УТВЕРЖДАЮ
Главный государственный санитарный врач Российской Федерации,
Первый заместитель Министра здравоохранения Российской Федерации

Г. Г. Онищенко
16 мая 2003 г.
Дата введения: с момента утверждения

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение массовых концентраций диметилдитиокарбамата натрия (карбамат МН) в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной *жидкостной хроматографии*

Методические указания МУК 4.1.1344—03

1. Область применения

Настоящие методические указания устанавливают количественный хроматографический анализ воздуха рабочей зоны на содержание диметилдитиокарбамата натрия в диапазоне концентраций от 0,25 до 5,00 мг/м^3.

2. Характеристика вещества

2.1. Структурная формула $(CH_3)_2N-C(=S)-S-Na$

2.2. Молекулярная масса 143,21.

2.3. Эмпирическая формула $C_3H_6NNaS_2$.

2.4. Регистрационный номер CAS 128-04-1.

2.5. Физико-химические свойства.

Диметилдитиокарбамат натрия (ДМДТ, карбамат МН, дибам, метилнамат) – кристаллическое вещество белого цвета, $T_{пл}$ = 120—122 °С с разложением. Растворим в воде, этиловом спирте. Плохо растворяется в эфире, бензоле, гексане. Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль.

2.6. Токсикологическая характеристика.

Оказывает слабое раздражающее действие на слизистые оболочки глаз, обладает слабой способностью к кумуляции.

gost.e-ecolog.ru

Предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м^3. Класс опасности – второй.

3. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений ДМДТ с погрешностью не более ± 15 % при доверительной вероятности 0,95.

4. Метод измерений

Измерения массовой концентрации ДМДТ выполняются методом жидкостной хроматографии с применением УФ-детектора.

Отбор проб проводится с концентрированием на фильтр.

Нижний предел измерения ДМДТ в хроматографируемом объеме раствора 0,25 мкг.

Нижний предел измерения концентраций ДМДТ в воздухе 0,25 мг/м^3 при отборе 200 дм^3 воздуха.

Определению не мешают тиокарбаминовая кислота, диметиламин.

5. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы и растворы

5.1. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы

Хроматограф жидкостный с УФ-детектором, фирмы Дюпон, модель 8800	
Хроматографическая колонка стальная 25,0 см × 4,6 мм	
Насадка для хроматографической колонки силасорб C_{18}, зернением 8 ммк	
Аспирационное устройство	ТУ 64-1-862—82
Фильтродержатель	ТУ 95.72.05—77
Фильтры типа АФА-ВП-10	ТУ 95-743—80
Весы аналитические ВЛР-200	ГОСТ 24104—88Е
Микрошприц, вместимостью 50 мм^3	ГОСТ 2.833-106-5Е
Посуда мерная лабораторная	ГОСТ 1770—74Е
Пипетки, вместимостью от 0,2 до 10,0 см^3	ГОСТ 29227—91
Дистиллятор	ТУ 61-8-721—79
Бюкс, вместимостью 50 см^3	ГОСТ 25336—82Е

5.2. Реактивы, растворы

ДМДТ, содержание основного вещества не менее 98,5 %	ТУ 6-14-540—83
Спирт этиловый, хч	ГОСТ 18300—87
Ацетонитрил, осч	ТУ 6.09-14-2167—84

Кислота уксусная	ГОСТ 61—75
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709—72

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками и квалификацией, не хуже приведенных в разделе 5.

6. Требования безопасности

6.1. При работе с реактивами соблюдают требования безопасности, установленные для работы с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005—88.

6.2. При выполнении измерений с использованием жидкостного хроматографа соблюдают правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019—79 и инструкцией по эксплуатации прибора.

7. Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются лица с высшим и средним специальным образованием, имеющие навыки работы на жидкостном хроматографе.

8. Условия измерений

8.1. Приготовление растворов и подготовку проб к анализу проводят в нормальных условиях при температуре воздуха (20 ± 5) °С, атмосферном давлении 84—106 кПа и влажности воздуха не более 80 %.

8.2. Измерения на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

9. Подготовка к выполнению измерения

9.1. Приготовление растворов

9.1.1. Стандартный раствор ДМДТ № 1 в растворе элюента концентрацией 1 000 мкг/см^3 готовится растворением 100 мг вещества в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Раствор устойчив в течение недели.

9.1.2. Рабочий раствор для градуировки № 2 концентрацией 100 мкг/см^3 готовится в мерной колбе, вместимостью 100 см^3. Доводят до метки элюентом 10 см^3 стандартного раствора № 1. Срок хранения – 2 дня.

9.1.3. Элюент готовят смешением этилового спирта, ацетонитрила и дистиллированной воды (3 : 3 : 4), добавляют 0,05 см^3 уксусной кислоты на 1 дм^3 смеси.

9.2. Подготовка прибора

Общую подготовку прибора осуществляют согласно инструкции по его эксплуатации.

9.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость величины хроматографического сигнала от концентрации анализируемого вещества в хроматографируемом объеме пробы, устанавливают по методу абсолютной калибровки с использованием серии градуировочных растворов, которые готовят разбавлением рабочего раствора № 2 согласно табл. 1.

Условия хроматографирования градуировочных смесей и анализируемых проб:

температура термостата колонки 20 °С;
скорость элюирования 0,8 $см^3$/мин;
режим изократический;
детектирование при длине волны 254 нм;
скорость движения диаграммной ленты 0,25 см/мин;
время удерживания ДМДТ 2′48″;
объем вводимой пробы 50 $мм^3$.

