

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

**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  
ИЗ7

ИЗ7 **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

Тираж 100 экз.

Печ. л. 3,75  
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

15 февраля 2007 г.

Дата введения: 10 апреля 2008 г.

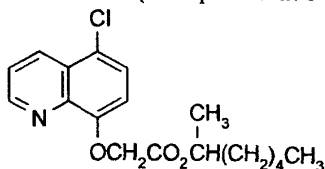
4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ.

**Измерение концентраций клокуинтоцет-мексила  
(клоквинтосет-мексила) в воздухе рабочей зоны и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэф-  
фективной жидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2338—08**

Настоящие методические указания устанавливают метод высокоэф-  
фективной жидкостной хроматографии для определения в воздухе рабочей  
зоны и смывах с кожных покровов операторов массовой концентрации кло-  
куинтоцетмексила (клоквинтосет-мексил, далее клокуинтоцет-мексил) в  
диапазонах соответственно 0,1—1,0 мг/м<sup>3</sup>, 0,2—2,0 мкг/смыв.

1-метилгексил(5-хлорхинолин-8-илокси) ацетат (IUPAC)



Мол. масса 335,8

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>3</sub>

Бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления  
69,4 °С. Давление паров при 25 °С – 5,31·10<sup>-3</sup> мПа. Плотность – 1,05 г/см<sup>3</sup>  
(20 °С). Растворимость в органических растворителях при 25 °С (в  
г/дм<sup>3</sup>): ацетон – 340; этанол – 190; толуол – 360; н-октанол – 11; н-гексан  
– 0,14. Растворимость в воде (25 °С) – 0,59 мг/дм<sup>3</sup>. Коэффициент распре-  
деления н-октанол/вода:  $K_{OW} \log P = 5,03$  (25 °С). Гидролитически стаби-

лен в кислой и нейтральной средах, подвержен гидролизу в щелочной среде, период полураспада в водном растворе при 20 °С и рН 7 составляет: 133,7 дня, рКа 3,5 – 4 (слабое основание).

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс и мышей – более 2 000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс – более 2 000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LC<sub>50</sub>) для крыс – более 935 мг/м<sup>3</sup> (4 ч).

*Область применения препарата*

Клокуинтоцет-мексил ускоряет процесс детоксикации некоторых гербицидов в хлебных злаках, повышает устойчивость к ним урожая. Используется в комбинации с этими гербицидами в качестве антидота.

Ориентировочный безопасный уровень воздействия (ОБУВ) клокуинтоцет-мексила в воздухе рабочей зоны – 0,8 мг/м<sup>3</sup>.

### 1. Погрешность измерений

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей ± 25 %, при доверительной вероятности 0,95.

### 2. Метод измерений

Измерения концентраций клокуинтоцет-мексила выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с ультрафиолетовым детектором.

Концентрирование клокуинтоцет-мексила из воздуха осуществляют на бумажный фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров проводят ацетоном. Смыв с кожных покровов проводят этиловым спиртом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 2 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 93,4 %, с поверхности кожи – 89,1 %.

### 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

#### 3.1. Средства измерений

Жидкостный хроматограф с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирмы Waters, США)	Номер в Государственном реестре средств измерений 15311-02
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797—75
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2 и 2-1 000-2	ГОСТ 1770

Меры массы	ГОСТ 7328
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227
Пробирки градуированные вместимостью 5 или 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПТЭК», г. Санкт-Петербург)	Номер в Государственном реестре средств измерений 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 10, 250, 500 и 1 000 см <sup>3</sup>	ГОСТ 1770

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

### 3.2. Реактивы

Клокуинтоцет-мексил, аналитический стандарт с содержанием основного вещества 99,5—99,7 % (фирмы «Кеминова» или «Сингента»)

Ацетон, чда	ГОСТ 2603
Ацетонитрил для хроматографии, хч	ТУ-6-09-4326—76
Вода бидистиллированная, деионизованная или перегнанная над КМnO <sub>4</sub>	ГОСТ 6709
Кислота ортофосфорная, хч, 85 %	ГОСТ 6552
Этиловый спирт (этанол) ректифицированный	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 АБУ-6с	ТУ 64-1-2851—78
Бумажные фильтры «синяя лента», обеззоленные	ТУ 6-09-2678—77
Бязь хлопчатобумажная белая	
Воронки конусные диаметром 30—37 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737
Мембранные фильтры капроновые, диаметром 47 мм	
Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Пробирки центрифужные	ГОСТ 25336

Ротационный вакуумный испаритель В-169  
фирмы Vuchi, Швейцария

Стаканы химические низкие с носиком,  
емкостью 150 см<sup>3</sup>

ГОСТ 25336

Стекловата

Стеклообразователи емкостью 100 см<sup>3</sup> с  
герметичной металлической крышкой

Стеклообразователи

Установка для перегонки растворителей

Набор для фильтрации растворителей  
через мембрану

Хроматографическая колонка стальная, длиной  
250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм,  
содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Шприц для ввода образцов для жидкостного  
хроматографа емкостью 50—100 мм<sup>3</sup>

Допускается применение хроматографических колонок и другого  
оборудования с аналогичными или лучшими техническими характери-  
стиками.

