ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде

т. 16, р. II

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных Группой экспертов при Госкомисси
болезнями растений и сорняками

Москва — 1987 г.

gost.e-ecolog.ru

" УТВЕРЖДАЮ "
ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
САНИТАРНОГО ВРАЧА СССР

А.И.ЗАЙЧЕНКО

"22" мая 1985 г.
№ 3889-85

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В ПОЧВАХ, ПРИРОДНОЙ ВОДЕ, СУШЕНЫХ ПЛОДАХ И ОВОЩАХ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

Краткая характеристика микроэлемента - меди

Медь - микроэлемент широкого диапазона действия. В оптимальных дозах она оказывает полезное влияние на обмен веществ в организме, на предупреждение в течение различных заболеваний у животных и человека, на повышение продуктивности растений, улучшение качества и состава продуктов питания. При недостатке подвижной меди в почве у зерновых злаков и трав резко снижается урожай и ухудшаются их качества, что в дальнейшем отражается на организме животных и человека. Избыток подвижной меди вреден для здоровья человека и животных. Доза 0,2-0,5 г. вызывает интоксикацию, а доза 10 г. является смертельной.

Соединения меди стабильны во внешней среде и активно участвуют в кругообороте веществ в природе и миграции по одному из экологических путей: почва-растение-человек, почва-вода-человек, почва-воздух-человек.

В связи с широким использованием медьсодержащих пестицидов возникла проблема загрязнения окружающей среды медью. Установлено, что внесение медьсодержащих пестицидов в почву приводит к накоплению меди в водоемах, растениях, загрязнению плодов и овощей. Так, например, концентрация меди в яблоках, обработанных 1%-ной бордосской жидкостью, составляла 4,14 мг/кг, в то время, как на яблоках, отобранных

на контрольном участке – 0,93 мг/кг.

В связи с этим разработаны величины ПДК по меди, являющиеся критерием санитарной охраны от загрязнений различных объектов: почвы, воды, растений, плодов, не позволяющие превысить возможность их индивидуального или совместного действия на организм человека. ПДК по меди в воде водоемов санитарно-бытового назначения составляет 0,1 мг/л, МДУ во фруктах и овощах составляет 5 мг/кг меди.

Учитывая, что пороговая концентрация химических веществ в почве устанавливается не только по общесанитарному, органолептическому, но и водно-миграционному показателям вредности, а также неоспоримую роль меди при накоплении ее в природной воде, плодах и растениях, нами разработаны методические указания определения меди в названных объектах полярографическим методом.

Методика определения остаточных количеств меди полярографическим методом.

Основные положения. Метод основан на полярографическом определении меди в переменнотоковом и классическом режимах. Оба варианта метода могут быть выполнены на одном и том же полярографе серийного выпуска, например, ПШТ-1, сочетающем работу в этих режимах полярографирования.

Методика определения меди в природной воде и в почвенных вытяжках полярографическим методом.

Принцип метода. Извлечение из почвы подвижных форм меди осуществляется аммонийно-ацетатным буферным раствором с pH 4,8. После минерализации проб и растворения осадка в фоновом растворе 1 М HCl проводят полярографирование раствора в переменнотоковом режиме. В 1 М солянокислом растворе наблюдается хорошо выраженный пик меди при потенциале -0,3 В относительно донной ртути /рис. 1/. При анализе природной воды проводят те же операции, за исключением операций, связанных с извлечением меди.

Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых содержаний меди в вытяжках из почв сос - тавляет 0,0I - 2 мг/л, в природных водах 0,003 - 2 мг/л. Нижняя граница определяемых содержаний I,5 мкг; 0,0I мг/л почвенной вытяжки 0,008 мг/л природной воды.

Таблица I

Метрологическая характеристика полярографического определения подвижной меди в почвах.(почвенных вытяжках).

