Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека

4.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций трис(2-этилгексил)фосфата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2475—08

gost.e-ecolog.ru

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение концентраций трис(2-этилгексил)фосфата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: Методические указания.— М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—12 с.**

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (Т. В. Юдина, М. В. Ларькина, С. К. Рогачева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 25 декабря 2008 г. №3).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г. Г. Онищенко 2 февраля 2009 г.

4. Введены в действие с 29 апреля 2009 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Технический редактор А. В. Терентьева

Подписано в печать 30.06.09

Формат 60x88/16 Печ. л. 0,75

Тираж 200 экз.

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

Оригинал-макет подготовлен к печати и тиражирован
отделом издательского обеспечения
Федерального центра гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора
117105, Москва, Варшавское ш., 19а
Отделение реализации, тел./факс 952-50-89

© Роспотребнадзор, 2009
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
9 февраля 2009 г.
Дата введения: 29 апреля 2009

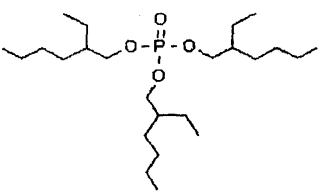
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций трис (2-этилгексил)фосфата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2475—09

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации трис (2-этилгексил)фосфата в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,2—2,0 мг/м^3; 0,5—5,0 мкг/смыв, соответственно.

Трис (2-этилгексил)фосфат (ИЮПАК),



$(C_8H_{17}O)_3P(O)$
М.в. 434.64

Бесцветная или светложелтая жидкость. Температура замерзания -70 °С. Температура кипения 230 °С (разлагается). Давление паров < 1 Па

(20 °С). Плотность 0,92 г/см^3. Нерастворима в воде, растворима в большинстве органических растворителей. Стабильна в стандартных условиях.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 1 070 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов - 20 000 мг/кг.

Область применения:

Трис (2-этилгексил)фосфат – неионогенное поверхностно-активное вещество, применяемое в качестве адъюванта совместно с послевсходовым гербицидом против однолетних и многолетних злаковых сорняков.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны - 2,0 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

2. Метод измерений

Измерения концентраций трис (2-этилгексил)фосфата выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Отбор проб осуществляется в этиловый спирт.

Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы - 0,5 нг. Средняя полнота извлечения из поглотительных приборов - 97,8 %, поверхности кожи - 93,83 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по фосфору в метафосе 5 × 10^{-14} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516—95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Аспиратор ОП -442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 18860—05
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215—73Е

Колбы мерные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Трис (2-этилгексил)фосфат, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4 %, (фирма «Сингента», Германия)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, осч	ТУ 6-09-14-2167—84
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790
Натрий углекислый, хч	ГОСТ 83
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

3.3. Вспомогательные устройства, материалы

Аппарат для встряхивания типа АВУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Баня водяная	
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 150 см^3	ГОСТ 9737
Генератор водород	
Колбы плоскодонные вместимостью 100 см^3	ГОСТ 9737
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 9737
Пинцет	
Поглотительные приборы Рыхтера	ТУ 25-11-1136—75
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 см^3	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом	

теоретических тарелок не менее 50
Ротационный вакуумный испаритель В-169
фирмы Buchi, Швейцария
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-5,
длиной 15 м, внутренним диаметром 0,5 мм,
толщина пленки сорбента 0,53 мкм

Допускается применение другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования по электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на газовый хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе на должно превышать норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на газовом хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалификацией «лаборант», имеющего опыт работы в химической лаборатории.

6. Условия измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят при температуре воздуха (20 ± 5) °С и относительной влажности не более 80 %.
- выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных рас-

творов, раствора внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка поглотительных приборов и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор трис (2-этилгексил)фосфата для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г трис (2-этилгексил)фосфата, растворяют в 50—60 см^3 ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.2. Раствор для внесения (концентрация 10 мкг/ см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора трис(2-этилгексил)фосфата (приготовленного по п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают раствор с концентрацией трис (2-этилгексил)фосфата 10 мкг/см^3.

Раствор хранится в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 15 дней.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.2.3. Рабочие растворы №№ 1—4 трис (2-этилгексил)фосфата для градуировки (концентрация 0,5—5,0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 1—4 с концентрацией трис (2-этилгексил)фосфата 0,5; 1,0; 2,0; и 5,0 мкг/см^3.

Растворы №№ 1—4 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 7 дней.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации трис (2-этилгексил)фосфата в рас-

творе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 6 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.3.1. Условия хроматографирования. Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором

Колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,5 мм, толщина пленки сорбента 0,53 мкм .

