Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование
Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций метконазола в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2377—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 метконазола в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2377 - 08

ББК 51.21

И 37

И 37 **Измерение** концентраций метконазола в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 14 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 № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко16 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.

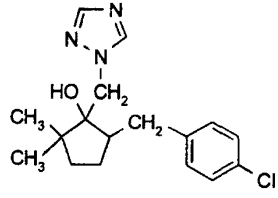
4.1.МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций метконазола в воздухе рабочей зоны методом капиллярной газожидкостной хроматографии

Методические указания МУК 4.1. 2377 -08

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения концентрации метконазола в воздухе рабочей зоны в диапазоне 0.04 – 0.4 мг/м^3.

(1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-хлорбензил)-2,2-диметил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)цикло-пентанол (IUPAC)



$C_{17}H_{22}ClN_3O$

Мол. масса 319.8

Смесь цис- и транс- изомеров. Кристаллический порошок белого цвета, без запаха. Технический продукт представляет собой смесь цис- и транс- изомеров, в которой преобладает цис- метконазол (80:20). Плотность 1.4 (при 0 °С). Температура плавления 100-108 °С. Давление паров $1.23 \cdot 10^{-2}$ мПа (при 20 °С). Раствори-

мость в воде 30.4 мг/см^3 (при 20 °С, pH 7,5). Коэффициент распределения н-октанол – вода K_{ow}logP = 3,85 (при 25 °С). Растворимость в органических растворителях (г/дм^3, при 24 °С): этилацетат-260, метанол-403, ацетон-363, дихлорметан-481. Термически и гидролитически стабилен.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - 660 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - 2000 мг/кг, острая ингаляционная токсичность (LC_{50}) для крыс > 5,6 мг/дм^3 (4 ч).

Область применения:

Метконазол – высокоэффективный системный фунгицид, проявляющий активность против фузариума, септорий, альтернарий, церкоспореллы, мучнистой росы, применяемый на озимом рапсе, озимой пшенице и яровом ячмене путем наземного опрыскивания в период вегетации.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 0,4 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 метконазола выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором (ТИД).

Концентрирование метконазола из воздушной среды осуществляют на фильтр «синяя лента», экстракцию с фильтров проводят этилацетатом.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,5 нг (каждого изомера). Средняя полнота извлечения с фильтров – 84,71 %.

Определение выполнено методом абсолютной калибровки по сумме цис- и транс- изомеров метконазола.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детектирования по азоту в азобензоле $5 \cdot 10^{-13}$ 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

транс-Метконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,1%, (фирма «BASF»)	
цис-Метконазол, аналитический стандарт с содержанием действующего вещества 99,3%, (фирма «BASF»)	
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293-74
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Натрий углекислый, хч	ГОСТ 83
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300
Этилацетат ректификованнный	

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
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
Пинцет	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	

Ректификационная колонна с числом теоретических тарелок не менее 50
Ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария
Установка для перегонки растворителей
Фильтродержатель (аллонж)
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 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, 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 этилацетата

Этилацетат промывают равным объемом 5%-ного раствора двууглекислого натрия, сушат над хлористым кальцием и перего-

няют 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 цис-метконазола для градуировки (концентрация 500 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,05 г цис-метконазола, растворяют в 50 - 60 см^3 этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают.

7.2.2. Исходный раствор транс-метконазола для градуировки (концентрация 500 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,05 г транс-метконазола, растворяют в 50 - 60 см^3 этилацетата, доводят этилацетатом до метки, тщательно перемешивают.

Растворы хранят в морозильной камере при температуре < -15 °С в течение месяца.

7.2.3. Раствор № 1 цис-метконазола для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного раствора цис-метконазола с концентрацией 500 мкг/см^3 (п. 7.2.1.), разбавляют этилацетатом до метки.

7.2.4. Раствор № 1 транс-метконазола для градуировки (концентрация 10 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 2 см^3 исходного раствора транс-метконазола с концентрацией 500 мкг/см^3 (п. 7.2.2.), разбавляют этилацетатом до метки.

