Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации

4.1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Измерение концентраций диазинона в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1.2372—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 диазинона в атмосферном воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

Методические указания
МУК 4.1. 2372-08

ББК 51.21
И-37

И-37 **Измерение** концентраций диазинона в воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии. Методические указания. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 14 с.

1. Разработаны сотрудниками Федерального государственного унитарного предприятия Всероссийский научно-исследовательский институт химических средств защиты растений ФГУП «ВНИИХСЗР» (Т.В. Алдошина, Д.А. Соболева).

2. Рекомендованы к утверждению Комиссией по санитарно-эпиде-миологическому нормированию при Федеральной службе по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (протокол от 3 апреля 2008 г. № 1).

3. Утверждены Руководителем Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации Г.Г. Онищенко 16 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 диазинона в воздухе населенных мест методом газожидкостной хроматографии

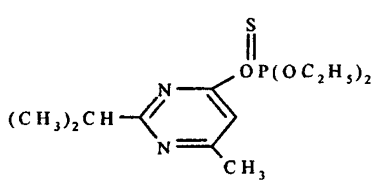
Методические указания
МУК 4.1.2372-08

Настоящие методические указания устанавливают методику газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации диазинона в атмосферном воздухе в диапазоне 0,005 – 0,05 мг/м^3 при определении максимально-разовой концентрации и 0,00005 – 0,0005 мг/м^3 при определении средне-суточной концентрации диазинона.

Диазинон

Химическое название вещества по номенклатуре IUPAC

O,O - диэтил O-(2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил)дитиофосфат.



$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$.

Мол. масса 304,4

В чистом виде диазинон – бесцветное масло, $T_{кип.}$ 89°С. Давление паров при 20°С $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ Па ($8{,}4 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.).

Растворимость в воде при 25°С 40 мг/дм^3. Хорошо растворим в ацетоне, хлороформе, ксилоле, бензоле, этаноле. Коэффициэнт распределения

н-октанол/вода Log K_{ow} – 3,3

Неустойчив по отношению к действию кислот и щелочей, в воде гидролизуется: $T_{0.5}$ (20°С) ≈ 12 час (pH 3,1); 185 дней (pH 7,4); 6 дней (pH 10,4).

Разлагается при температуре выше 120°С.

Агрегатное состояние в воздухе – аэрозоль и пары.

Краткая токсикологическая характеристика

Относится к среднетоксичным препаратам. Острая оральная токсичность для крыс LD_{50} 300–400 мг/кг. Острая накожная токсичность для крыс LD_{50}>2150 мг/кг. Слабо раздражает глаза и кожу кроликов. Ингаляционная токсичность для крыс при 4-х часовой экспозиции LC_{50} 3,5 мг/л воздуха.

Область применения препарата

Диазинон - контактный инсектицид широкого спектра действия. Рекомендуется для борьбы с насекомыми-вредителями на большом числе сельскохозяйственных культур: сахарной свекле, картофеле, пшенице, кукурузе, капусте, луке, землянике. Применяются с нормой расхода по действующему веществу около 1 кг/га, двукратно.

ПДК диазинона в атмосферном воздухе населённых мест 0,01 мг/м^3 максимально-разовая (1) и 0,0001 мг/м^3 средне-суточная (2).

ПДК в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м^3.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерение концентрации диазинона выполняют методом газожидкостной хроматографии с термоионным детектором.

Концентрирование диазинона проводят при последовательном пропускании через фильтр АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20 и пенополиуретановый фильтр, помещённый в ножку держателя. Диазинон с фильтров извлекают гексаном.

Нижний предел измерения в анализируемом объеме пробы – 0,1 нг.

Нижний предел измерения в воздухе – 0,005 мг/м^3 при определении максимально-разовой и 0,00005мг/м^3 при определении средне-суточной концентрации. Средняя полнота определения 93,5%.

В предлагаемых условиях измерению не мешают компоненты, входящие в состав препаратов на основе диазинона. Метод селективен в присутствии других пестицидов.