N п/п	n	Найдено C_{Cu}, мг/л			
		$\bar{c}$	$S \cdot 10^3$	S_r	$\bar{c} \pm \delta$ (p = 0,95)
I	8	0,0II	2,96	0,25	0,0II ± 0,002
2	9	0,026	I,64	0,06	0,026 ± 0,00I
3	9	0,038	3,46	0,09	0,038 ± 0,003
4	9	0,4I2	I,42	0,03	0,4I2 ± 0,00I
5	4	I,253	3,40	0,03	I,253 ± 0,005

Таблица 2

Метрологическая характеристика полярографического определения меди в природной воде.

N п/п	n	C_{Cu}, мг/л				
		внесено	найдено	$S \cdot 10^4$	S_r	$\bar{c} \pm \delta$ (p = 0,95)
I	4	0,008	0,009	8,34	0,09	0,009 ± 0,00I
2	4	0,0I5	0,0I7	24,9	0,I5	0,0I7 ± 0,003
3	7	0,032	0,032	26,2	0,08	0,032 ± 0,002
4	5	0,064	0,063	I8,0	0,03	0,063 ± 0,003

Избирательность метода в присутствии пестицидов, близких по химическому строению и области определения.

Метод селективен к меди.

Реактивы и материалы.

Кислота серная, ГОСТ 4204-77, H_2SO_4 х.ч. конц.

Кислота уксусная, ГОСТ 61-75, CH_3COOH х.ч. конц. 98 %.

Аммиак водный, ГОСТ 3760-79, NH_4OH х.ч. 25 %.

Кислота азотная, ГОСТ 4461-67, HNO_3 ч. 56 %.

Перекись водорода (пергидроль), ГОСТ 10929-76 H_2O_2 х.ч. 30 %.

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, HCl х.ч. конц. 35-38 %.

и 1 М водный раствор

Меди ацетат, ГОСТ 5852-79 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ч.д.а.

Стандартные 10^{-2} М, 10^{-4} М и $5 \cdot 10^{-4}$ М водные растворы.

Навеску 0,2416 г ацетата меди переносят в мерную колбу на 100 мл, растворяют в нескольких миллилитрах 1 М соляной кислоты и доводят до метки тем же 1 М солянокислым раствором (10^{-2} М раствор). Растворы 10^{-4} М и $5 \cdot 10^{-4}$М готовят сто- и пятидесятикратным разбавлением 10^{-2} М раствора 1 М соляной кислотой.

Ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8:

108 мл 98 %-ной уксусной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 600-700 мл, приливают 75 мл 25 %-ного раствора аммиака, перемешивают и доводят дистиллированной водой до 1 л. Проверяют pH полученного раствора.

Дистиллированная вода.

Приборы, аппаратура и посуда

Колбы конические емкостью 500 мл, ГОСТ 10394-72

Чашки фарфоровые емкостью 50 и 100 мл, ГОСТ 9147-73.

Цилиндры мерные емкостью 50 и 250 мл, ГОСТ 1770-64

Пипетки градуированные емкостью 1, 2, 5 мл, ГОСТ 7851-74

Воронки стеклянные диаметр 35 и 75 мм, ГОСТ 8613-64

Пробирки мерные емкостью 10 мл, ГОСТ 10515-63

Колбы мерные емкостью 100 мл, ГОСТ 1770-64

Фильтры бумажные

Электроплитка

Полярограф серийного выпуска ПТ-1

Полярографическая ячейка

Баллон с азотом или аргоном

Отбор пробы.

Отбор проб производится в соответствии с унифицированными правилами отбора проб с/х продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов, утвержденными заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 21.08-79 г. за № 2051-79.

Приготовление почвенных вытяжек. Из 100 г воздушно сухой измельченной почвы отбирают среднюю пробу 25 г (Р). Навеску помещают в коническую колбу объемом 300-350 мл, приливают 250 мл (V) ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8 и встряхивают на ротаторе в течение часа. Отфильтровывают полученную вытяжку.

Вода. Отбирают пробу воды в количестве 0,5 - 2 л и оттуда берут аликвотную часть объемом 50 - 200 мл.

