Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических веществ в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2282—07, МУК 4.1.2208—07
МУК 4.1.2289—07, МУК 4.1.2338—08
МУК 4.1.2348—08

Издание официальное

Москва • 2008

gost.e-ecolog.ru

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

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических веществ в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2282—07, МУК 4.1.2208—07
МУК 4.1.2289—07, МУК 4.1.2338—08
МУК 4.1.2348—08

ББК 51.24
И37

И37 **Измерение** концентраций химических веществ в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008.—60 с.

ISBN 5—7508—0784—3

ББК 51.24

Технический редактор Н. А. Волкова

Подписано в печать 04 12.08

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,75

Тираж 100 экз. Заказ 76

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

ISBN 5—7508—0784—3

© Роспотребнадзор, 2008
© Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель Федеральной службы
по надзору в сфере защиты прав
потребителей и благополучия человека,
Главный государственный санитарный
врач Российской Федерации
Г. Г. Онищенко
15 февраля 2007 г.
Дата введения: 10 апреля 2008 г.

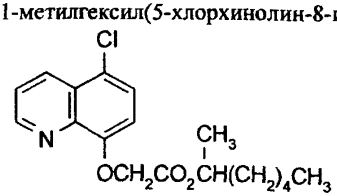
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

Измерение концентраций клокуинтоцет-мексила (клоквинтосет-мексила) в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2338—08

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации клокуинтоцетмексила (кловинтосет-мексил, далее клокуинтоцет-мексил) в диапазонах соответственно 0,1—1,0 мг/м^3, 0,2—2,0 мкг/смыв.

1-метилгексил(5-хлорхинолин-8-илокси) ацетат (IUPAC)



Мол. масса 335,8 $C_{18}H_{22}ClNO_3$

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 69,4 °С. Давление паров при 25 °С – $5{,}31 \cdot 10^{-3}$ мПа. Плотность – 1,05 г/см^3 (20 °С). Растворимость в органических растворителях при 25 °С (в г/дм^3): ацетон – 340; этанол – 190; толуол – 360; н-октанол – 11; н-гексан – 0,14. Растворимость в воде (25 °С) – 0,59 мг/дм^3. Коэффициент распределения н-октанол/вода: $K_{ow} logP$ = 5,03 (25 °С). Гидролитически стаби-

лен в кислой и нейтральной средах, подвержен гидролизу в щелочной среде, период полураспада в водном растворе при 20 °С и pH 7 составляет: 133,7 дня, pKa 3,5 – 4 (слабое основание).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс и мышей – более 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс – более 935 мг/м^3 (4 ч).

Область применения препарата

Клокуинтоцет-мексил ускоряет процесс детоксикации некоторых гербицидов в хлебных злаках, повышает устойчивость к ним урожая. Используется в комбинации с этими гербицидами в качестве антидота.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) клокуинтоцет-мексила в воздухе рабочей зоны – 0,8 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 клокуинтоцет-мексила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование клокуинтоцет-мексила из воздуха осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров проводят ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 93,4 %, с поверхности кожи – 89,1 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2 и 2-1 000-2	ГОСТ 1770

Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 $см^3$	ГОСТ 1770
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	Номер в Государственном реестре средств измерений 18860—05
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1 °С, пределы измерения 0—55 °С	ТУ 215-73Е
Цилиндры мерные 2-го класса точности вместимостью 10, 250, 500 и 1 000 $см^3$	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Клокуинтоцет-мексил, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,5—99,7 % (фирмы «Кеминова» или «Сингента»)	
Ацетон, чда	ГОСТ 2603
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над $KMnO_4$	ГОСТ 6709
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552
Этиловый спирт (этанол) 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
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронки конусные диаметром 30—37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336

Ротационный вакуумный испаритель В-169
фирмы Buchi, Швейцария
Стаканы химические низкие с носиком,
вместимостью 150 $см^3$ ГОСТ 25336
Стекловата
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с
герметичной металлической крышкой
Стеклянные палочки
Установка для перегонки растворителей
Набор для фильтрации растворителей
через мембрану
Хроматографическая колонка стальная, длиной
250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм,
содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм
Шприц для ввода образцов для жидкостного
хроматографа вместимостью 50—100 $мм^3$