Идентификацию анализируемого вещества проводят по времени удерживания, а количественное определение проводят методом соотношения со стандартом путем сравнения высоты пика рабочей пробы с высотой пика градуировочного раствора, высота которой наиболее близка к высоте пика рабочей пробы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. *Средства измерений*

Газожидкостной хроматограф "Цвет 500 М" с термоионным детектором (ТИД)

Весы аналитические ВЛА-200	ГОСТ 24104-2001
Микрошприцы на 10 мкл	ТУ 2.833.105
Линейка измерительная с ценой деления 1 мм или интегратор	ГОСТ 17435-72
Аспирационное устройство с ротаметром для измерения расхода воздуха	ТУ 64–1–1081–73
Мерные колбы вместимостью 100 см^3	ГОСТ 1770–74
Концентраторы грушевидные, вместимостью 50 см^3	ГОСТ 10394-75
Пробирки градуированные с пробками на шлифах вместимостью 5 см^3	ГОСТ 1770–74
Пипетки градуированные на 1, 2 и 5 см^3	ГОСТ 20292–74

Допускается использование средств измерения с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.2. Вспомогательные устройства, материалы

Хроматографические колонки длиной 100 см, внутренним диаметром 3 мм	
Аэрозольные фильтры АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20	
Пенополиуретан ППУ	ТУ 2254-153-04691277-95
Фильтродержатель	
Ротационный вакуумный испаритель ИР–1М,	ТУ 25–11–917–76
Стеклянные палочки	
Резиновая груша	
Стаканы химические, вместимостью 50 $см^3$,	ГОСТ 25336-72
Колбы грушевидные на шлифе вместимостью 50 и 100 $см^3$	ГОСТ 10394-72
Воронки конусные диаметром 30-37 мм	ГОСТ 25336-82
Колбы круглодонные на шлифе вместимостью 100 $см^3$	ГОСТ-10394-82
Установка для перегонки растворителей	
Холодильник водяной обратный	ГОСТ 10394-82
Делительные воронки на 1 $дм^3$	ГОСТ 25336–82
Шкаф сушильный	ТУ 64-1 -1411 -76
Баня водяная	ТУ 64–1–2850–76
Насос водоструйный	ГОСТ 10696-72
Компрессор	

Допускается применение хроматографических колонок и другого оборудования с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.

3.3. Реактивы

Диазинон, аналитический стандарт с содержанием д.в. 98,5 % (ВНИИХСЗР, Россия) или образец диазинона с установленным содержанием основного вещества не менее 95%

Гексан, х.ч.	ТУ 6–09–3375–78
Кислота серная х.ч., конц. и 10%-ный раствор	ГОСТ 4204–77
Калий марганцовокислый, ч.д.а.	ГОСТ 20490–75
Натрия гидроксид, х.ч.,10%-ный раствор	ГОСТ 4328–77
Натрия сульфат, безводный, х.ч.	ГОСТ 4166–76
Азот особой чистоты из баллона с редуктором	ГОСТ 9293–74
Водород газообразный из баллона с редуктором	ГОСТ 3022-80
или из генератора водорода	ТУ 51-940-80
Воздух из баллона с редуктором	ГОСТ 9010-80
или нагнетаемый компрессором.	
Хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 3% OV–17,	Хемапол, Чехия
Хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 5%XE–60,	Хемапол, Чехия.

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

4. Требования безопасности

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.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности 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 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 опе-

ратора 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 растворителей, подготовка хроматографической колонки, приготовление стандартных растворов, приготовление градуировочных растворов.

7.1. Очистка гексана

Гексан встряхивают в течение 20-30 мин с тремя порциями с концентрированной серной кислоты, взятой для каждой обработки в количестве 10% по объему. Встряхивание с серной кислотой следует производить на механической качалке в склянке с притертой пробкой, привязав хорошо пробку и завернув склянку в полотенце. После встряхивания с каждой порцией кислоты смеси дают отстояться, после чего отделяют нижний кислотный слой. Затем энергично встряхивают (в делительной воронке) с несколькими порциями концентрированного раствора перманганата калия в 10%-ой серной кислоте, пока цвет раствора не перестанет изменяться. Очищенный гексан промывают водой, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой, высушивают безводным сульфатом натрия и перегоняют.

