 20 zdvihů ručním nasávacem, jehož měch má objem 100 mililitrů. V průběhu každých 10 minut byla provedena 4 měření s nejtěsnější časovou návazností. Koncentrace styrenu byly určovány interpolací na nelineární stupnici vyznačené v rozsahu 10 – 250 ppm (43 – 1 075 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Pro interpolace byla rozhodující poloha čela hnědočerveného zbarvení, které vzniká reakcí styrenu s činidlem, složeným z formaldehydu a kyseliny sírové.

Třetí měření bylo prováděno v souladu s principy ČSN EN 45544, části 1-4. K monitorování styrenu byl v dýchací zóně pracovníka instalován plynový analyzátor firmy Engelhard Hanovia, VB. Tento analyzátor je vybaven zdrojem UV světla vlnové délky 253,7 nm a čerpadlem vzduchu s regulovatelným objemovým výkonem do 5 dm³/min. Analyzátor byl laboratorně ocejchován v rozsahu 50 – 500 µg/dm³ kalibrační plynou směsí vzduch – styren, (absorpční maximum styrenu leží při 291 nm). Okamžitý analytický signál byl odečítán koncem každé druhé minuty.

Naměřené výsledky jsou shrnuty v tabulce:

Krátkodobé koncentrace styrenových par v dýchací zóně (µg/dm³)
(čichový práh 0,22 µg/dm³; NPK-P 400 µg/dm³)

Metodika (nejistota)	Pořadí navazujících intervalů (každý interval 10 minut)					
	1	2	3	4	5	6
plynová chromatografie (± 7 %)	218	308	403	178	293	376
detekční trubice (± 25 %)	200	300	700	200	300	500
	600	300	500	200	400	400
	800	400	400	400	700	400
	400	>1 100	1 000	400	600	300
UV analyzátor (± 4 %)	135	260	>500	85	360	490
	>500	410	330	115	490	295
	>500	375	300	350	>500	>500
	380	>500	>500	300	285	365
	365	>500	>500	475	>500	310

Za předpokladu, že v souboru výsledků shromážděných během jedné hodiny se neskrývá hrubá analytická chyba, jsou všechny hodnoty reálné a ty, které nepřesáhly měřicí rozsah mají jasnou informační obsažnost. Které hodnoty tedy porovnávat s NPK-P, aby hodnocení vzduchu v dýchací zóně mělo maximální věrohodnost?

Při porovnávání výsledků v jednotlivých na sebe navazujících desetiminutových intervalech lze v tabulce vysledovat dvě nápadné disproporce.

Prvá disproporce je mezi hodnotami získanými plynovou chromatografií a hodnotami získanými detekčními trubicemi. Z výsledků u trubic lze s výjimkou druhého intervalu pro všechny intervaly formálně vypočítat aritmetické průměry. Pro první a dále třetí až šestý interval nabývají hodnot 500, 650, 300, 500 a 400 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Přitom je třeba mít na zřeteli, že byly-li všechny intervaly při měření trubicemi shodné a v průměru rovné 150 sekund, jsou hodnoty aritmetických průměrů číselně rovny hodnotám časově vážených průměrů. Nejen jednotlivá měření, ale i průměry výsledků z trubic tedy indikují překračování NPK-P, zatímco plynová chromatografie nikoliv. Důvodem není chyba měření, na vině jsou fyzikálně-chemické procesy v sorpčním loži, které způsobují nelineární postup čela červenohnědého zbarvení v trubici. Při kolísání koncentračních hladin styrenu v krátkých intervalech, připadajících na jeden zdvih nasávače, tj. během 7 – 8 sekund, se na délce zbarvení výrazněji uplatňují vysoké koncentrační hladiny.

Druhou disproporci lze odhalit mezi hodnotami získanými detekčními trubicemi a hodnotami naměřenými analyzátozem. Mezi okamžitými hodnotami z analyzátoru se vyskytují i hodnoty významně nižší než 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Takto nízké hodnoty nebyly pomocí trubic ani v jednom případě naměřeny. Svědčí to o tom, že sice existují, ale jen po dobu kratší než 150 sekund. Při vysoké frekvenci změn koncentračních hladin styrenových par jsou při měření trubicemi nízké koncentrace zamaskovány.

