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

Содержание

Измерение концентраций пинолена (терпенового полимера) в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами: МУК 4.1.2282—07 4

Измерение концентраций этабоксама в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2288—07 15

Измерение концентраций 2-этилгексилового эфира дикамбы в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии: МУК 4.1.2289—07 26

Измерение концентраций клокуинтоцет-мексила (клоквинтосет-мексила) в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2338—08 38

Измерение концентраций фосфата эфира в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии: МУК 4.1.2348—08 48

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

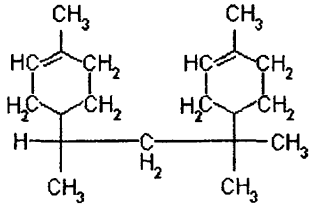
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций пинолена (терпенового полимера) в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов хроматографическими методами

Методические указания МУК 4.1.2282—07

Настоящие методические указания устанавливают методы газожидкостной (ГЖХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) для измерения массовой концентрации пинолена (терпенового полимера $C_{20}H_{34}$) в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 10—100 мг/м^3; 2—10 мкг/смыв, соответственно.

Пинолен – терпеновый полимер $C_{20}H_{34}$



$C_{20}H_{34}$ Мол. масса 274,5

Вязкая жидкость желтого цвета со слабым запахом терпеновых соединений. Пинолен – многокомпонентная смесь димеров терпеновых соединений, которые имеют широкий интервал температур кипения (свыше 200 °С). Хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Давление паров при 20 °С – 0,0212 Па.

Агрегатное состояние в воздухе рабочей зоны – аэрозоль и пары.

Пинолен используют в качестве предуборочного препарата, который минимизирует растрескивание стручков и потери рапса, подсолнуха, сои, гороха, горчицы, льна и прочих культур, а также как добавка к пестицидам, продлевая срок эффективности пестицида и защищая его от смыва дождями и орошением. Пинолен не смывает и не повреждает восковой покров растения, тем самым устраняет риск заболевания растений.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 20 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 пинолена в воздухе рабочей зоны выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Концентрирование пинолена из воздуха рабочей зоны осуществляют на поглотительный прибор Рыхтера, заполненный этиловым спиртом.

Предел обнаружения в анализируемом объеме – 100 нг.

Измерение концентраций пинолена в пробе смывов с кожных покровов проводят методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), основанным на разделении вещества в тонком слое силикагеля и обнаружении зон локализации пинолена при обработке парами йода.

Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Предел обнаружения в пробе – 2 мкг.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «ЦВЕТ-560-02», снабженный пламенно-ионизационным детектором, с пределом обнаружения по н-C_9 - 1,8 · 10^{-12} г/см^3	Номер Госреестра 14516—95
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные вместимостью 50 и 100 см^3	ГОСТ 1770
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм^3	ГОСТ 8043—75
Пипетки градуированные 2-го класса точности, вместимостью 5,0 и 10 см^3	ГОСТ 29227

Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	Номер Госреестра 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 25 и 50 $см^3$	

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Пинолен, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества («Miller», США)	ГСО 7734—99
Вода дистиллированная	ГОСТ 6790
Йод технический	ГОСТ 545—76Е
Октан	ТУ 6-09-3748—75
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—77
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

Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронки конусные диаметром 40—45 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Камера хроматографическая	ГОСТ 25336
Колбы круглодонная на шлифе вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Колбы плоскодонная на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 9737
Пинцет	
Пластинки «Силуфол» размером 15×15 см (без люминофора) (Хемапол)	
Поглотительный прибор Рыхтера	ТУ 25-11-1136—75
Пульверизатор	ГОСТ 25336
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стеклянная, длиной 2 м, диаметром 3 мм	

Хроматон N-AW-DMCS
(0,16—0,20 мм) с 5 % SE-30
Эксикатор ГОСТ 25336

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 специалиста 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 гексана (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка поглотительных приборов и салфеток для отбора проб, отбор проб.

7.1. Очистка гексана

Растворитель последовательно промывают порциями концентрированной серной кислоты, до тех пор, пока она не перестанет окрашиваться

в желтый цвет, затем водой до нейтральной реакции промывных вод, перегоняют над поташом.

7.2. Приготовление исходного раствора пинолена для градуировки

Исходный раствор пинолена для градуировки (концентрация 2 000 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,2 г пинолена, 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.

7.3 Кондиционирование хроматографической колонки

Готовую насадку (Хроматон N-AW-DMCS с 5 % SE-30) засыпают в хроматографическую колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 250 °С в течение 8 ч.

7.4. Метод ГЖХ

7.4.1. Приготовление градуировочных растворов

Рабочие растворы № 1—4 для градуировки (концентрация 100—1 000 мкг/см^3). В 4 мерных колбах вместимостью 100 см^3 помещают по 5,0; 12,5; 25,0 и 50,0 см^3 исходного раствора с концентрацией 2000 мкг/см^3 (п. 7.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 1—4 с концентрацией пинолена 100, 250, 500 и 1 000 мкг/см^3, соответственно.

Растворы готовят перед проведением градуировки.

7.4.2. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую линейную (с угловым коэффициентом) зависимость высоты пика (мм) от концентрации пинолена в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4 растворам для градуировки.

Поскольку пинолен является многокомпонентной смесью димеров терпеновых соединений, с широким интервалом температур кипения, хроматограмма вещества в выбранных условиях представляет группу неразделенных пиков с четко оформленным максимумом.

