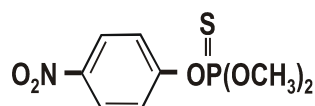


dr TERESA NAZIMEK
Instytut Medycyny Wsi
im. Witolda Chodźki
20-950 Lublin
ul. Jaczewskiego 2

Paration metylowy – metoda oznaczania



Numer CAS: 298-00-0

Numer indeksowy: 015-035-00-7

Słowa kluczowe: paration metylowy, stanowiska pracy, chromatografia gazowa (NPD).

Key words: parathion-methyl, work places, GC-NPD.

Metoda polega na pobraniu zawartego w powietrzu parationu metylowego na sorbent – żel krzemionkowy z chemicznie związaną fazą oktadecylową (ODS-C₁₈) i ekstrakcji substancji z sorbentu eterem dietylowym. Suchą pozostałość po odparowaniu eteru rozpuszcza się w cykloheksanie.

Paration metylowy oznacza się w otrzymanym roztworze metodą chromatografii gazowej z detektorem azotowo-fosforowym (NPD) na kolumnie kapilarnej.

Najmniejsze stężenie parationu metylowego, jakie można oznaczać podaną metodą, wynosi 0,025 mg/m³.

UWAGI WSTĘPNE

Paration metylowy (tiofosforan *O,O*-dimetylo-*O*-4-nitrofenylu), związek z grupy fosforoorganicznych jest substancją biologicznie czynną, wchodzącą w skład owadobójczych środków ochrony roślin. Do organizmu człowieka wchłania się z dróg oddechowych, drogą pokarmową oraz przez skórę.

W rozporządzeniu ministra zdrowia z dnia 2 września 2003 r. w sprawie wykazu substancji niebezpiecznych wraz z ich klasyfikacją i oznakowaniem (DzU nr 199, poz. 1948) paration metylowy jest oznakowany jako substancja: T+ – bardzo toksyczna i R24-28 (działa bardzo toksycznie w kontakcie ze skórą, po połknięciu i w przypadku narażenia drogą oddechową).

Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) parationu metylowego, podana w rozporządzeniu ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie

najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (DzU nr 217, poz. 1833), wynosi $0,1 \text{ mg/m}^3$ a wartość NDSCh – $0,6 \text{ mg/m}^3$.

PROCEDURA ANALITYCZNA

1. Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do oznaczania zawartości parationu metylowego (tiofosforan *O,O*-dimetylo-*O*-4-nitrofenylu) w powietrzu na stanowiskach pracy, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Najmniejsze stężenie parationu metylowego, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza wg rozdziału 7. i wykonania oznaczania wg rozdziału 10., wynosi $0,025 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-07:2002 Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na pobraniu zawartego w powietrzu parationu metylowego na sorbent – żel krzemionkowy z chemicznie związaną fazą oktadecylową (ODS-C₁₈), ekstrakcji eterem dietylowym, odparowaniu eteru, rozpuszczeniu suchej pozostałości w cykloheksanie i oznaczaniu zawartości związku w ekstrakcie metodą chromatografii gazowej z detektorem azotowo-fosforowym (NPD) na kolumnie kapilarnej.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

Wszystkie substancje stosowane w analizie należy odważać z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

4.3. Postępowanie z substancjami toksycznymi

Prace z odczynnikiem toksycznym należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem. Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu szczelnych pojemnikach i przekazywać uprawnionym instytucjom do utylizacji.

5. Odczynniki roztwory

5.1. Cykloheksan

Stosować wg rozdziału 4.1.

5.2. Eter dietylowy

Stosować wg rozdziału 4.1.

5.3. Gazy sprężone do chromatografu

Stosować azot jako gaz nośny oraz wodór i powietrze o czystości wg instrukcji do chromatografu.

5.4. Roztwór wzorcowy podstawowy parationu metylowego

Odważyć 100 mg parationu metylowego, przenieść do kolby pomiarowej o pojemności 100 ml zawierającej około 50 ml cykloheksanu wg punktu 5.1. Po rozpuszczeniu uzupełnić cykloheksanem do kreski i wymieszać; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 1 mg parationu metylowego.

5.5. Roztwór do wyznaczania współczynnika odzysku

Do kolby pomiarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., uzupełnić cykloheksanem do kreski i wymieszać; 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,1 mg parationu metylowego.

5.6. Roztwory wzorcowe robocze parationu metylowego

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć kolejno: 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 i 0,1 ml roztworu wzorcowego podstawowego wg punktu 5.4., dopełnić cykloheksanem do kreski i wymieszać. Stężenie parationu metylowego w tak przygotowanych roztworach wynosi odpowiednio: 1; 2; 4; 6; 8 i 10 $\mu\text{g/ml}$.

Roztwory parationu metylowego szczelnie zamknięte i przechowywane w temperaturze około +5 °C są trwałe przez trzy miesiące.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem azotowo-fosforowym i elektronicznym integratorem.

6.2. Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział parationu metylowego od cykloheksanu i innych substancji współwystępujących w badanym powietrzu, np. kolumnę kapilarną HP-5 o długości 10 m i średnicy wewnętrznej 0,53 mm z usieciowaną żywicą fenylometylo-silokonową o grubości filmu 2,65 μm .

6.3. Mikrostrzykawki

Stosować mikrostrzykawki do cieczy o pojemności: 1; 10 i 100 μl .

6.4. Pipety

Stosować pipety automatyczne.

6.5. Pompa

Stosować pompę ssącą z przepływomierzem umożliwiającą pobieranie próbek ze stałym strumieniem objętości wg rozdziału 7.