Допускается применение хроматографических колонок и 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 электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на жидкостной 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 не 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 жидкостном 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 жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

7. Подготовка к выполнению измерений

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. Ацетон

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

7.1.2. Ацетонитрил

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ

В мерную колбу вместимостью 1 000 $см^3$ помещают 280 $см^3$ бидистиллированной или деионизованной воды, 720 $см^3$ ацетонитрила, 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

7.3. Кондиционирование хроматографической колонки

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1,0 $см^3$/мин до установления стабильной базовой линии.

7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.4.1. Исходный раствор клокуинтоцет-мексила для градуировки (концентрация 1 мг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ вносят 0,1 000 г клокуинтоцет-мексила, добавляют 50—70 $см^3$ ацетонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

7.4.2. Раствор № 1 клокуинтоцет-мексила для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 см^3 исходного раствора клокуинтоцет-мексила с концентрацией 1 мг/см^3 (п. 7.4.1), разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

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

7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 клокуинтоцет-мексила для градуировки (концентрация 0,1—1,0 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0, 2,5, 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией клокуинтоцет-мексила 0,1, 0,25, 0,5 и 1,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 2-х недель.

7.5. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мкВ·сек) от концентрации клокуинтоцет-мексила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2—5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующего вещества.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х растворов для градуировки различной концентрации. Если значения площадей отличаются более чем на 7 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.5.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США)

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил-вода-ортофосфорная кислота (72 : 28 : 0,1, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 $см^3$/мин

Рабочая длина волны: 245 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 $мм^3$

Ориентировочное время выхода клокуинтоцет-мексила: 7,84—8,07 мин

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетонитрилом порциями 25—30 $см^3$, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 × 10 см, последовательно обрабатывают их 5 %-ым раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-х кратно 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 проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Воздух с объемным расходом 2—4 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации клокуинтоцет-мексила на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 1,25 $дм^3$ воздуха.Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С – 15 дней.

9. Условия проведения смыва

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытых и закрытых спецодеждой или другими СИЗ участ-

ков тела (лоб, лицо, шея, спина, грудь, предплечье, голень, кисти рук, включая межпальцевые промежутки).

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

Смыв проводят способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая 20 $см^3$ в стеклянную емкость с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают кожный покров сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в морозильной камере при температуре –18 °С – 30 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздушная среда

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 20 мин. Растворитель сливают, фильтр обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 20 $см^3$ еще дважды, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 5 $см^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

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 почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 2 $см^3$ подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуи-

ровочного графика определяют концентрацию клокуинтоцет-мексила в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/см^3, разбавляют подвижной фазой (не более чем в 50 раз).

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостых (контрольных) проб – экстрактов неэкспонированного фильтра и салфетки.

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздушная среда

Массовую концентрацию клокуинтоцет-мексила в пробе воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/Vt, \text{ где}$$

C – концентрация клокуинтоцет-мексила 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.

$$V_t = 0{,}386 \cdot P \cdot ut/(273+T), \text{ где}$$

T – температура воздуха при отборе пробы (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.

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

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

$$d = d_{отн} \cdot \overline{X}/100, \text{ мг/м}^3, \text{ где}$$

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

$d_{отн}$ –норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 12 %).

11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию клокуинтоцет-мексила в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация клокуинтоцет-мексила 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 клокуинтоцет-мексила 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.

$$\Delta \approx \frac{\delta \cdot \overline{X}}{100}, \text{ мг/м3 (мкг/смыв)}$$

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 клокуинтоцет-мексила в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м^3; смыва – менее 0,2 мкг/смыв»*.

* – 0,1 мг/м^3; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 5 дм^3 воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, 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

Т. В. Юдина, Н. Е Федорова., В. Н. Волкова (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»), Г. Е. Иванов (Роспотребнадзор).

gost.e-ecolog.ru