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

Г.Г. Онищенко

МУК 4.1. [illegible]

«22» [illegible] 2003 г.

Дата введения: с [illegible]

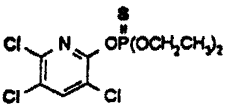
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по измерению концентраций хлорпирифоса в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Настоящие методические указания устанавливают метод газожидкостной хроматографии для определения в атмосферном воздухе массовой концентрации хлорпирифоса в диапазоне 0,000125– 0,00125 мг/м^3.

Хлорпирифос - действующее вещество препарата ХЛОРПИРИФОС, КЭ (480 г/л) фирма производитель ООО АНПП «Агрохим-XXI», Россия

О,О–диэтил О-3,5,6-трихлоро-2-пиридил-тиофосфат,



$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
Мол. масса 350,6

Белое или светло-желтое кристаллическое вещество с умеренным запахом меркаптана. Температура плавления: 42-43.5°С. Давление паров: 2,7 мПа (25°С). Коэффициент распределения октанол/вода: K_{ow} log P= 4,7 (20°С). Растворимость при 20 °С: бензол –7900, ацетон-6500; хлороформ-6300; метанол – 450; диэтиловый эфир – 5100, карбодисульфид – 5900; изооктанол – 790; ксилол – 5000; вода – 1 4 мг/дм^3 при 25°С Относительно устойчив в нейтральной и кислой средах, гидролизуется в

gost.e-ecolog.ru

щелочной. Относительная плотность 1,432 г/см^3 при 50 ^{o}C При нормальных условиях хранения стабилен в течение 2-х лет.

Агрегатное состояние в воздухе - пары и аэрозоль.

Краткая токсикологическая характеристика:

Острая пероральная токсичность (LD_{50}) для крыс - более 135-163 мг/кг, для кроликов – 1000-2000 мг/кг; острая дермальная токсичность (LD_{50}) для крыс - >4000 мг/кг, для кроликов >5000 мг/кг; острая ингаляционная токсичность (LK_{50}) для крыс – >200 мг/м^3.

Область применения препарата

Хлорпирифос используется в качестве инсектицида для обработки картофеля, сахарной свеклы, яблони, персика, хмеля и люцерны в период вегетации.

Ориентировочно безопасный уровень воздействия (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны - 0,3 мг/м^3, предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе - 0,0002 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерения концентраций хлорпирифоса выполняют методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов (ДПР).

Концентрирование хлорпирифоса из воздуха осуществляют на последовательно соединенные бумажные фильтры "синяя лента" и фильтры из пенополиуретана, экстракцию вещества с фильтров проводят ацетоном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,005 нг.

Определению не мешают компоненты препаративной формы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. Средства измерений

Газовый хроматограф «Цвет 800», ТУ 4215-002-04681267-98

снабженный детектором электронного захвата (ДЭЗ) с пределом детектирования по линдану 4 х 10^{-14} г/см^3.	
Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104
Меры массы	ГОСТ 7328
Микрошприц типа МШ-10М, вместимостью 10 мм^3	ТУ 2.833.105
Пробоотборное устройство ОП-442ТЦ (ЗАО "ОПТЭК", г Санкт-Петербург) или аспирационное устройство ЭА-1	ТУ 25-11-1414-78
Барометр-анероид М-67	ТУ 2504-1797-75
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2, цена деления 1^{0}С, пределы измерения 0 - 55^{0}С	ТУ 215-73Е
Колбы мерные 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

Хлорпирифос с содержанием действующего вещества 99,8% (ВНИИХСЗР, НПК «Блок-1»)	
Ацетон, о с.ч.	ТУ-6-09-3513-86
Хромосорб W-HP (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-61+7,5%QF-1+3%XE-60	

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
Бумажные фильтры "синяя лента", обеззоленные	ТУ 6-09-2678-77
Воронки конусные диаметром 30-37 и 60 мм	ГОСТ 25336
Груша резиновая	
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 100 см^3	ГОСТ 10394
Пенополиуретан ППУ	ТУ 2254-153-04691277-95

Насос водоструйный	ГОСТ 10696
Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М или ротационный вакуумный испаритель В-169 фирмы Buchi, Швейцария	ТУ 25-11-917-74
Стаканы химические, вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ 25336
Стекловата	
Стеклянные палочки	
Установка для перегонки растворителей	
Хроматографическая колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм	

Допускается применение хроматографических колонок и 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 спецналистов, 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 $(20\pm5)^0$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

Перед выполнением измерений проводят очистку ацетона (при необходимости), приготовление растворов, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.1. Очистка ацетона

Ацетон перегоняют над небольшим количеством $KMnO_4$ и прокаленным карбонатом калия.