6.6. Próbniki do pobierania próbek pestycydów z powietrza

Stosować próbki wypełnione żelazem krzemionkowym z chemicznie związaną fazą oktadecylową. Próbnik regenerować przed pobraniem próbki, przepuszczając przez niego eter dietylowy wg punktu 5.2., zgodnie z instrukcją producenta.

Każdą partię próbników należy zbadać wg rozdziału 11. i ustalić współczynnik desorpcji dla parationu metylowego.

6.7. Wyparka próżniowa

Stosować wyparkę próżniową wyposażoną w probówki lub kolby kuliste o pojemności 50 ml ze szlifem dopasowanym do szlifu wyparki.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać wg zasad podanych w normie PN-Z-04008-07:2002. W miejscu pobierania próbek przez próbnik wg punktu 6.6. przepuścić 40 l badanego powietrza, przy stałym strumieniu objętości nie większym niż 1 l/min.

Pobrane próbki przechowywane w temperaturze około +5 °C są trwałe przez okres jednego tygodnia.

8. Warunki pracy chromatografu

Należy dobrać takie warunki pracy chromatografu, aby uzyskać rozdziel parationu metylowego od cykloheksanu i substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu.

W wypadku stosowania chromatografu wg punktu 6.1. i kolumny wg punktu 6.2. oznaczanie najlepiej wykonać w następujących warunkach:

– temperatura kolumny	190 °C
– temperatura dozownika	200 °C
– temperatura detektora	250 °C
– strumień objętości azotu przez kolumnę	7 ml/min
– strumień objętości azotu całkowitego	30 ml/min
– strumień objętości wodoru	3,5 ml/min
– strumień objętości powietrza	100 ml/min.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić kolejno za pomocą mikrostrzykawki wg punktu 6.3. po 1 µl roztworów wzorcowych roboczych wg punktu 5.6. Z każdego roztworu wzorcowego wykonać co najmniej dwukrotny pomiar. Odczytać powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami oznaczeń a wartością średnią nie powinna być większa niż 5% wartości średniej. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie parationu metylowego w roztworach wzorcowych, w mikrogramach na mililitr, a na osi rzędnych – średnie powierzchnie pików obliczone ze wskazań integratora.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczenia

Próbnik z pobraną próbką powietrza umieścić w pozycji pionowej wlotem powietrza do dołu i przepuszczać przez niego eter dietylowy z szybkością przepływu około 0,5 ml/min.

Zebrać około 20 ml ekstraktu do próbówki wyparki próżniowej, następnie ekstrakt odparować w temperaturze pokojowej do suchej pozostałości, a suchą pozostałość rozpuścić w 1 ml cykloheksanu. Wykonać analizę chromatograficzną ekstraktu w warunkach określonych w rozdziale 8. Wykonać co najmniej dwukrotny pomiar, odczytać z chromatogramów powierzchnie pików wg wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną.

Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość parationu metylowego w ekstrakcie.

11. Wyznaczanie współczynnika odzysku

Do pięciu z sześciu próbników wg punktu 6.6. wprowadzić po 50 µl roztworu do wyznaczenia współczynnika odzysku wg punktu 5.5. Następnie przeprowadzić ekstrakcję i oznaczanie wg rozdziału 10. Ekstrakt z próbnika bez parationu metylowego przyjąć za roztwór kontrolny.

Jednocześnie wykonać oznaczenie parationu metylowego w co najmniej trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez wprowadzenie 0,5 ml roztworu wzorcowego pośredniego wg punktu 5.5. do kolb pomiarowych o pojemności 10 ml i dopełnienie ich cykloheksanem do kreski.

Współczynnik odzysku parationu metylowego (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

- P_d – średnia powierzchnia piku parationu metylowego na chromatogramach roztworu po ekstrakcji
- P_p – średnia powierzchnia piku parationu metylowego na chromatogramach roztworu porównawczego
- P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji parationu metylowego na chromatogramach roztworu kontrolnego.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynnika odzysku dla parationu metylowego (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik odzysku należy zawsze wyznaczać dla nowej partii próbników.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie parationu metylowego (X) w badanym powietrzu obliczyć, w miligramach na metr sześcienny, na podstawie wzoru:

$$X = \frac{c \cdot V_1}{V \cdot \bar{d}},$$

w którym:

- c – stężenie parationu metylowego w roztworze badanym, w mikrogramach na mililitr
- V_1 – objętość roztworu badanego, w mililitrach
- V – objętość przepuszczonego powietrza, w litrach
- (\bar{d}) – średnia wartość współczynnika desorpcji oznaczanego wg rozdziału 11.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard, model 5890, seria II z detektorem azotowo-fosforowym, elektronicznym integratorem oraz kolumną kapilarną HP-5, uzyskując następujące dane walidacyjne:

- współczynnik korelacji, charakteryzujący liniowość krzywej wzorcowej: $R = 0,999$
- współczynnik zmienności dla roztworu wzorcowego o stężeniu 2 $\mu\text{g/ml}$: 4,32%
- współczynnik zmienności dla roztworu wzorcowego o stężeniu 8 $\mu\text{g/ml}$: 1,79%
- średni współczynnik odzysku dla roztworu o stężeniu 2 $\mu\text{g/ml}$: 0,97 (współczynnik zmienności: 2,63%)

- średni współczynnik odzysku dla roztworu o stężeniu 5 µg/ml: 0,98 (współczynnik zmienności: 0,94%)
- oznaczalność metody: 0,025 mg/m³.

TERESA NAZIMEK

Parathion-methyl – determination method

A b s t r a c t

This method is based on the adsorption of parathion-methyl vapours on silica gel with chemically bounded octadecyl phase ODS-C₁₈, extraction of the compound with diethyl ether and then determination in the obtained solution by capillary gas chromatography (GC-NPD).

The determination limit of this method is 0.025 mg/m³.