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
10 октября 2007 г.
Дата введения: 28 декабря 2007 г.

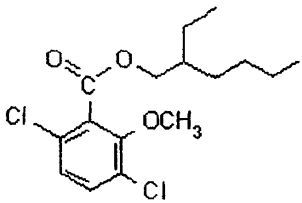
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций 2-этилгексилового эфира дикамбы в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2289—07

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации 2-этилгексилового эфира дикамбы в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0,2—2,0 мг/м^3; 0,1—1,0 мкг/смыв, соответственно.

2-Этилгексиловый эфир 3,6-дихлор-2-метоксибензойной кислоты (IUPAC)



$C_{16}H_{22}Cl_2O_3$ Мол. масса 333,3

Тягучая жидкость от желтого до темно-коричневого цвета со специфическим запахом. Плотность 1,06 (при 0 °С). Температура кипения > 300 °С, температура замерзания – минус 10 °С. Не растворим в воде (при 25 °С). Растворим в большинстве органических растворителях.

Подвержен быстрому гидролизу в водной среде.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс (самки), мышей (самки) – > 10 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для кроликов – > 2 000 мг/кг.

Область применения

2-Этилгексиловый эфир дикамбы рекомендуется в качестве гербицида против однолетних, в том числе устойчивых к 2.4-Д и МЦПА, и некоторых многолетних двудольных сорняков на пшенице яровой и озимой, ячмене, ржи, овсе, просе, сорго.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 2 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 2-этилгексилового эфира дикамбы выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ЭЗД).

Концентрирование 2-этилгексилового эфира дикамбы из воздушной среды осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, экстракцию с фильтров проводят смесью ацетон–гексан (9 : 1, по объему).

Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,02 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 83,96 %, с поверхности кожи – 78,37 %.

Определению не мешает 2-этилгексиловый эфир 2,4-Д.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану $5 \cdot 10^{-14}$ г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	Номер Госреестра 14516—95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328

Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство 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 1 °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, 10 см^3	ГОСТ 29227
Цилиндры мерные с пришлифованной пробкой вместимостью 50 см^3	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

2-этилгексиловый эфир дикамбы, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 97,4 % (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7734—99
Азот осч, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
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	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336
Колбы грушевидные на шлифе, вместимостью 150 см^3	ГОСТ 9737
Насос водоструйный	ГОСТ 25336

Ломтерезка механическая бытовая	
Пенополиуретан ППУ ПЕНОР-301	ТУ 2254-018-329-57768—2002
Пинцет	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель B-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтрадержатель	
Хроматографическая колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 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 органических растворителей (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка органических растворителей

7.1.1. 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.

7.1.2. Очистка гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться в желтый цвет, водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

7.2.1. Исходный раствор 2-этилгексилового эфира дикамбы для градуировки (концентрация 200 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,02 г 2-этилгексилового эфира дикамбы, растворяют в 50—60 см^3 гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают.

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

7.2.2. Раствор 1 2-этилгексилового эфира дикамбы для градуировки (концентрация 20 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3

помещают 10 см^3 исходного раствора 2-этилгексилового эфира дикамбы с концентрацией 200 мкг/см^3 (п. 7.2.1), разбавляют гексаном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

7.2.3. Рабочие растворы № 2—5 2-этилгексилового эфира дикамбы для градуировки и внесения (концентрация 0,02—0,2 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 20 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией 2-этилгексилового эфира дикамбы 0,02, 0,04, 0,1 и 0,2 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10-ти дней.

Эти растворы 2-этилгексилового эфира дикамбы используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества с кожных покровов методом «внесено-найдено».

7.2.4. Рабочие растворы № 6—8 2-этилгексилового эфира дикамбы для внесения (концентрация 10,0—2,0 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1,0; 2,0 и 5,0 см^3 исходного раствора 2-этилгексилового эфира дикамбы с концентрацией 200 мкг/см^3 (п. 7.2.1), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией 2-этилгексилового эфира дикамбы 2,0, 4,0 и 10,0 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение 10-ти дней.

Эти растворы 2-этилгексилового эфира дикамбы, а также градуировочный раствор № 1 (п. 7.2.2) используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества из проб воздуха методом «внесено-найдено».

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · с) от концентрации 2-этилгексилового эфира дикамбы в растворе (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 электронозахватным детектором

Колонка капиллярная DB-5, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 320 °С

испарителя: 260 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 230 °С, выдержка 0,5 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в мин до температуры 240 °С, выдержка 9 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в мин до температуры 240 °С, выдержка 3,5 мин.

Скорость газа 1 (азот): 32,648 см/с, давление 135 кПа, поток 1,000 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 5 ; сброс 5,0 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода 2-этилгексилового эфира дикамбы: 4 мин 15 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,02—0,2 нг

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из блока пенополиуретана с помощью механической ломтерезки вырезают фильтр толщиной 2—2,5 мм, диаметром 48—50 мм, соответствующим внутреннему диаметру фильтродержателя. Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из пенополиуретана и бумаги последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетоном 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.

7.5. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 × 10 см, затем их последовательно обрабатывают 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—5 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему – последовательно соединенные бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации 2-этилгексилового эфира дикамбы на уровне 0,1 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 5 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре ниже –15 °С – 30 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 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 ниже – 15 °С – 30 дней.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздух рабочей зоны

Экспонированные фильтры («синяя лента + «пенополиуретан») переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 20 $см^3$ смеси гексан–ацетон (9 : 1, по объему), помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями смеси гексан-ацетон объемом 15 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в мерный цилиндр объемом 50 $см^3$, доводят смесью гексан-ацетон до метки, перемешивают и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

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 5 $см^3$ гексана 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 2-этилгексилового эфира дикамбы в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,2 $мкг/см^3$, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

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

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

Массовую концентрацию 2-этилгексилового эфира дикамбы в пробе воздуха (X), $мг/м^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация 2-этилгексилового эфира дикамбы 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.

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

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 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), 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 7 %).

11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию 2-этилгексилового эфира дикамбы в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация 2-этилгексилового эфира дикамбы 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.

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

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 2-этилгексилового эфира дикамбы в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,2 мг/м^3; смыва – менее 0,1 мкг/смыв»**

** — 0,2 мг/м^3; 0,1 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

Т. В. Юдина, Н. Е. Федорова, Л. В. Горячева (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»).

gost.e-ecolog.ru