Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций диметахлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2375—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 диметахлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2375-08

ББК 51.21
И 37

И 37 **Измерение** концентраций диметахлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 16 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Горячева Л.В.).

2. Рекомендованы к утверждению комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 16 июня 2008 г.

4. Введены в действие с 5 сентября 2008 г.

5. Введены впервые.

ББК 51.21

Формат 60x88/16 Печ. л. 1,0.

Тираж 200 экз.

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

Тиражировано 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

«__16____» ____июня 2008 г.

Дата введения: 5 сентября 2008 г.

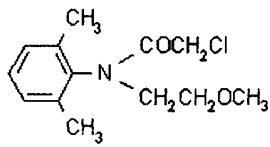
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций диметахлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1.2375-08

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации диметахлора в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов в диапазонах 0.1 – 1.0 мг/м^3; 0.5 – 5.0 мкг/смыв, соответственно.

2-хлор-N-(2-метоксиэтил)ацет-2',6'-ксилидид (IUPAC)



$C_{13}H_{18}ClNO_2$

Мол. масса 255.8

Твердый (кристаллический) порошок без цвета и запаха. Давление паров - 1,5 мПа (при 25 °С). Плотность 1.23 (при 22°С). Температура кипения ~ 320 °С. Растворимость в воде – 2,3 г/дм^3

(pH 4-10, при 25 °С). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 25 °С): октанол-440, ацетон>500, толуол>500, гексан-42, этилацетат>500, метанол>500, дихлорметан>500. Гидролитически стабилен при pH 5, 7 и 9 (DT50 > 200 дней).

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - > 2000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - > 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс - > 4,45 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения:

Диметахлор - высокоэффективный почвенный гербицид, применяемый для подавления широкого спектра однолетних злаковых и двудольных сорняков на масличном рапсе.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,7 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 диметахлора выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором электронного захвата ионов (ЭЗД).

Концентрирование диметахлора из воздушной среды осуществляют на последовательно соединенные фильтр «синяя лента» и стеклянную трубку, заполненную силикагелем, экстракцию с фильтров проводят ацетоном, силикагеля - смесью ацетон-диэтиловый эфир (8:2, по объему).

Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,25 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 92,40 %, с поверхности кожи – 84,94 %.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный электоронозахватным детектором с пределом детектирования по линдану 5 х 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 2-100-2, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 $см^3$	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Реактивы

Диметахлор, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,4% (фирма «Сингента»)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Натрий углекислый, хч	ГОСТ 83
Силикагель марки КСК крупнопористый (0,25-0,5 мм)	
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300
Эфир диэтиловый (для наркоза)	Фармакопея СССР

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	
Баня ультразвуковая	
Бязь хлопчатобумажная белая	
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Вата хлопковая, гигроскопичная	
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
Набор лабораторных сит	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пинцет	
Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50	
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные емкости вместимостью 100 $см^3$ с герметичной металлической крышкой	
Стеклянные палочки	
Термостат	
Трубка стеклянная, U-образная (высота 70-80 мм, внутренний диаметр 4-5 мм)	
Установка для перегонки растворителей	
Фильтродержатель	
Хроматографическая колонка капиллярная НР-50, 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 ацетона (при необходимости), приготовление градуировочных растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка стеклянных трубок, заполненных силикагелем, фильтров 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 диметахлора для градуировки (концентрация 250 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,025 г диметахлора, 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 № 1 диметахлора для градуировки (концентрация 25 мкг/см^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^3 исходного раствора диметахлора с концентрацией 250 мкг/см^3 (п. 7.2.1.), разбавляют ацетоном до метки.

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

7.2.3. Рабочие растворы № 2 – 5 диметахлора для градуировки и внесения (концентрация 0.25 – 2.5 мкг/см^3)

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0; 2.0; 4.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора № 1 с концентрацией 25 мкг/см^3 (п. 7.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией диметахлора 0.25, 0.5, 1.0 и 2.5 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6 °С в течение 14-ти дней.

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ·сек) от концентрации диметахлора 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 11 % 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.

7.3.1.1. Колонка капиллярная HP-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщина пленки сорбента 0,25 мкм

Температура детектора: 320°С

испарителя: 300°С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 210°С, выдержка 8 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 260 °С, выдержка 5 мин.