7.2. Подготовка и кондиционирование колонки

Готовую насадку (Хромосорб W-HP с 3% OV-61+7,5%QF+3%XE-60) засыпают в стеклянную колонку, предварительно промытую последовательно этиловым спиртом, ацетоном и гексаном, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 270°С в течение 8-10 часов.

7.3. Приготовление градуировочных растворов

7.3.1. Исходный раствор хлортрифоса для градуировки (концентрация 100 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 0,0100 г хлорпирифоса, доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают Раствор хранится в холодильнике не более 3-х месяцев

Растворы № 1-5 готовят объемным методом путем последовательного разбавления исходного раствора.

7.3.2. Раствор № 1 хлортрифоса для градуировки (концентрация 1.0 мкг/см^3). В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1 0 см^3 исходного градуировочного раствора хлорпирифоса с концентрацией 100 мкг/см^3 (п. 7.3.1.), разбавляют ацетоном до метки. Раствор хранится в холодильнике в течение месяца.

7.3.3. Рабочие растворы № 2 –5 хлортрифоса для градуировки (концентрация 0.005 - 0.05 мкг/см^3). В 4 мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 0.5; 1.0; 2.5 и 5.0 см^3 градуировочного раствора №1 с концентрацией 1 0 мкг/см^3 (п. 7.3.2.), доводят до метки ацетоном, тщательно перемешивают, получают рабочие растворы №№ 2 - 5 с концентрацией хлорпирифоса 0 005, 0.01, 0 025 и 0 05 мкг/см^3, соответственно.

Растворы хранятся в холодильнике в течение 5-ти дней.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площади пика (мВ*сек) от концентрации хлорпирифоса в растворе (мкг/см^3), устанавливают методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки №№ 2-5.

В испаритель хроматографа вводят по 1 мм^3 каждого градуировочного раствора и анализируют по п.7.4.1. Осуществляют не менее 3-х параллельных измерений. Устанавливают площадь пика действующего вещества.

Градуировочный график проверяют ежедневно по анализу 2-х градуировочных растворов различной концентрации. Если значения площадей отличаются более, чем на 15% от данных, заложенных в градуировочную характеристику, ее строят заново, используя свежеприготовленные рабочие растворы для градуировки.

7.4.1. Условия хроматографирования

Измерения выполняют при следующих режимных параметрах:

Хроматограф газовый «Цвет-800» с детектором электронного захвата ионов.

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненная Хромосорбом W-HP (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-61+7,5%QF-1+3%XE-60.

Температура термостата колонки - 240°С

детектора - 300°С

испарителя - 280°С

Скорость газа-носителя (азота) - 30 ± 1 см^3/мин

Объем вводимой пробы - 1 мм^3

Ориентировочное время удерживания хлорпирифоса: 2 мин 25 сек

Линейный диапазон детектирования: 0,005 – 0,05 нг

Образцы, дающие пики, большие, чем градуировочный раствор хлорпирифоса с концентрацией 0,05 мкг/см^3, разбавляют ацетоном.

7.5.Приготовление фильтров для отбора проб воздуха.

Из пенополиуретана вырезают фильтр толщиной 2-2,5 мм, диаметром 48-50 мм, соответствующий внутреннему диаметру фильтродержателя. Диаметр фильтра «синяя лента» также должен соответствовать внутреннему диаметру фильтродержателя.

Фильтры из пенополиуретана и бумаги и последовательно по три раза промывают на воронке Бюхнера сначала этанолом, затем ацетоном порциями по 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. Отбор проб

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 2 $дм^3$/мин аспирируют через последовательно соединенные бумажный фильтр "синяя лента" и фильтр из пенополиуретана, помещенные в фильтродержатель.

Для измерения концентрации хлорпирифоса на уровне 0,8 ОБУВ необходимо отобрать 32 $дм^3$ воздуха. Срок хранения отобранных проб, помещенных в полиэтиленовые пакеты, в холодильной камере при $+4^0$С - 10 дней.

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры («синяя лента» + пенополиуретан) переносят в химический стакан вместимостью 100 $см^3$, заливают 20 $см^3$ ацетона, стакан закрывают пластинкой из фторопласта и помещают на встряхиватель на 15 минут. Растворитель сливают в грушевидную колбу, фильтр еще дважды обрабатывают новыми порциями ацетона по 20 $см^3$, выдерживая на встряхивателе по 5 минут.

