

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

**Измерение концентраций метамитрона  
в атмосферном воздухе населенных мест  
методом капиллярной  
газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2215—07**

Издание официальное

**Москва • 2009**

**Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей  
и благополучия человека**

4.1. Методы контроля. Химические факторы

**Измерение концентраций метамитрона  
в атмосферном воздухе населенных мест методом  
капиллярной газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2215-07**

**БКБ 51.21**

**И-37**

**И-37**     **Измерение концентраций метамитрона в атмосферном воздухе населенных мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Методические указания.** - М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 12 с.

1. Разработаны Федеральным научным центром гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (авторы Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., Рогачева С.К.)

2. Рекомендованы к утверждению комиссией по санитарно-эпидемиологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол № 1 от 29.03.2007).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 25 мая 2007 г.

4. Введены впервые.

**БКБ 51.21**

Формат 60x88/16

Печ. л. 0,75

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

МУК 4.1.2215-07

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель Федеральной службы  
по надзору в сфере защиты прав  
потребителей и благополучия человека,  
Главный Государственный санитарный  
врач Российской Федерации

Г.Г. Онищенко

25 мая 2007 г.

Дата введения: 15 августа 2007 г.

4.1. Методы контроля. Химические факторы

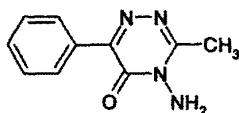
**Измерение концентраций метамитрона  
в атмосферном воздухе населенных мест методом  
капиллярной газожидкостной хроматографии**

**Методические указания  
МУК 4.1.2215-07**

---

Настоящие методические указания устанавливают метод капиллярной газожидкостной хроматографии для измерения массовой концентрации метамитрона в атмосферном воздухе в диапазоне  $0,0024 - 0,024$  мг/м<sup>3</sup>.

**Метамитрон** - действующее вещество препарата ПИЛОТ, ВСК (700 г/л), производитель ЗАО «Фирма «Август», Россия.  
4-амино-3-метил-6-фенил-1,2,4-триазин-5-он (IUPAC)



$C_{10}H_{10}N_4O_2$   
Мол. масса 202,2

Бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Температура плавления  $166,6^{\circ}C$ . Давление паров:  $8,6 \times 10^{-4}$  мПа (при  $20^{\circ}C$ ) и  $2 \times 10^{-3}$  мПа (при  $25^{\circ}C$ ). Коэффициент распределения н-октанол/вода

## МУК 4.1.2215-07

(при 25°С):  $K_{ow} \log P = 0,83$ . Растворимость в органических растворителях при 20°С (г/дм<sup>3</sup>): дихлорметан – 30-50; циклогексан – 10-50; изопропанол – 5,7; толуол – 2,8; гексан – <0,1; метанол – 23; этанол – 1,1; хлороформ – 29. Растворимость в воде при 20°С: 1,7 г/дм<sup>3</sup>.

Метамитрон стабилен в кислой среде; быстро гидролизуется сильными щелочами (рН>10); DT<sub>50</sub> (при 22°С) – 410 дней (рН 4), 740 часов (рН 7), 230 часов (рН 9).

Очень быстро разлагается в воде водоемов и почве.

Агрегатное состояние в воздушной среде – аэрозоль.

*Краткая токсикологическая характеристика:*

Острая пероральная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс – 1200 мг/кг, для мышей – 650 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD<sub>50</sub>) для крыс > 4000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK<sub>50</sub>) для крыс – 330 мг/м<sup>3</sup>.

Не раздражает кожу и слизистую оболочку глаз.

*Область применения препарата*

Метамитрон – избирательный системный гербицид, ингибирует фотосинтез. В растения проникает через корни, но может проступать и через листья.

Препарат ПИЛОТ, ВСК (700 г/л) применяется для борьбы с однолетними двудольными сорняками при возделывании свеклы.

ОБУВ в атмосферном воздухе населенных мест – 0,003 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 метамитрона выполняют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с термоионным детектором. (ТИД).

Концентрирование метамитрона из воздуха осуществляют на фильтр “синяя лента”, экстракцию с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,3 нг. Средняя полнота извлечения с фильтров – 94,3%.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

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

#### 3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Кристалл-2000М», снабженный термоионным детектором с пределом детек- тирования по азоту в азобензоле $5 \times 10^{-13}$ г/с, предназна- ченный для работы с капиллярной колонкой	ТУ 9443-001-12908609-95 Номер Госреестра 14516-95
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-1М, вместимостью 1 мм <sup>3</sup>	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО «ОПГЭК», 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 <sup>3</sup>	ГОСТ 1770
Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимо- стью 1,0, 2,0, 5,0, 10 см <sup>3</sup>	ГОСТ 29227

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

#### 3.2. Реактивы

Метамитрон, аналитический стандарт с содержанием дейст- вующего вещества 99,5% (НИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	ГСО 7659-99
Азот особой чистоты, из баллона	ГОСТ 9293
Ацетон, осч	ГОСТ 2306
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ Р 51652 или ГОСТ 18300

Допускается использование реактивов иных производителей с аналогичной или более высокой квалификацией.

МУК 4.1.2215-07

### **3.3. Вспомогательные устройства, материалы**

Аппарат для встряхивания типа АБУ-6с	ТУ 64-1-2851-78
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззолненные	ТУ 6-09-2678-77
Ворона Бюхнера	ГОСТ 9147
Воронки конусные диаметром 40-45 мм	ГОСТ 25336
Генератор водорода	
Груша резиновая	
Колба Бунзена	ГОСТ 25336
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 150 см <sup>3</sup>	ГОСТ 9737
Компрессор	
Насос водоструйный	ГОСТ 25336
Пинцет	
Стаканы химические с носиком, вместимостью 150 см <sup>3</sup>	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	
Хроматографическая колонка капиллярная ZB-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 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  $(20 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  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 фильтров для отбора проб, отбор проб.