Скорость газа 1 (азот): 30.0 см/сек, давление 132,7 кПа, поток 1.41 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 3.5 ; сброс 5.0 $см^3$/мин

Ориентировочное время выхода диметахлора: 6 мин 28 с.

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

Температура детектора: 310°С

испарителя: 280°С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 90°С, выдержка 1 мин, нагрев колонки со скоростью 20 градусов в минуту до температуры 290 °С, выдержка 3 мин.

Скорость газа 1 (азот): 27.8 см/сек, давление 91,0 кПа, поток 1.0 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 5 ; сброс 5.0 $см^3$/мин

Ориентировочное время выхода диметахлора: 10 мин 6 с.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$.

Линейный диапазон детектирования: 0.25 – 2.5 нг.

7.4. Подготовка силикагеля для отбора проб воздуха

Силикагель (фракция 0,25-0,5 мм, выделенная с применением набора лабораторных сит) промывают трижды смесью ацетон-диэтиловый эфир в объемном соотношении 1:1 (выдерживая на ультразвуковой бане по 4-5 мин), сушат в термостате при температуре 180-200 °С в течение 4-6 ч, далее проводят испытания силикагеля по п.п. 10.1 и 7.3.1., если обнаруживаются примеси мешающие определению действующего вещества, сорбент подвергают дополнительной очистке.

С этой целью, силикагель кипятят 3-4 часа с разбавленной азотной кислотой (1:3), промывают силикагель сначала горячей, затем холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (контроль по индикаторной бумаге) и до отсутствия в промывных водах следов хлоридов (проба с нитратом серебра, отсутствие мути). Силикагель выдерживают в сушильном шкафу 10-12 ч при 180-200 °С.

7.5. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха

Диаметр бумажного фильтра “синяя лента” должен соотвстствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры 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.

7.6. Подготовка пробоотборной системы

Силикагель рассеивают на ситах, выделяя фракцию 0,25-0,5 мм, заполняют им стеклянные U-образные трубки (помещая ~1,5 $см^3$ сорбента в каждую трубку), которые с обоих концов уплотняют гигроскопической ватой. Последовательно соединяют

заполненную стеклянную трубку и фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель. Систему герметизируют заглушками.

7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва

Вырезают салфетки (лоскуты) из белой бязи размером 10х10 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.

Для оценки квалификации растворителей применительно к задачам подготовки фильтров, силикагеля и салфеток проводят контроль чистоты по процедуре пробоподготовки и измерения, изложенных в п.п.10.1, 10.2 и 7.3.1.

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 1-2 $дм^3$/мин аспирируют через последователь соединенные фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель, и U-образную стеклянную трубку, заполненную силикагелем.

Для измерения концентрации диметахлора на уровне 0,15 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 емкостью 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

Экспонированный фильтр «синяя лента» переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ ацетона, помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Силикагель из экспонированной стеклянной трубки переносят в химический стакан вместимостью 150 $см^3$, заливают 10 $см^3$ смесью ацетон-этиловый эфир (8:2, по объему), помещают на встряхиватель на 10 минут. Растворитель сливают, силикагель дважды обрабатывают новыми порциями этой же смеси объемом 10 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединеннын экстракты переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном испарителе при темпе-

ратуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Сухой остаток растворяют в 2 $см^3$ ацетона 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 2 $см^3$ 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 диметахлора в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,25 $мкг/см^3$, разбавляют ацетоном (не более чем в 50 раз).

11. Обработка результатов анализа

11.1. Воздух рабочей зоны

Концентрацию диметахлора в пробе воздуха (X), $мг/м^3$, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W/V_t, \text{ где}$$

С - концентрация диметахлора 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.

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

Т - температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), град.С,

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

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

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

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

$d_{отн.}$ -норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10 %).

11.2. Смывы с кожных покровов

Концентрацию диметахлора в пробе смыва X, мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

С - концентрация диметахлора 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 диметахлора в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 $мг/м^3$; смыва – менее 0,5 мкг/смыв"**

** - 0,1 $мг/м^3$; 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».

gost.e-ecolog.ru