Je nutno konstatovat, že při kontrole NPK-P styrenových par v laminovných provedení série těsně navazujících měření detekčními trubicemi je zvýšená pravděpodobnost, že v průběhu každých 10 minut bude získán soubor výsledků, který při časově váženém průměrování poskytne vyšší hodnotu, než výsledek získaný analýzou vzorků z kontinuálních 10minutových odběrů.

Kontinuální izolace par styrenu z proudu vyšetřovaného vzduchu po dobu 10 minut, je metodicky správnější, protože umožňuje hledat teoreticky správnou hodnotu, kterou je „integrální desetiminutový průměr“.

Při kontinuálním desetiminutovém vzorkování trubicí s granulovaným sorbentem je takový průměr získán při zajištění dvou podmínek. Během odběru musí být udržován konstantní průtok vyšetřovaného vzduchu a nesmí dojít k analyticky významnému průniku styrenových par sorpčním ložem.

Dále je nutno počítat s tím, že série okamžitých hodnot z elektronických měřidel shromážděná tak, že jsou mezi jednotlivými měřeními dodržovány pravidelné řádově minutové přestávky, nepředstavuje rovněž vždy soubor, který lze bez rizika aritmeticky průměrovat.

Počet minim a maxim okamžitých koncentračních hladin styrenových par není v jednotlivých desetiminutových intervalech shodný, přičemž frekventovanější jsou prokazatelně minima. Každé náhodně zachycené maximum proto „táhne“ aritmetický průměr směrem k nesprávným vyšším hodnotám.

Dostatečně spolehlivý aritmetický průměr, který se blíží desetiminutovému integrálnímu průměru, lze však z měření některými elektronickými měřidly získat také. Musí však být dodrženy opět dvě podmínky. Prvou lze zabezpečit moderními analyzátory poměrně snadno. Stačí shodné intervaly pro odečítání okamžitých koncentračních hladin (při respektování časové konstanty měřidla) zkrátit na minimum (například na 10 sekund). Dodržet druhou podmínku je však těžší. Čidlo analyzátoru musí být schopno poskytovat spolehlivý analytický signál styrenu v rozmezí dvou koncentračních řádů a „neosekávat“ maxima. Při splnění obou podmínek lze spojením několika desítek naměřených hodnot, získat spojitou křivku, kterou lze integrovat numericky. Takto zjištěná plocha je pak rovna ploše tzv. *exposičního obdélníku*, jehož jedna strana odpovídá časovému úseku 600 sekund a druhá strana se blíží k hledanému integrálnímu průměru okamžitých koncentračních hladin. Moderní analyzátory jsou již k těmto pracovním výpočtům vybaveny příslušným programem.

Nová praxe porovnávání přepočítávaných údajů s NPK-P šetří peníze zákazníkům, protože otevřela příležitosti i levnějším měřitelům, kteří nedisponují nákladnými kamennými chemicko-analytickými laboratořemi. Nabízejí monitorování styrenu a dalších škodlivin detekčními trubicemi a různými jednoúčelovými elektronickými detektory a indikátory. Těchto přímých měřidel se do ČR dováží od výrobců v EU stále větší množství.

Je však třeba mít na zřeteli, že levnější protokol může znamenat pro jeho majitele zvýšené riziko omylu při hodnocení pracoviště.

Závěrem lze doporučit opatrnost při používání časově váženého průměrování i na dalších pracovištích, ve kterých krátkodobé koncentrace par průmyslových rozpouštědel v dýchací zóně lidí kolísají v širokém rozpětí. Jedná se například o prádelny pracovních oděvů, odmašťovny kovových dílců (páry tetrachloretylenu), nebo tiskárny s hlubotiskovými stroji a obuvnické dílny (páry toluenu a xylenu).

Technické prostředky pro kontinuální sběr vzorků po dobu 10 minut lze v současné době koupit prakticky pro všechny škodliviny, které jsou ve vzduchu přítomny v plynném stavu. To vytváří příznivé předpoklady pro zvýšení vzájemné komparability hodnocení jednoho pracoviště dvěma nezávislými měřiteli. Naše limity NPK-P jsou v principu koncipovány podobně jako limity, pro které je v USA používána zkratka TMEL (10-minute exposure limit).

Poznámka:

Předneseno v Horních Lučanech u Jablonce (hotel Avicenum) dne 17. října 2006. Odbornou konferenci, určenou pracovníkům laboratoří hygieny práce, uspořádal Zdravotní ústav se sídlem v Liberci (odborný garant RNDr. Lydie Chabrová, e-mail: chabrova@zulib.cz)