#### **7.1. Очистка ацетона**

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.



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

### **7.2.1. Исходный раствор метамитрона для градуировки (концентрация 1 мг/см<sup>3</sup>)**

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 0,1 г метамитрона, растворяют в 40 - 50 см<sup>3</sup> ацетона, доводят ацетоном до метки, тщательно перемешивают.

Раствор хранят в холодильнике при температуре 4-6<sup>0</sup>С в течение 4-х месяцев.

### **7.2.2. Раствор № 1 метамитрона для градуировки (концентрация 50 мкг/см<sup>3</sup>)**

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 5 см<sup>3</sup> исходного раствора метамитрона с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup> (п. 7.2.1.), разбавляют ацетоном до метки.

Градуировочный раствор № 1 хранят в холодильнике при температуре 4-6<sup>0</sup>С в течение 3-х месяцев.

### **7.2.3. Рабочие растворы № 2-5 метамитрона для градуировки и внесения (концентрация 0.3 - 3.0 мкг/см<sup>3</sup>)**

В 4 мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,6, 1,2, 3,0 и 6,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора № 1 метамитрона с концентрацией 50 мкг/см<sup>3</sup> (п. 7.2.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией метамитрона 0,3, 0,6, 1,5 и 3,0 мкг/см<sup>3</sup>, соответственно.

Растворы хранят в холодильнике при температуре 4-6<sup>0</sup>С в течение месяца.

Эти растворы метамитрона 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 метамитрона в растворе (мкг/см<sup>3</sup>), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм<sup>3</sup> 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 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-5, длиной 15 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщина пленки сорбента 0,5 мкм

Температура детектора: 320°C

испарителя: 280°C

Температура термостата колонки программируемая. Начальная температура – 200°C, нагрев колонки со скоростью 10 градусов в минуту до температуры 230°C, выдержка 2 мин, нагрев колонки со скоростью 15 градусов в минуту до температуры 260°C, выдержка 2 мин.

Скорость газа 1 (азот): 25 см/сек, давление 12,045 кПа, поток 3,3892 см<sup>3</sup>/мин.

Газ 2: деление потока 1 : 4; сброс 13,55 см<sup>3</sup>/мин

Скорость воздуха 200 см<sup>3</sup>/мин; водорода 12 см<sup>3</sup>/мин

Хроматографируемый объем: 1 мм<sup>3</sup>

Ориентировочное время выхода метамитрона: 4 мин 37сек – 4 мин 40 сек.

Линейный диапазон детектирования: 0,3 – 3 нг.

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

Фильтры «синяя лента» промывают на воронке Бюхнера последовательно (по 3 раза) этанолом, затем ацетоном 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.

## 8. Отбор и хранение проб воздуха

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 5 дм<sup>3</sup>/мин. аспирируют через бумажный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

Для измерения концентрации метамитрона на уровне 0,8 ОБУВ для атмосферного воздуха необходимо отобрать 125 дм<sup>3</sup> воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильнике при температуре +4-6<sup>0</sup>С - 15 дней.

## 9. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр переносят в химический стакан вместимостью 150 см<sup>3</sup>, заливают 20 см<sup>3</sup> ацетона, помещают на встряхиватель на 20 минут. Растворитель сливают, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона объемом 10 см<sup>3</sup>, выдерживая на встряхивателе последовательно по 10 и 5 мин минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40<sup>0</sup>С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха. Остаток растворяют в 1 см<sup>3</sup> 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 метамитрона в хроматографируемом растворе.

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

Перед анализом опытных образцов проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированного фильтра.

## 10. Обработка результатов анализа

Массовую концентрацию метамитрона в пробе атмосферного воздуха  $X$ , мг/м<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$X = C * W/V_t, \text{ где}$$

$C$  - концентрация метамитрона в хроматографируемом растворе, найденная по градуировочному графику в соответствии с величиной площади хроматографического пика,  $\text{мкг}/\text{см}^3$ ;

$W$  - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования,  $\text{см}^3$ ;

$V_t$  - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт. ст., температура  $0^\circ \text{C}$ ),  $\text{дм}^3$ .

$$V_t = 0,357 * P * t / (273 + T),$$

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

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

$u$  - расход воздуха при отборе пробы,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ ,

$t$  - 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 ( $d$ ):

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

где  $d$  - норматив оперативного контроля сходимости,  $\text{мг}/\text{м}^3$ ;

$d_{\text{отн}}$  - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 14%).

**Примечание:** Идентификация и расчет концентрации метамитрона в пробах могут быть проведены с помощью компьютерной программы обработки хроматографических данных, включенной в аналитическую систему.

## 11. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

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

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

где  $\Delta$  - абсолютная погрешность.

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

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:

МУК 4.1.2215-07

*«содержание метамитрона в пробе атмосферного воздуха - менее 0,0024 мг/м»\**

*\* - 0,0024 мг/м<sup>3</sup> - предел обнаружения при отборе 125 дм<sup>3</sup> атмосферного воздуха.*

### **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».

### **13. Разработчики**

Юдина Т.В., Федорова Н.Е., Волкова В.Н., Рогачева С.К. (ФГУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Роспотребнадзора»)