Подготовка к определению.

Почвенные вытяжки. В фарфоровую чашку помещают 50 мл или 100 мл (V_1) вытяжки из почвы и выпаривают досуха на электрической плитке при минимальном нагреве. Сухой остаток смачивают 5-10 каплями азотной кислоты (концентрированной) и 3-5 каплями 30 %-ной перекиси водорода и снова выпаривают досуха. При этом цвет остатка становится белым или светло-желтым. Если темная окраска не исчезла, повторяют обработку азотной кислотой и перекисью водорода с последующим выпариванием. Полученный сухой остаток смачивают 0,5 - 1 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой проводят трижды. Затем сухой остаток оставляют на электри-

чвокой плитке еще в течение часа, охлаждают и растворяют в точном объеме (V_2) 6 или 12 мл фонового раствора 1 М соляной кислоты. Отбирают 5 мл (V_x) полученного раствора в полярографическую ячейку, продувают током азота в течение 20 минут и полярографируют в переменнотоковом режиме.

Вода. В фарфоровую чашку помещают 4 50 или 100 мл (V_1) воды упаривают до половины объема, добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты и 3 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Полученный сухой остаток растворяют в точном объеме (V_2) 6 мл фонового раствора 1 М соляной кислоты, 5 мл (V_x) полученного раствора переносят в полярографическую ячейку и после продувки током азота полярографируют.

Проведение определения.

Полярографическое определение меди проводят на полярографе переменного тока. В качестве индикаторного электрода используют ртутный капающий электрод (катод) с постоянной скоростью истечения от 15 до 20 капель в минуту. Анодом служит ртутное дно. Интервал поляризации от – 0,1 до – 0,7 В. Диапазон тока в зависимости от высоты пика берется равным 5, 10 или 20 при амплитуде $\Phi 2$ до 16 мВ. Перед записью полярограммы исследуемый раствор продувают током азота или аргона в течение 20 минут для удаления растворенного кислорода. Записывают полярограмму и измеряют высоту пика h_1. Определение содержания меди в анализируемом растворе проводят методом добавок. Вносят в анализируемый раствор отмеренный объем стандартного раствора ацетата меди, продувают током азота или аргона 3–5 минут и вновь полярографируют. Измеряют высоту пика h_2.

Обработка результатов анализа.

Содержание меди C_x мг/мл в полярографируемом растворе определяют по следующей формуле:

$$C_x = \frac{C_{ст}}{\frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{V_x + V_{доб}}{V_{доб}} - \frac{V_x}{V_{доб}}}$$

где $C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора, мг/мл

h_1 – высота пика анализируемого раствора , мм

h_2 – высота пика после внесения добавки стандартного раствора, мм

V_x – объем полярографируемого раствора, мл

$V_{доб}$ – объем добавки стандартного раствора, мл

Содержание меди C_1 мг/л в пробе (почвенная вытяжка, вода) рассчитывают по следующей формуле ;

$$C_I = \frac{C_x \cdot V_2 \cdot 1000}{} \text{ мг/л или в пересчете на кг почвы:}$$

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V}{P} \text{ мг/кг , где:}$$

V, P, V_1 и V_2 см. в тексте выше.

Полученные результаты обрабатывают статистически, рассчитывая $\bar{C}$, S , $S_{\bar{x}}$, и δ по известным формулам.

Методика определения меди в сушеных плодах и овощах.

Принцип метода.

Метод основан на озолении пробы овощей и плодов, растворении полученной золы, последующем восстановлении ионов меди на ртутном капельном электроде. При полярографировании в среде смеси I и NH_4OH и I и NH_4Cl наблюдается двуступенчатая волна с потенциалами полуволн $E^1_{I/2} = -0{,}273$ В и $E^2_{I/2} = -0{,}538$ В относительно насыщенного каломельного электрода. Для аналитических целей используется вторая полярографическая волна.

Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций от тысячных долей до 5-6 %.

