Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций химических веществ в воздухе рабочей зоны, смывах и атмосферном воздухе

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2290—07, МУК 4.1.2295—07
МУК 4.1.2296—07, МУК 4.1.2298—07
МУК 4.1.2346—08

Издание официальное

Москва • 2009

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, смывах и атмосферном воздухе

Сборник методических указаний
МУК 4.1.2290—07, МУК 4.1.2295—07
МУК 4.1.2296—07, МУК 4.1.2298—07
МУК 4.1.2346—08

ББК 51.21
И37

И37 **Измерение** концентраций химических веществ в воздухе рабочей зоны, смывах и атмосферном воздухе: Сборник методических указаний.—М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.—60 с.

ISBN 5—7508—0768—1

1. Сборник подготовлен Федеральным научным центром гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана (академик РАМН, проф. В. Н. Ракитский, проф. Т. В. Юдина); при участии специалистов Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека. Разработчики методов указаны в каждом из них.

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по государственному санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека.

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

4. Введены впервые.

ББК 51.21

Технический редактор Н. А. Волкова

Подписано в печать 05.03 09

Формат 60x88/16 Печ. л. 3,75

Тираж 200 экз. Заказ 17

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

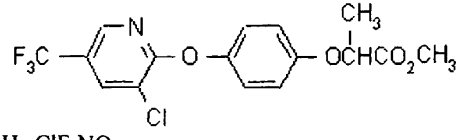
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций галаксифоп-Р-метила в воздухе рабочей зоны, смывах с кожных покровов операторов и атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2296—07

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации галаксифоп-Р-метила в воздухе рабочей зоны, смывах с кожных покровов операторов и атмосферном воздухе в диапазонах соответственно 0,05—1,0 мг/м^3; 0,05—1,0 мкг/смыв; 0,00008—0,00016 мг/м^3.

Метиловый эфир П-2-[4-(3-хлор-5-трифторметилпиридил – 2-окси)феноксиl пропионовой кислоты (IUPAC)



$C_{16}H_{13}ClF_3NO_4$ Мол. масса 375,7

Химически чистый метиловый эфир представляет собой прозрачную коричневую жидкость без запаха. Плотность 1,372 (при 20 °С). Температура кипения > – 280 °С. Давление паров при 25 °С: 0,328 мПа. Коэффициент распределение н-октанол/вода K_{ow}logP = 4,00. Раствори-

мость в воде – 9,08 мг/дм^3 (при 25 °С). Растворимость в ацетоне, циклогесане, дихлорметане, этаноле, метаноле, толуоле, ксилоле > 1 кг/л.

Гидролиз в воде: DT_{50} – 100 дней (pH 5), 48 дней (pH 7), 52 ч (pH 9) (при 25 °С). Подвержен быстрому гидролизу в почве DT_{50} < 24 ч.

Краткая токсикологическая характеристика

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс – 300 мг/кг (самцы), 623 мг/кг (самки); острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс – > 2 000 мг/кг.

Область применения

Галаксифоп-Р-метил рекомендуется в качестве послевсходового гербицида для борьбы с однолетними и многолетними злаковыми сорными растениями на сахарной и кормовой свекле, подсолнечнике.

ПДК в воздухе рабочей зоны – 1,0 мг/м^3; ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,0001 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 галаксифоп-Р-метила выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с электронозахватным детектором (ЭЗД).

Концентрирование галаксифоп-Р-метила из воздушной среды осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, экстракцию с фильтров проводят этиловым спиртом.

Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,005 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 94,65 %, с поверхности кожи – 82,08 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электронозахватным детектором с	Номер Госреестра 14516—95

пределом детектирования по линдану 5×10^{-14} г/с, предназначенный для работы с капиллярной колонкой	
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

Галаксифоп-Р-метил, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,8 % (DowAgroScience)	
Азот осч, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
н-Гексан, хч	ТУ 6-09-4521—7
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 В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
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 галаксифоп-Р-метила для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,01 г галаксифоп-Р-метила, 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 галаксифоп-Р-метила для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора галаксифоп-Р-метила с концентрацией 100 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—6 галаксифоп-Р-метила для градуировки и внесения (концентрация 0,005—0,1 мкг/см^3). В 5 мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 0,5, 1,0, 2,5; 5,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см^3 (п. 7.2.2), доводят до метки гексаном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—6 с концентрацией галаксифоп-Р-метила 0,005, 0,01, 0,025, 0,05 и 0,1 мкг/см^3, соответственно.

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

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ · сек) от концентрации галаксифоп-Р-метила в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-ти 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 – 200 °С, выдержка 0,5 мин, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в мин до температуры 230 °С, выдержка 5 мин, нагрев колонки до температуры 250 °С, выдержка 2,5 мин.

Скорость газа 1 (азот): 31,688 см/с, давление 125 кПа, поток 0,996 $см^3$/мин.

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

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода галаксифоп-Р-метила: 6 мин 24 с.

Линейный диапазон детектирования: 0,005—0,1 нг

7.4. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Из блока пенополиуретана 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

8.1. Воздух рабочей зоны

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 1—2 $дм^3$/мин аспирируют через пробоотборную систему – последовательно соединен-

ные бумажный фильтр «синяя лента» и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации галаксифоп-Р-метила на уровне 0,5 ПДК для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 0,5 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре ниже –15 °С – 30 дней.

8.2. Атмосферный воздух

Отбор проб проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 17.2.4.02—81 «ОПА. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ в воздухе населенных мест». 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 на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха необходимо отобрать 62,5 дм^3 воздуха. Срок хранения отобранных проб аналогичен (п. 8.1).

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 этанола, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают,

фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 15 см^3, выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

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

10.2. Атмосферный воздух

Экспонированные фильтры «синяя лента» + «пенополиуретан» переносят в химический стакан вместимостью 150 см^3, заливают 20 см^3 этанола, помещают на встряхиватель на 10 мин. Растворитель сливают, фильтры еще дважды обрабатывают новыми порциями этанола объемом 15 см^3, выдерживая на встряхивателе по 5 мин.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 см^3 гексана и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1.

10.3. 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 10 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 галаксифоп-Р-метила в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,1 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. Воздушная среда

Массовую концентрацию галаксифоп-Р-метила в пробе воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C – концентрация галаксифоп-Р-метила 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 (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С) при исследовании воздуха рабочей зоны или нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 0 °С) при исследовании атмосферного воздуха, 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 и 0,357 для атмосферного воздуха.

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 5 %).

11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию галаксифоп-Р-метила в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

C – концентрация галаксифоп-Р-метила 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 галаксифоп-Р-метила в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,05 мг/м^3; атмосферного воздуха – менее 0,00008 мг/м^3; смыва – менее 0,05 мкг/смыв»**

** – 0,05 мг/м^3; 0,00008 мг/м^3; 0,05 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 5 дм^3 воздуха рабочей зоны; 62,5 дм^3 атмосферного воздуха, 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