Количественные расчеты проводят по высоте максимального сигнала.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.4.3. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают высоты максимального пика действующего вещества. Градуиро-

вочный график проверяют перед выполнением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более чем на 8 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4.3. Условия хроматографирования

Измерение выполняют при следующих режимных параметрах:

Газовый хроматограф «ЦВЕТ-560-02», снабженный пламенно-ионизационным детектором

Колонка стеклянная, диной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хроматоном N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм) с 5 % SE-30

Температура переходной камеры 260 °С

испарителя 250 °С

термостата колонки 190 °С.

Скорость газа-носителя (азот) – 35 $см^3$/мин

Скорость водорода – 30 $см^3$/мин

Скорость воздуха – 285 $см^3$/мин

Хроматографируемый объем 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода максимального пика пинолена – 3 мин 23 ± 2 с

Скорость диаграммной ленты – 240 мм/ч

Шкала усилителя – $256 \cdot 10^{10}$ Ом

Линейный диапазон детектирования – 50—1 000 нг

7.5. Метод ТСХ

7.5.1.Приготовление проявляющего реактива

Проявляющим реактивом служат пары йода. На дно эксикатора помещают бюкс, содержащий 5 г технического йода, закрывают крышкой. Через 30 мин камера готова.

7.5.2. Приготовление подвижной фазы для ТСХ

Для определения пинолена в смывах с кожных покровов подвижной фазой служит октан. Растворитель наливают в хроматографическую камеру слоем не более 1 см за 30 мин до начала хроматографирования.

7.5.3. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения

Раствор № 5 пинолена для градуировки (концентрация 100 мкг/$см^3$). В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ исходного раствора пинолена с концентрацией 2 000 мкг/$см^3$, растворяют в 50—60 $см^3$ гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор № 5 хранят в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

Рабочие растворы № 6—10 пинолена для градуировки (концентрация 4—20 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 4; 8; 12; 16 и 20 см^3 градуировочного раствора пинолена № 5 с концентрацией 100 мкг/см^3, растворяют в 50—60 см^3 гексана, доводят гексаном до метки, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы № 6—10 с концентрациями 4,0, 8,0, 12,0, 16,0 и 20,0 мкг/см^3.

Растворы готовят перед проведением градуировки.

Эти растворы также используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найдено».

7.6. Подготовка поглотительных приборов для отбора проб воздуха

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

7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10 х 10 см, затем их последовательно обрабатывают 5 %-ным 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 аспирируют с объемным расходом 2 дм^3/мин через поглотительный прибор Рыхтера, заполненный 10 см^3 этилового спирта.

Для измерения концентрации пинолена на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 10 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

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, налитого в количестве 20 $см^3$ в стеклянную емкостью с металлической крышкой. Тканевой салфеткой, смоченной растворителем, с помощью пинцета (индивидуально) обмывают кожный покров сверху вниз. Операцию повторяют дважды.

Возможный срок хранения отобранных проб смывов, помещенных в герметично закрытые емкости, в холодильнике при температуре 4—6 °С в течение месяца.

10. Выполнение измерений

10.1. Воздуха рабочей зоны (метод ГЖХ)

Содержимое поглотительных приборов переносят в круглодонную колбу на 50 $см^3$, поглотитель дополнительно обмывают еще 2—3 $см^3$ этилового спирта, который также переносят в колбу, растворитель упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 $см^3$ гексана и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.3.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают высоту пика вещества, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию пинолена в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1 000 мкг/$см^3$, разбавляют гексаном (не более чем в 50 раз).

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостых (контрольных) проб воздуха рабочей зоны.

10.2. Смывы с кожных покровов (метод ТСХ)

Пробу смыва сливают (через воронку) в колбу для упаривания на 100 $см^3$, 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 0,5 $см^3$ этанола.

Полученную пробу наносят на хроматографическую пластину «Силуфол». Рядом наносят по 0,5 $см^3$ градуировочных растворов пинолена 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 мкл/$см^3$. Пластинку помещают в камеру для хроматографирования, содержащую октан.

После развития хроматограммы (подъем фронта на 10—12 см) пластинку вынимают из камеры, оставляют под тягой до испарения растворителей, помещают в камеру с парами йода, выдерживают 5 мин, вынимают из камеры и обрабатывают из пульверизатора дистиллированной водой. Пинолен проявляется в виде двух основных темно-фиолетовых пятен на лиловом фоне. $Rf_1 = 0,58$ (нижнее пятно); $Rf_2 = 0,67$ (верхнее пятно).

Содержание пинолена определяют визуально (по основным пятнам) сравнением площади и интенсивности пятен анализируемого раствора и стандартов или рассчитывая площадь пятен с использованием миллиметровой бумаги.

Допустимо построение градуировочной характеристики зависимости площади пятна (в мм^2) от концентрации пинолена в анализируемом растворе (в мкг/см^3).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

Массовую концентрацию пинолена в пробе воздуха (X), мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация пинолена в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с высотой 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 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.

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 10 %).

11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию пинолена в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/K, \text{ где}$$

C – концентрация пинолена в градуировочном растворе, площадь и интенсивность пятна которого соответствует анализируемому, мкг/см^3;

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

$K = 2$ – коэффициент, учитывающий объем раствора наносимый на пластинку.

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 пинолена в пробе воздуха рабочей зоны – менее 10 мг/м^3; смыва – менее 2 мкг/смыв»**

** - 10 мг/м^3; 2 мкг/смыв - пределы обнаружения при отборе 10 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, С. И. Волчек, Л. В. Горячева (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»), Г. Е. Иванов (Роспотребнадзор).

gost.e-ecolog.ru