

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

**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-эпидемиологическому 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**

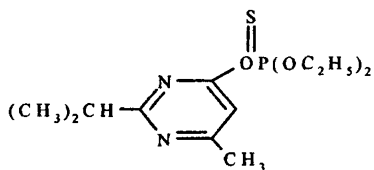
**Методические указания
МУК 4.1.2372-08**

Настоящие методические указания устанавливают методику газожидкостной хроматографии для определения массовой концентрации диазинона в атмосферном воздухе в диапазоне 0,005 – 0,05 мг/м³ при определении максимально-разовой концентрации и 0,00005 – 0,0005 мг/м³ при определении средне-суточной концентрации диазинона.

Диазинон

Химическое название вещества по номенклатуре IUPAC

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



C₁₂H₂₁N₂O₃PS.

Мол. масса 304,4

МУК 4.1. 2372-08

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

Растворимость в воде при 25°C 40 мг/дм³. Хорошо растворим в ацетоне, хлороформе, ксилоле, бензоле, этаноле. Коэффициент распределения

н-октанол/вода $\text{Log } K_{ow} - 3,3$

Неустойчив по отношению к действию кислот и щелочей, в воде гидролизуется: $T_{0,5}$ (20°C) \approx 12 час (рН 3,1); 185 дней (рН 7,4); 6 дней (рН 10,4).

Разлагается при температуре выше 120°C.

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/м³ максимально-разовая (1) и 0,0001 мг/м³ средне-суточная (2).

ПДК в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м³.

1. Погрешность измерений

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

2. Метод измерения

Измерение концентрации диазинона выполняют методом газожидкостной хроматографии с термоионным детектором.

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

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

Нижний предел измерения в воздухе – 0,005 мг/м³ при определении максимально-разовой и 0,00005 мг/м³ 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 см³ ГОСТ 1770–74

Концентраторы грушевидные, вместимостью 50 см³ ГОСТ 10394-75

Пробирки градуированные с пробками на шлифах вместимостью 5 см³ ГОСТ 1770–74

Пипетки градуированные на 1, 2 и 5 см³ ГОСТ 20292–74

МУК 4.1. 2372-08

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 или из генератора водорода	ГОСТ 3022-80 ТУ 51-940-80
Воздух из баллона с редуктором или нагнетаемый компрессором.	ГОСТ 9010-80
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%ХЕ–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 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 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 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 см³/мин в режиме программирования температуры от 50 до 300°C со скоростью нагрева 2°C/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 300°C в течение 6÷8 час без подсоединения колонки к детектору. Колонку с фазой 5% ХЕ–60 кондиционируют в при скорости азота 35см³/мин в режиме программирования температуры от 50 до 240°C со скоростью нагрева 2°C/мин, а затем в изотермическом режиме при температуре 240°C 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 термомионным 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 · 10 ⁻¹⁰ МА	64 · 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/см³ (раствор № 1) и 1 мкг/см³ (раствор № 2).

Стандартный раствор № 1 готовят растворением 10 мг диазинона в гексане в мерной колбе на 100 см³. Для приготовления стандартного раствора № 2 из раствора № 1 пипеткой на 1 см³ отбирают 1 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ 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 см³ с пробками на шлифах.

В пробирки градуированной пипеткой на 2 см³ последовательно вносят 0,2; 0,4; 0,8, и 2,0 см³ стандартного раствора № 2, что соответствует 0,2, 0,4, 0,8, и 2,0 мкг и доводят до 2 см³ 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/см³.

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 дм³/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 дм³ 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 дм³/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 дм³ 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 держателя, помещают в стакан вместимостью 50 см³ и экстрагируют диазинон трижды 10 см³ гексана. Экстракты сливают в грушевидную колбу вместимостью 50 см³, отжимая каждый раз фильтры стеклянной палочкой. Объединенный экстракт концентрируют на ротационном вакуумном испарителе до объема 2-3 мкл при температуре бани 50°С. Следы растворителя отдувают слабым током теплого воздуха.

К сухому остатку пипеткой добавляют 2 см³ 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/м³ 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, см³;
 V_a – объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл;
 –
 V_{20} – объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям (давление 760 мм.рт.ст., температура 20°C), дм³.

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

где V_t – объем воздуха, отобранный для анализа, дм³;

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

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

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

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

где d – норматив оперативного контроля сходимости, мг/м³

$d_{\text{отн}}$ – 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 \bar{X} (мг/м³), характеристика погрешности δ , Δ %, $P = 0,95$ или $\bar{X} \pm \Delta$ мг/м³, $P = 0,95$, где

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

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

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

«содержание диазинона в максимально-разовой пробе атмосферного воздуха – менее 0,005 мг/м³»*

* - 0,005 мг/м³ предел обнаружения диазинона при отборе 40 дм³ 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.