Таблица 1

Растворы для установления градуировочной характеристики ДМДТ

№ стандарта	Рабочий раствор № 2, $см^3$	Раствор элюента, $см^3$	Концентрация вещества, мкг/$см^3$	Содержание ДМДТ в хроматографируемом объеме пробы, мкг
1	0,5	9,5	5	0,25
2	1,0	9,0	10	0,5
3	3,0	7,0	30	1,5
4	5,0	5,0	50	2,5
5	7,0	3,0	70	3,5
6	8,0	2,0	80	4,0
7	10,0	0,0	100	5,0

С помощью микрошприца вводят 50 $мм^3$ каждого раствора в хроматограф. Хроматографируют в указанных выше условиях. На полученной хроматограмме измеряют площади пиков с помощью интегратора хроматографа (в условных единицах) при анализе семи растворов разных концентраций, проводя не менее пяти параллельных определе-

ний для каждого раствора, и строят градуировочную кривую зависимости площади пика от количества компонента в пробе (мкг).

Проверку градуировочного графика проводят при изменении условий анализа, но не реже 1 раза в месяц.

9.4. Отбор пробы воздуха

Воздух с объемным расходом 20 дм^3/мин аспирируют через фильтр. Для измерения ½ ПДК достаточно отобрать 200 дм^3 воздуха. Пробы хранят в течение 15 дней при комнатной температуре в плотно закрытых бюксах.

10. Выполнение измерения

Фильтр с отобранной пробой помещают в пробирку и приливают пипеткой 4 см^3 элюента. Периодически встряхивая, выдерживают раствор в течение 5 мин и сливают его в другую пробирку. Аналогичным образом проводят повторную экстракцию с фильтра и объединяют растворы, отжимая фильтр стеклянной палочкой. Степень десорбции с фильтра 97 %. Объем пробы доводят до 10 см^3 раствором элюента и проводят анализ аналогично анализу градуировочных растворов. Количественное определение содержания анализируемого вещества в растворе проводят по предварительно построенному градуировочному графику.

11. Вычисление результатов измерения

Концентрацию вещества (C, мг/м^3) в воздухе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{а \cdot в}{б \cdot V}, \text{ где}$$

$а$ – содержание анализируемого вещества в хроматографируемом объеме пробы, найденное по градуировочному графику, мкг;

$б$ – объем раствора пробы, взятый для анализа, см^3;

$в$ – общий объем раствора пробы, см^3;

V – объем воздуха, отобранного для анализа (дм^3), приведенного к стандартным условиям (см. прилож. 1).

12. Оформление результатов анализа

Результат количественного анализа представляют в виде:

$(C \pm \Delta)$ мг/м^3, $P = 0{,}95$, где

Δ – характеристика погрешности, значение $\Delta = 0{,}012 + 0{,}145C$.

13. Контроль погрешности методики

Таблица 2

Значения характеристики погрешности, норматива оперативного контроля точности и норматива оперативного контроля воспроизводимости

Диапазон определяемых концентраций ДМДТ, мг/м^3	Наименование метрологической характеристики		
	характеристика погрешности, Δ, мг/м^3 (P = 0,95)	норматив оперативного контроля точности, K, мг/м^3 (P = 0,90 m = 2)	норматив оперативного контроля воспроизводимости, D, мг/м^3 (P = 0,95 m = 2)
от 0,25 до 5,00	0,012 + 0,145C	0,013 + 0,18C_1	0,02 + 0,173C

Метрологические характеристики приведены в виде зависимости от значения массовой концентрации анализируемого компонента в пробе – C (среднеарифметическая результатов параллельных определений).

13.1. Оперативный контроль воспроизводимости

Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора пробы экстракт с фильтра делят на две равные части и анализируют в точном соответствии с прописью методики, максимально варьируя условия проведения анализа (партии реактивов, наборы мерной посуды и т. д.), и получают два результата C_1 и C_2 анализов, проведенных в одной или разных лабораториях. Результаты анализа не должны отличаться друг от друга на величину большую, чем норматив оперативного контроля воспроизводимости $|C_1 - C_2| \le D$, $D = 0{,}02 + 0{,}173C$, мг/м^3. При превышении расхождения между двумя результатами норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам и устраняют их.

13.2. Оперативный контроль точности

Оперативный контроль точности выполняют в одной серии с КХА рабочих проб. Образцами для контроля являются реальные пробы воздуха рабочей зоны. Объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения анализа по методике. После отбора пробы, экстракт с фильтра делят на две равные части и первую часть анализируют в точном соответствии с прописью методики, получая результат анализа исходной рабочей про-

бы C_1. Вторую часть разбавляют элюентом в два раза и снова повторяют процедуру анализа и получают результат анализа рабочей пробы, разбавленной в два раза C_2. Результаты получают по возможности в одинаковых условиях: одним аналитиком, с одной партией реактивов, с одним набором посуды и т. д.

Решение об удовлетворительной погрешности принимают при выполнении условия:

$$/2C_2 - C_1/ \le K, \text{ где}$$

K – норматив оперативного контроля точности, который при $P = 0{,}90$, двукратном разбавлении и равенстве характеристик погрешности при обеих концентрациях $\Delta_{x1} = \Delta_{x2} = \Delta$ рассчитывают по формуле

$$K = 0{,}013 + 0{,}18C_1$$

14. Нормы затрат времени на анализ

Для проведения серии параллельных анализов шести проб требуется 2 ч; последовательных анализов – 12 ч.

Методические указания разработаны Российским регистром потенциально опасных химических и биологических веществ (Первухина И. В.).

gost.e-ecolog.ru