Предел обнаружения 0,I мкг/мл или 0,I мг/кг продукта.

Реактивы и материалы.

Аммиак водный ГОСТ,3760-79 NH_4OH х.ч.

Аммоний хлористый, ГОСТ 3773272 NH_4Cl х.ч.

Сульфат натрия, ГОСТ I96-66 Na_2SO_3 ч.

Вода дистиллированная

Медь сернокислая, ГОСТ 4I65-78 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, ч.д.а.

Растворы, содержащие I,0 и 0,I мг/мл Cu^{2+}.

Навеску 3,93 г сернокислой меди помещают в мерную колбу объемом I л, растворяют и доводят до метки водой. Раствор, содержащий 0,I мг/мл Cu готовят десятикратным разбавлением исходного раствора в день построения градуировочного графика.

Желатин пищевой, 0,5 % раствор готовят растворением 0,5 г в I00 мл дистиллированной воды, нагретой до 80°С.

Фоновый раствор готовят растворением 53,5 г NH_4Cl в 350 мл концентрированного NH_4OH и доводят дистиллированной водой до объема I л.

Приборы, аппаратура, посуда.

Посуда мерная, стеклянная, лабораторная, ГОСТ 785I 274 емкостью колбы мерные I000, I00 и 25 мл;

пипетки I0 и I мл ;

Полярограф серийного выпуска ,

Полярографическая ячейка.

Печь муфельная

Отбор проб.

Отбор проб сушеных плодов производят по ГОСТ I200I-66, а овощей по ГОСТ I334I-67. Средний образец пробы измельчают, перемешивают и отберут для анализа 5 параллельных навесок по I0 г.

Подготовка к определению.

В чистые, предварительно прокаленные (450 - 500°С) и взвешенные фарфоровые тигли помещают I0 + 0,000I г сушеных плодов или овощей, обугливают на песчаной бане или электроплитке до появления серого

Метрологическая характеристика полярографического определения меди в сушеных плодах и овощах

Вид продукта	n	$C_{Cu^{2+}}$, мг/кг		S	S_r	$\bar{C} \pm \delta$ (p = 0,95)
		Внесено на сух. массу	Найдено на сух. массу			
Яблоки	10	Контроль	4,07	0,656	0,16	4,07 ± 0,48
"	5	5,35	8,66	0,500	0,05	3,66 ± 0,63
"	6	10,70	13,70	0,257	0,02	13,70 ± 0,27
Груши	5	Контроль	6,18	0,130	0,02	6,18 ± 0,16
"	5	2,66	8,41	0,764	0,09	8,41 ± 0,46
"	5	5,31	10,63	0,400	0,03	10,63 ± 0,50
"	5	10,62	15,78	0,266	0,01	15,78 ± 0,33
Сливы	6	Контроль	4,04	0,430	0,11	4,04 ± 0,37
"	7	2,78	6,90	0,610	0,11	6,90 ± 0,58
"	6	5,56	8,50	0,55	0,05	8,50 ± 0,55
"	5	11,11	16,40	1,840	0,11	16,40 ± 2,31
Картофель	6	Контроль	7,00	0,310	0,05	7,00 ± 0,33
"	7	2,70	9,70	0,270	0,04	9,70 ± 0,26
"	5	5,41	11,08	0,354	0,03	11,08 ± 0,44
"	6	10,82	17,09	0,827	0,05	17,09 ± 0,99
Морковь	10	Контроль	2,29	0,180	0,08	2,29 ± 0,13
"	5	2,64	4,10	0,308	0,08	4,10 ± 0,39
"	6	5,29	6,30	0,735	0,11	6,30 ± 0,78
"	6	10,58	11,50	0,863	0,07	11,50 ± 0,92
Петрушка	7	Контроль	9,76	0,825	0,08	9,76 ± 0,78
"	5	2,66	13,12	1,336	0,10	13,12 ± 1,67
"	6	5,32	17,94	0,652	0,04	17,94 ± 0,69
"	6	10,64	20,00	1,153	0,06	20,00 ± 1,23

цвета золы. Затем тигли с золой помещают на 2 – 3 часа в муфельную печь для озоления (450 – 500°С).