Объединенный экстракт упаривают в грушевидной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 35^0С почти досуха, оставшийся растворитель отдувают потоком теплого воздуха, остаток растворяют в 1,0 $см^3$ ацетона и анализируют при условиях хроматографирования, указанных в п. 7.4.1.

Пробу вводят в инжектор хроматографа не менее двух раз. Устанавливают площадь пика, с помощью градуировочного графика определяют концентрацию хлорпирифоса в хроматографируемом растворе.

Перед анализом опытной пробы проводят хроматографирование холостой (контрольной) пробы - экстракта неэкспонированных фильтров.

9. Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию хлорпирифоса в пробе атмосферного воздуха X, мг/м^3, рассчитывают по формуле

$$X = C * W/V_0, \text{ где}$$

C - концентрация хлорпирифоса 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_0 - объем пробы воздуха, отобранный для анализа, приведенный к нормальным условиям (давление 760 мм рт ст , температура 0° С)

$$V_0 = 0{,}357 * P * ut/(273+T),$$

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, дм^3/мин,

t - длительность отбора пробы, мин.

Примечание· Идентификация и расчет концентрации хлорпирифоса в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

За результат анализа ($\overline{X}$) принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных определений X_1 и X_2 ($\overline{X} = (X_1 + X_2)/2$), расхождение между которыми не превышает значений норматива оперативного контроля сходимости (d)· $|X_1 - X_2| \le d$.

$$d = d_{отн} * \overline{X}/100, \text{ мг/м}^3,$$

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

$d_{отн}$ - норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 15%)

Результат количественного анализа представляют в виде:

• результат анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, % (равна 25%), P = 0,95 или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, P = 0,95, где Δ - абсолютная погрешность

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

Результат измерений должен иметь тот же десятичный разряд, что и погрешность.

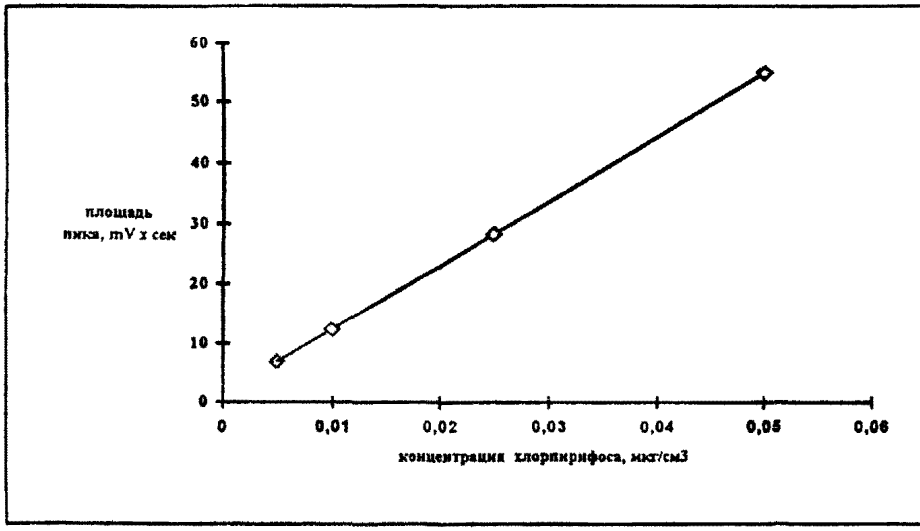
11. Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности и воспроизводимости измерений осуществляется в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1-6.2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

12. Разработчики

Юдина Т.В., Федорова Н Е., Ларькина М.В. (Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана, г. Мытищи Московской обл.).

Рис.1. График зависимости площади хроматографического пика от концентрации хлорпирифоса в растворе



$$S = 1,67 + 1066,77 \times C \quad (r = 0,9884),$$

где S - площадь хроматографического пика, мВ*сек;

C - концентрация хлорпирифоса в растворе, мкг/см^3

r - коэффициент корреляции.

Хроматограф газовый "Цвет-800" с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов, колонка (2 м х 3,0 мм), заполненная Хромосорбом W-HP (0,16 – 0,20 мм) с 3% OV-61+7,5%QF-1+3%XE-60, объем вводимой пробы 1 мм^3

gost.e-ecolog.ru