7.2. Подготовка газохроматографических колонок

Для газохроматографического анализа используют готовый товарный носитель хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 3% OV–17 или хроматон N–AW–DMCS (0,16÷0,20 мм) с 5% XE–60. Хроматографическую колонку заполняют насадкой с подсоединением слабого вакуума. Достаточная плотность набивки обеспечивается равномерной загрузкой и постукиванием по колонке. Колонку с фазой 3% OV–17 кондицио-

нируют при скорости азота 35 $см^3$/мин в режиме программирования температуры от 50 до 300°С со скоростью нагрева 2°С/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 300°С в течение 6÷8 час без подсоединения колонки к детектору. Колонку с фазой 5% ХЕ–60 кондиционируют в при скорости азота 35$см^3$/мин в режиме программирования температуры от 50 до 240°С со скоростью нагрева 2°С/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 240°С в течение 6÷8 час без подсоединения колонки к детектору.

Общую подготовку прибора к работе проводят согласно инструкции.

7.3. Условия хроматографирования

Измерения проводят при следующих режимных параметрах

Газожидкостной хроматограф Цвет 500 М или аналогичный с термоионным детектором (ТИД). Хроматографические колонки длиной 100 см, внутренним диаметром 3 мм.

	Колонка 1	Колонка 2
Насадка колонки	3% OV–17 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16÷0,20 мм)	5% ХЕ–60 на хроматоне N–AW–DMCS (0,16÷0,20мм)
Длина и внутренний диаметр колонки	100 см × 3 мм	100 см × 3 мм
Рабочая шкала электрометра	$64 \cdot 10^{-10}$ мА	$64 \cdot 10^{-10}$ мА
Скорость протяжки ленты самописца см/мин	0,25	0,25
Скорость потока газа-носителя азота	35 $см^3$/мин	35 $см^3$/мин
Температура термостата колонки, °С	180	180
Температура испарителя, °С	210	210
Температура, детектора, °С	320	320
Абсолютное время удерживания	1 мин 54 сек	3 мин 5 сек
Объем вводимой пробы, $мм^3$	1-2	1-2
Линейный диапазон детектирования	0,1÷1,0 нг	0,1÷1,0 нг

7.4. *Приготовление стандартных растворов*

7.4.1. Исходные стандартные растворы диазинона

Стандартный раствор диазинона в гексане с содержанием 100 мкг/см^3 (раствор № 1) и 1 мкг/см^3 (раствор № 2).

Стандартный раствор № 1 готовят растворением 10 мг диазинона в гексане в мерной колбе на 100 см^3. Для приготовления стандартного раствора № 2 из раствора № 1 пипеткой на 1 см^3 отбирают 1 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки гексаном. Стандартные растворы стабильны в течение 2 месяцев при условии хранения в холодильнике.

7.4.2. Приготовление стандартных растворов сравнения

Серию стандартных растворов сравнения готовят одновременно с рабочей пробой. Градуировочные растворы шкалы стандартов готовят в градуированных пробирках вместимостью 5 см^3 с пробками на шлифах.

В пробирки градуированной пипеткой на 2 см^3 последовательно вносят 0.2; 0.4; 0.8, и 2,0 см^3 стандартного раствора № 2, что соответствует 0.2, 0.4, 0.8, и 2,0 мкг и доводят до 2 см^3 гексаном. Пробирки закрывают пробками на шлифах и их содержимое аккуратно перемешивают. Полученные стандартные растворы содержат 0.1; 0.2; 0.4, и 1,0 мкг/см^3.

Стандартные растворы стабильны при комнатной температуре в течение недели.

7.5. Приготовление фильтров из пенополиуретана

Фильтры вырезают из пластины пенополиуретана. Диаметр фильтров на 2,5-3 мм шире внутреннего диаметра ножки держателя фильтра, высота 2 – 2,5 мм. Фильтры помещают в стеклянный стакан, заливают ацетоном и тщательно отжимают стеклянной палочкой, сливают ацетон. Эту операцию ещё дважды повторяют ацетоном, а затем трижды гексаном. Промытые фильтры тщательно отжимают стеклянной палочкой, сливая следы растворителя и сушат на воздухе. Высушенные фильтры хранят в склянке с пришлифованной пробкой.

7.6. Отбор и хранение 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».

7.6.1. Определение максимально-разовой концентрации

Воздух с объемным расходом 5 дм^3/мин аспирируют последовательно через фильтр АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20 и фильтр из полиуретана, помещенный в ножку держателя фильтра. Для измерения 0,5 ПДК следует отобрать 40 дм^3 воздуха.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильной камере при температуре 4°С не более 5 дней.