Тигли вынимают, охлаждают и золу обрабатывают 0,25 мл концентрированной азотной кислоты, закрывают не плотно крышками, высушивают на песчаной бане (0,5–1 час) и снова прокаливают в муфельной печи (450 – 500°С). Эти операции повторяют до тех пор, пока не исчезнут частицы угля в золе продукта. Начиная со второго озоления, сушка на песчаной бане не должна превышать 15 мин, а прокаливание в муфельной печи – 30 мин. Если необходима третья и более обработка золы азотной кислотой, то для обработки используют 0,1 н HNO_3 и содержимое выпаривают на электроплитке досуха. Полученный остаток растворяют в 5 – 10 мл дистиллированной воды, фильтруют через беззольный фильтр и количественно переносят в мерную колбу на 25 мл.

Проведение определения.

Раствор, полученный после растворения золы, нейтрализуют в мерной колбе несколькими каплями концентрированного аммиака по метилоранжу добавляют 1 мл 0,5 %-ного раствора желатины, 1 г сульфита натрия и доводят до метки раствором фона. Раствор полярографируют при выбранных условиях, найденных при построении градуировочного графика.

Построение градуировочного графика.

В мерные колбы емкостью 100 мл наливают раствор в следующих количествах: 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл для получения стандартной шкалы, содержанием 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг/мл меди соответственно. В каждую колбу добавляют 4 мл 5 %-ного раствора желатины, 4 г сульфита натрия и доводят до метки раствором фона. Наливают в электролизор донную ртуть и исследуемый раствор, в зависимости от периода капания ртути выбирают условия полярографирования: чувствительность, скорость изменения напряжения и снимают полярограмму от – 0,1 до – 0,7 В.

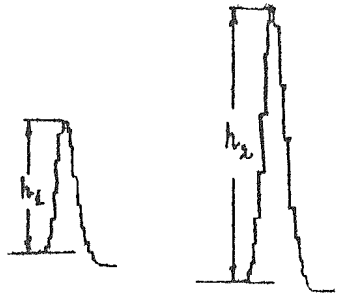

Рис. I. Полярограммы, полученные в растворе образца почвенной вытяжки до (h_I, мм) и после (h_2, мм) внесения добавки стандартного раствора меди. (E_0 = - 0,I5 В, диапазон тока I0 x I00, амплитуда 8, задержка 3, синхронизация 2).

На полученных полярограммах измеряют высоту второй волны и строят градуировочный график зависимости высоты полярографической волны от концентрации Cu^{2+} в мкг/мл.

Запись полярограммы и обработка результатов анализа.

Записывают полярограмму раствора, измеряют на полярограмме высоту волны и по градуировочному графику определяют концентрацию меди в растворе в мкг/мл.

Содержание меди X мг/кг на сухую массу продукта определяют по формуле

$$X = \frac{a \cdot V \cdot 100}{P \cdot (100 - б)} \quad \text{мг/кг}$$

где: a – содержание меди, мкг/мл найденное по градуировочному графику;

V – объем мерной колбы, в которой была растворена зола, мл;

P – навеска сухопродукта, г;

$б$ – влажность сухопродукта, %.

Требования безопасности.

Соблюдаются требования безопасности, необходимые при работе с химическими реактивами, органическими растворителями и ртутью.

Разработчики:

С.М.Бардин-Штейн, Е.Г.Чикрызова, И.И.Ватаман (Институт химии АН МССР, г.Кишинев)- Методика определения меди в почвенных вытяжках и природной воде методом переменнотоковой полярографии.

Г.И.Котляр (Торгово-экономический институт, г.Львов)-Методика определения меди в сушеных плодах и овощах методом классической полярографии.

gost.e-ecolog.ru