#### 4. Требования безопасности

4.1. При выполнении измерений необходимо соблюдать требования  
техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ  
12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустанов-  
ками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической  
документации на жидкостной хроматограф.

4.2. Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезо-  
пасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ  
12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать  
норм, установленных ГН 2.2.5.1313—03 «Предельно допустимые кон-  
центрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны». Организа-  
ция обучения работников безопасности труда – по ГОСТ 12.0.004.

#### 5. Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускают специалистов, имеющих ква-  
лификацию не ниже лаборанта-исследователя, с опытом работы на жид-  
костном хроматографе.

К проведению пробоподготовки допускают оператора с квалифи-  
кацией «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 ( $20 \pm 5$ ) °С и относительной влажности не более 80 %.

- выполнение измерений на жидкостном хроматографе проводят в условиях, рекомендованных технической документацией к прибору.

## **7. Подготовка к выполнению измерений**

Выполнению измерений предшествуют следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, приготовление растворов для градуировки и внесения, установление градуировочной характеристики, подготовка фильтров и салфеток для отбора проб, отбор проб.

### **7.1. Очистка органических растворителей**

#### *7.1.1. Ацетон*

Ацетон перегоняют над небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$  и прокаленным карбонатом калия или подвергают ректификационной перегонке на колонне с числом теоретических тарелок не менее 50.

#### *7.1.2. Ацетонитрил*

Ацетонитрил кипятят с обратным холодильником над пентоксидом фосфора не менее 1 ч, после чего перегоняют, непосредственно перед употреблением ацетонитрил повторно перегоняют над прокаленным карбонатом калия.

### **7.2. Подготовка подвижной фазы для ВЭЖХ**

В мерную колбу вместимостью 1 000  $\text{cm}^3$  помещают 280  $\text{cm}^3$  бидистиллированной или деионизованной воды, 720  $\text{cm}^3$  ацетонитрила, 1  $\text{cm}^3$  ортофосфорной кислоты, перемешивают, фильтруют и дегазируют.

### **7.3. Кондиционирование хроматографической колонки**

Промывают колонку подвижной фазой (приготовленной по п. 7.2) при скорости подачи растворителя 1,0  $\text{cm}^3/\text{мин}$  до установления стабильной базовой линии.

### **7.4. Приготовление градуировочных растворов и растворов внесения**

7.4.1. *Исходный раствор клокуинтоцет-мексила для градуировки (концентрация 1  $\text{мг}/\text{см}^3$ ).* В мерную колбу вместимостью 100  $\text{cm}^3$  вносят 0,1 000 г клокуинтоцет-мексила, добавляют 50—70  $\text{cm}^3$  ацетонитрила, перемешивают, доводят ацетонитрилом до метки, вновь перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение 3-х месяцев.



Растворы № 1—5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора для градуировки.

*7.4.2. Раствор № 1 клокуинтоцет-мексила для градуировки и внесения (концентрация 10 мкг/см<sup>3</sup>)*

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> исходного раствора клокуинтоцет-мексила с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.1), разбавляют ацетонитрилом до метки, перемешивают. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

Этот раствор используют для приготовления проб с внесением при оценке полноты извлечения действующего вещества методом «внесено-найден».

*7.4.3. Рабочие растворы № 2—5 клокуинтоцет-мексила для градуировки (концентрация 0,1—1,0 мкг/см<sup>3</sup>)*

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 1,0, 2,5, 5,0 и 10,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 1 с концентрацией 10 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.4.2), доводят до метки подвижной фазой, приготовленной по п. 7.2, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2—5 с концентрацией клокуинтоцет-мексила 0,1, 0,25, 0,5 и 1,0 мкг/см<sup>3</sup>, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 2-х недель.

**7.5. Установление градуировочной характеристики**

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мкВ·сек) от концентрации клокуинтоцет-мексила в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2—5.

В инжектор хроматографа вводят по 20 мм<sup>3</sup> каждого градуировочного раствора и анализируют в условиях хроматографирования по п. 7.5.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площади пиков действующего вещества.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х растворов для градуировки различной концентрации. Если значения площадей отличаются более чем на 7 % от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

*7.5.1. Условия хроматографирования*

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Жидкостной хроматограф «Breeze» с ультрафиолетовым детектором (фирма Waters, США)

Хроматографическая колонка стальная, длиной 250 мм, внутренним диаметром 4,6 мм, содержащая Symmetry® C18, зернением 5 мкм

Температура колонки: комнатная

Подвижная фаза: ацетонитрил-вода-ортофосфорная кислота (72 : 28 : 0,1, по объему)

Скорость потока элюента: 1,0 см<sup>3</sup>/мин

Рабочая длина волны: 245 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Объем вводимой пробы: 20 мм<sup>3</sup>

Ориентировочное время выхода клокуинтоцет-мексила: 7,84—8,07 мин

Линейный диапазон детектирования: 2—20 нг.