7.6.2. Определение средне-суточной концентрации

Воздух с объемным расходом 5 дм^3/мин аспирируют последовательно через фильтр АФА–ВП–20 или АФА–ХА–20 и фильтр из полиуретана, помещенный в ножку держателя фильтра. Для измерения 0,5 ПДК следует за сутки отобрать 2000 дм^3 воздуха. Для этого воздух аспирируют в течении 20 мин 20 раз в сутки с интервалами 1 час ÷ 1 час 20 мин.

Фильтры с отобранными пробами, помещенные в полиэтиленовые пакеты, хранят в холодильной камере при температуре 4°С не более 5 дней.

8. Выполнение измерений

Фильтры с отобранной пробой пинцетом вынимают из фильтродержателя, помещают в стакан вместимостью 50 см^3 и экстрагируют диазинон трижды 10 см^3 гексана. Экстракты сливают в грушевидную колбу вместимостью 50 см^3, отжимая каждый раз фильтры стеклянной палочкой. Объединенный экстракт концентрируют на ротационном вакуумном испарителе до объёма 2-3 мкл при температуре бани 50°С. Следы растворителя отдувают слабым током теплого воздуха.

К сухому остатку пипеткой добавляют 2 см^3 гексана. Колбу закрывают пробкой на шлифе, и её стенки обмывают растворителем. В хроматограф вводят (для определения максимально-разовой концентрации) 1 мкл и 2 мкл (для определения средне-суточной концентрации) полученного раствора в двух повторностях, а затем в двух повторностях вводят стандартные растворы сравнения. Ввод проб осуществляется

микрошприцем через самоуплотняющуюся мембрану хроматографа. Скорость ввода и объем вводимых проб должны быть постоянным.

Хроматографирование проводят в условиях указанных в п. 7.6.

Качественное определение проводят по времени удерживания, а количественное – методом соотношения со стандартом путем сравнения высоты пика рабочей пробы с высотой пика стандартного раствора, которая наиболее близка к высоте пика рабочей пробы.

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

9. Обработка результатов измерений

Содержание диазинона в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C_{cm} \cdot V}{V_a \cdot V_{20}},$$

где C_{cm} – количество стандарта, введенного в хроматограф, нг

V – общий объем рабочего раствора, см^3;

V_a – объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл;

V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям (давление760 мм.рт.ст., температура 20°С), дм^3.

$$V_{20} = \frac{V_t \cdot 0,386 \cdot P}{(273 + t)},$$

где V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, дм^3;

t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С.

P – барометрическое давление, мм. рт. ст.;

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

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

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

$d_{отн}$ – норматив оперативного контроля сходимости, % (равен 10%)

Если при введении в хроматограф получаются слишком большие пики или происходит «зашкаливание», к рабочему раствору пипеткой добавляют замеренное количество гексана и анализируют более разбавленный раствор. Примечание: идентификация и расчет концентрации в пробах могут быть проведены с помощью программ обработки хроматографических данных с применением компьютера, включенного в аналитическую систему.

10. Оформление результатов измерений

Результат количественного анализа представляют в виде:

Результат количественного анализа $\overline{X}$ (мг/м^3), характеристика погрешности δ, Δ %, $P = 0{,}95$ или $\overline{X} \pm \Delta$ мг/м^3, $P = 0{,}95$, где

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

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

Если содержание вещества менее нижней границы диапазона определяемых концентраций, результаты анализа представляются в виде:

«содержание диазинона в максимально-разовой пробе атмосферного воздуха – менее 0,005 мг/м^3»*

* - 0,005мг/м^3 предел обнаружения диазинона при отборе 40 дм^3 воздуха.

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

Алдошина Т.В. ст.н.с., Соболева Д.А., к.х.н. ст.н.с. ФГУП «ВНИИХСЗР», 115088, Москва, Угрешская ул., д. 31.
Тел. (495) 679-34-27.

13. Литературные источники

1. «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». ГН 2.1.6.1338-03, МЗО, Россия, 2003 г., стр. 32, № 327.

2. «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды» (Перечень), ГН 1.2.1323-03, МЗО, М., 2003, стр. 30, № 133.

gost.e-ecolog.ru