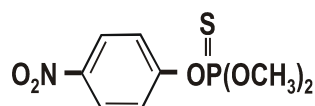


dr TERESA NAZIMEK  
Instytut Medycyny Wsi  
im. Witolda Chodźki  
20-950 Lublin  
ul. Jaczewskiego 2

# 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-C<sub>18</sub>) 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/m<sup>3</sup>.

## 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 mg/m<sup>3</sup> a wartość NDSCh – 0,6 mg/m<sup>3</sup>.

## **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 mg/m<sup>3</sup>.

### **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-C<sub>18</sub>), 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 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 µg/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/m<sup>3</sup>.

*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-C<sub>18</sub>, 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/m<sup>3</sup>.