Градуировочный раствор № 1 и 2 хранят в морозильной камере при температуре <-15 °С в течение месяца. Эти растворы используют для установления времени удерживания каждого изомера при хроматографировании.

7.2.5. Раствор № 3 цис-метконазола и транс-метконазола для градуировки (концентрация по 50 мкг/см^3 каждого изомера). В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают по 5 см^3 исходных растворов цис- и транс-метконазола с концентрацией 500 мкг/см^3 (п.п. 7.2.1. и 7.2.2.), разбавляют этилацетатом до метки.

Раствор №3 хранят в морозильной камере при температуре < -15°С в течение 30-ти дней.

7.2.6. Рабочие растворы № 4 – 7 цис-метконазола и транс-метконазола для градуировки и внесения (концентрация по 5.0 - 0.5 мкг/см^3 каждого изомера). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 1.0; 2.0; 5.0 и 10.0 см^3 градуировочного раствора № 3 с концентрацией 50 мкг/см^3 (п. 7.2.5.), доводят до метки этилацетатом, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 4 - 7 с концентрацией цис- и транс-метконазола по 0.5, 1.0, 2.5 и 5.0 мкг/см^3 каждого изомера, соответственно.

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

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

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочные характеристики цис- и транс- метконазола, выражающие зависимость площадей пиков (мВ·сек) от концентрации каждого изомера 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 площади пиков каждого изомера действующего вещества.

Градуировочный график проверяют перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов. Если значения площадей отличаются более, чем на 14 % 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 термоионным детектором.

Колонка капиллярная ZB-50, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм .

Температура детектора: 350 °С

испарителя: 280 °С

Температура термостата колонки программированная. Начальная температура – 150 °С, выдержка 1.3 мин, нагрев колонки со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 280 °С, выдержка 13.1 мин.

Скорость газа 1 (азот): 22.3 см/сек, давление 80 кПа, поток 0.67 $см^3$/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 13.4 ; сброс 8.9 $см^3$/мин.

Водород: 14 $см^3$/мин.

Воздух: 200 $см^3$/мин.

Хроматографируемый объем: 1 $мм^3$

Ориентировочное время выхода: цис-метконазола – 13.55 мин,

транс-метконазола – 14.40 мин.

Линейный диапазон детектирования: 0.5– 5.0 нг (каждого изомера).

7.4. 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 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.

Для оценки квалификации растворителей применительно к задачам подготовки фильтров проводят контроль чистых по процедуре пробоподготовки и измерения, изложенных в п.п.9. и 7.3.1.

8. Отбор и хранение проб воздуха

Отбор проб осуществляют в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 «ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Воздух с объемным расходом 2 – 4 $дм^3$/мин аспирируют через бумажный фильтр «синяя лента», помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации метконазола на уровне 0.1 ОБУВ (предел обнаружения) для воздуха рабочей зоны необходимо отобрать 25 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в морозильной камере при температуре < -15 °С – 30 дней.

9. Выполнение измерений

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

Объединенный экстракт переносят (через воронку) в круглодонную колбу, упаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35 °С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 $см^3$ этилацетата и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.3.1

10. Обработка результатов анализа

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

$$X = (C_1+C_2) \cdot W/V_t, \text{ где}$$

C_1 и C_2 - концентрация цис- и транс-метконазола в хроматографируемом растворе, найденные по градуировочным графикам в соответствии с величинами площадей хроматографических пиков, 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.

$$V_t = R \cdot P \cdot ut/(273+T),$$

где T - температура воздуха при отборе проб (на входе в аспиратор), град.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.

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):

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

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

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

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

11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

- результат анализа $\bar{X}$ в мг/м^3, характеристика погрешности δ, % ($\pm$ 25%), P = 0,95 или

$$\bar{X} \pm \Delta \text{ мг/м}^3, \quad P = 0,95,$$

где Δ - абсолютная погрешность.

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \bar{X}}{100}, \text{ мг/м}^3$$

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 метконазола в пробе воздуха рабочей зоны – менее 0.04 мг/м^3»**

** - 0.04 мг/м^3 - предел обнаружения при отборе 25 дм^3 воздуха рабочей зоны.*

12. 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