### **7.6. Подготовка фильтров для отбора проб воздуха**

Диаметр бумажного фильтра «синяя лента» должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры последовательно по 3 раза промывают на воронке Бюхнера этанолом, затем ацетонитрилом порциями 25—30 см<sup>3</sup>, сушат с помощью разряжения, создаваемого водоструйным насосом, затем на воздухе при комнатной температуре. До использования фильтры хранят в герметично закрытой стеклянной таре.

### **7.7. Подготовка салфеток для проведения смыва**

Вырезают салфетки (доскуты) из белой бязи размером 10 × 10 см, последовательно обрабатывают их 5 %-ым раствором углекислого натрия (при кипячении), водой до нейтральной реакции промывных вод, 2-хкратно 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—4 дм<sup>3</sup>/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации клокуинтоцет-мексила на уровне 0,5 ОБУВ для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 1,25 дм<sup>3</sup> воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре 4—6 °С — 15 дней.

## **9. Условия проведения смыва**

Смывы проводят в конце работы или после выполнения отдельных операций с открытыми и закрытыми спецодеждой или другими СИЗ участ-

ков 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  $200 \text{ см}^2$ ). При необходимости отбирают фоновые смывы.

Смыв проводят способом обмыва фиксированного участка кожи этиловым спиртом, помещая  $20 \text{ см}^3$  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  $-18^\circ\text{C}$  – 30 дней.

## 10. Выполнение измерений

### 10.1. Воздушная среда

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью  $150 \text{ см}^3$ , заливают  $20 \text{ см}^3$  ацетона, помещают на встряхиватель на 20 мин. Растворитель сливают, фильтр обрабатывают новыми порциями ацетона объемом  $20 \text{ см}^3$  еще дважды, выдерживая на встряхивателе по 10 мин.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше  $40^\circ\text{C}$  почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в  $5 \text{ см}^3$  подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

### 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  $10 \text{ см}^3$ , предварительно ополаскивая растворителем емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше  $40^\circ\text{C}$  почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в  $2 \text{ см}^3$  подвижной фазы (подготовленной по п. 7.2) и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.5.1.

Пробу вводят в испаритель хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика действующего вещества, с помощью градуи-

ровочного графика определяют концентрацию клокуинтоцет-мексила в хроматографируемом растворе.

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>, разбавляют подвижной фазой (не более чем в 50 раз).

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

## 11. Обработка результатов анализа

### 11.1. Воздушная среда

Массовую концентрацию клокуинтоцет-мексила в пробе воздуха  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W / V_t, \text{ где}$$

$C$  – концентрация клокуинтоцет-мексила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см<sup>3</sup>;

$W$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>;

$V_t$  – объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура 20 °С), дм<sup>3</sup>.

$$V_t = 0,386 \cdot P \cdot u / (273 + T), \text{ где}$$

$T$  – температура воздуха при отборе пробы (на входе в аспиратор), °С,

$P$  – атмосферное давление при отборе пробы, мм рт. ст.

$u$  – расход воздуха при отборе пробы, дм<sup>3</sup>/мин,

$t$  – длительность отбора пробы, мин.

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 ( $d$ ):

$$\begin{aligned} |X_1 - X_2| &\leq d \\ d &= d_{\text{опн}} \cdot \bar{X} / 100, \text{ мг/м}^3, \text{ где} \end{aligned}$$

$d$  – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м<sup>3</sup>;

$d_{\text{опн}}$  – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 12 %).

### 11.2. Смывы с кожных покровов

Массовую концентрацию клокуинтоцет-мексила в пробе смыва  $X$ , мкг/смыв, рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot W, \text{ где}$$

$C$  – концентрация клокуинтоцет-мексила в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/см<sup>3</sup>;

$W$  – объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, см<sup>3</sup>.

**Примечание.** Идентификация и расчет концентрации клокуинтоцет-мексила 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  $\bar{X}$  в мг/м<sup>3</sup> или мкг/смыв (с указанием площади смыва в см<sup>2</sup>), характеристика погрешности  $\delta$ , % ( $\pm 25$  %),  $P = 0,95$  или

$\bar{X} \pm \Delta$  мг/м<sup>3</sup> (мкг/смыв, площадь смыва, см<sup>2</sup>),  $P = 0,95$ , где

$\Delta$  – абсолютная погрешность.

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

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 клокуинтоцет-мексила в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0,1 мг/м<sup>3</sup>; смыва – менее 0,2 мкг/смыв»\*.

\* – 0,1 мг/м<sup>3</sup>; 0,2 мкг/смыв – пределы обнаружения при отборе 5 дм<sup>3</sup> воздуха рабочей зоны; в пробе смыва (фиксированная площадь смыва, см<sup>2</sup>), 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., В. Н. Волкова (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф. Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»), Г. Е. Иванов (Роспотребнадзор).