Температура детектора:	320 °С
Температура испарителя:	180 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 180 °С, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 20 °С/мин до температуры 200 °С, выдержка 5 мин , нагрев колонки со скоростью 30 °С/мин до температуры 260 °С, выдержка 1 мин.

Скорость газа 1 (азот): 30,0 см^3/мин, давление 13,843 кПа, поток 4,10 см^3/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 2,438; сброс	10,26 см^3/мин
Скорость потока водорода	11 см^3/мин,
Скорость потока воздуха	200 см^3/мин
Хроматографируемый объем:	1 мм^3
Ориентировочное время выхода трис (2-этилгексил)фосфата:	6,29 мин.
Линейный диапазон детектирования:	5—5,0 нг

7.4. Подготовка поглотительных приборов для отбора проб воздуха

В поглотительные приборы Рыхтера помещают по 10 см^3 этилового спирта, герметизируют заглушками.

7.5. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 × 10 см, затем их последовательно обрабатывают 5 %-м раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-хкратно промывают этиловым спиртом, сушат на воздухе при комнатной температуре. До использования салфетки хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Воздух с объемным расходом 1 дм^3/мин аспирируют через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 10 см^3 этилового спирта.

Для измерения концентрации трис (2-этилгексил)фосфата на уровне предела обнаружения (0.2 ОБУВ для воздуха рабочей зоны) необходимо отобрать 5 дм^3 воздуха; 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны – 1 дм^3. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 7 дней.

9. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими СИЗ участков тела (лоб, лицо, шея, спина, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

До работы выбирают участок кожи, обрабатывают его для удаления загрязнений, фиксируют площадь (не менее 200 см^2). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв выполняют способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 см^3 в стеклянную емкостью с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают этот участок сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в морозильной камере при температуре -15 °С – 14 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Содержимое поглотительных приборов переносят в круглодонную колбу вместимостью 50 $см^3$, растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Для полного удаления влаги в колбу вносят 3—4 $см^3$ ацетонитрила, вновь упаривают. К сухому остатку прибавляют 2 $см^3$ ацетона и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.3.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площади пиков трис (2-этилгексил)фосфата, с помощью градуировочного графика определяют его концентрацию в хроматографируемом растворе.

10.2. Смывы с кожных покровов

Пробу смыва сливают (через воронку) в колбу для упаривания, с помощью пинцета извлекают салфетку, помещают в конусную химическую воронку, установленную в муфту колбы для упаривания, тщательно отжимают и промывают этиловым спиртом дважды порциями по 10 $см^3$, предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С досуха. Для полного удаления влаги в колбу вносят 3—4 $см^3$ ацетонитрила, вновь упаривают. Сухой остаток растворяют в 1 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию трис(2-этилгексил)фосфата в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 5,0 мкг/$см^3$, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостых (контрольных) проб – неэкспонированных поглотительных приборов и экстракта салфетки.

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

Массовую концентрацию трис(2-этилгексил)фосфата в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \times \frac{W}{V_t}, \text{ где}$$

C – концентрация трис(2-этилгексил)фосфата в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

V_t – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт ст., температура 20 °С), дм^3.

$$V_t = 0{,}386 \times P \times \frac{u \times t}{(273 + T)}, \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), °С,

P – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

u – расход воздуха при отборе пробы, дм^3/мин,

t – длительность отбора пробы, мин.

R – коэффициент, равный 0,386 для воздуха рабочей зоны.

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = \frac{(X_1 + X_2)}{2}$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d):

$$|X_1 - X_2| \le d,$$

$$d = d_{отн} \times \frac{\overline{X}}{100}, \text{ где}$$

d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м^3;

$d_{отн}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 23 %).

11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию трис(2-этилгексил)фосфата в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \times W$$, где

C – концентрация трис (2-этилгексил)фосфата в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см^3;

W – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см^3;

Примечание. Идентификация и расчет концентрации вещества в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

12. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

результат анализа $\overline{X}$ в мг/м^3 или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см^2), характеристика погрешности δ, % (± 25 %), $P = 0{,}95$ или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3 (мкг/смыв, площадь смыва, см^2), $P = 0{,}95$, где Δ - абсолютная погрешность.

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}$$, мг/м^3 (мкг/смыв)

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результат анализа представляют в виде:

«содержание трис(2-этилгексил)фосфата в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,2 мг/м^3; смыва – менее 0,5 мкг/смыв»

** -0,2 мг/м^3; 0,5 мкг/смыв - пределы обнаружения при отборе 5 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 200 см^2) соответственно.*

13. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6. 2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

14. Разработчики

Юдина Т. В., Федорова Н. Е, Ларькина М. В., Рогачева С. К, Иванов Г. Е. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Роспотребнадзора»)

gost.e-ecolog.ru