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

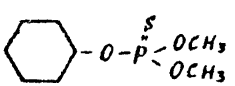
Москва — 1987 г.

gost.e-ecolog.ru

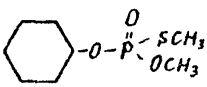
"Утверждаю"
Заместитель Главного
Государственного санитарного врача СССР
А.И.ЗАЙЧЕНКО
«22» мая 1985 г.
№ 3877-85

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЦИКЛОФОСА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Циклофос – смесь изомеров



тион



тиол

$C_8H_{17}O_3PS$

М.м. 224

Тион – изомер циклофоса – действующее начало – О,О -диметил–О циклогексилтионофосфат – светло–желтая подвижная жидкость, слабо растворима в воде и легко растворима в большинстве органических растворителей. Температура кипения 80–81°С/0,01 мм рт.ст., n_D^{20} = I,4845, d_4^{20} = I,I32.

Тиол–изомер циклофоса – действующее начало – S, О–диметил–О–циклогексилтиофосфат – светло–коричневая жидкость, плохо растворимая в воде и хорошо в большинстве органических растворителей, имеет слабый специфический запах. Температура кипения 94°С/0,01 мм рт.ст.

n_D^{20} = I,4880, d_4^{20} = I,I6I.

Препаративная форма препарата - 40% к.э., в которой I5% тиол и 25% - тион-изомера. При хранении отмечена тион-тиольная изомеризация При применении препарат может находиться в воздухе в виде паров и аэрозоля.

I. Характеристика метода

I. Определение циклофоса основано на хроматографировании анализируемого соединения на неподвижной фазе SE-30 с использованием термоионного детектора (ТИД).

2. Отбор проб производится с концентрированием (бумажный фильтр "синяя лента", пенополиуретановая крошка, ацетон).

3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы - тион-изомер-0,I мкг, тиол-изомер - 0,2 мкг.

4. Предел измерения в воздухе 0,2 мг/м^3 (при отборе I л воздуха)

5. Диапазон измеряемых концентраций 0,0I - 2 мг/м^3

6. Изомеры циклофоса определяются раздельно. Определению не мешают другие наполнители технического препарата.

7. Граница суммарной погрешности измерения: ± I8,I (тион-изомера) ±I6,2 (тиол-изомера).

8. ОБУВ циклофоса в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м^3

II. Реактивы, растворы, материалы

Ацетон, ч.,ГОСТ 2603-79

Сульфат натрия безводный,ч.,ГОСТ 4I66-76

Фильтры бумажные беззольные "синяя лента",ТУ 6-09-I678-77

Пенополиуретан (нарезанный ножницами до размера 0,5-I см), отмытый ацетоном в течение I2 часов в аппарате Сокслета

Стандартная фаза SE-30 5% на хроматоне N-AW-HMDS (0,I6-0,20 мм), Хемапол,ЧССР

Азот особой чистоты (содержания O_2 не более 0,003%),ГОСТ 9293-74, в баллонах с редуктором

Водород из баллона или получаемый из генератора водорода

Воздух из баллона или нагнетаемый компрессором

Основные стандартные растворы тион- и тиол - изомеров циклофоса в ацетоне I00 мкг/мл. Хранят в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Рабочие стандартные растворы изомеров циклофоса в ацетоне 0,I-0,5 мкг/мл готовят из основных стандартных растворов разведением в ацетоне. Хранят в холодильнике не более I0 дней.

При приготовлении стандартного раствора (100 мкг/мл) смеси изомеров циклофоса из 40% к.э. следует взять навеску 25 мг и растворить в мерной колбе в 100 мл ацетона. При этом содержание тион-изомера циклофоса будет 62 мкг/мл, а тиол-изомера 38 мкг/мл.

Ш. Приборы и посуда

Хроматограф с термоионным детектором
Хроматографическая колонка, стеклянная, длиной 1 м, диаметром 3,5 мм
Микрошприц на 10 мкл, МШ-10, ТУ 5Е-2.833.024
Электроаспиратор для отбора проб воздуха, ТУ 64-1-862-77
Фильтродержатели
Аллонжи плотно заполненные пенополиуретановой крошкой
Склянка для промывания и очистки газов (склянка Дрекселя), ТУ 25-11-1062-75
Ротационный вакуумный испаритель для отгонки растворителей, тип ИР-1М; ТУ 25-11-917-74
Водяная баня, ТУ 64-1-425-72
Колбы мерные, емкостью 25 мл, 50 мл, 100 мл, ГОСТ 1770-74
Стаканы химические емкостью 50, 100 мл, ГОСТ 10394-72
Колбы конические емкостью 100 мл, ГОСТ 10394-72
Колбы грушевидные, емкостью 50 мл, ОКШ 50-14/23 ТС, ГОСТ 10394-72
Пипетки на 1, 5, 10 мл , ГОСТ 1770-74

IУ. Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 0,5 л/мин аспирируют через фильтр "синяя лента" в фильтродержателе и последовательно соединенную с ним для поглощения паров склянку Дрекселя, содержащую 50 мл ацетона. Вместо склянки Дрекселя последовательно к фильтру может быть присоединен аллонж, заполненный пенополиуретановой крошкой, подготовленной как описано выше. При использовании пенополиуретановой крошки скорость отбора может быть увеличена до 2 л/мин при температуре отбора не выше 25°С и до 5л/мин при температуре отбора ниже 25°С. Для определения 1/2 ПДК следует отбирать не более 1 л воздуха. Длительность хранения проб в холодильнике не более 3-х дней.

У. Условия анализа

Бумажный фильтр, содержащий аэрозоль, из фильтродержателя помещают в коническую колбу и заливают 25 мл ацетона, закрывают колбу и встряхивают ее на аппарате для встряхивания в течение 3-х минут.

Сливают растворитель. Экстракцию повторяют. Объединенный экстракт сушат безводным сульфатом натрия (5–7 г) и сливают в колбу для отгонки растворителей.

Ацетон из поглотителя переносят в коническую колбу, ополаскивают поглотитель дважды 5–7 мл ацетона и объединяют смывы с основным раствором. Сушат раствор безводным сульфатом натрия (5–7 г), объединяют с экстрактом, полученным из фильтров, сливая в колбу для отгонки растворителей.

При использовании для отбора проб из паровой фазы вместо поглотителя с ацетоном пенополиуретановой крошки аллонж промывают ацетоном. Для этого конец аллонжа, который был присоединен со стороны фильтродержателя, опускают в колбу для отгонки растворителей, а к противоположному концу присоединяют на стык воронку и промывают сорбент 40–50 мл ацетона, собирая экстракт в колбу и объединяя его с экстрактом, полученным при температуре бани не более 40^{0}С ~ 0,5 мл Растворитель упаривают досуха на воздухе. Остаток в колбе растворяют в I мл н-гексана или ацетона и хроматографируют. Определение методом газожидкостной хроматографии.

Детектор – термионный (ТИД)

Ввод проб в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану

Шкала электрометра 2.10^{-10}а

Условия анализа

Длина колонки	–	I м
Диаметр колонки	–	3,5 мм
Твердый носитель	–	Хроматон N-A W -HMДS
Жидкая фаза	–	5% SE-30
Температура колонки	–	160^{0}
Температура испарителя	–	210^{0}
Температура газа-носителя азота	–	23 мл/мин
Скорость водорода	–	I4-I7 мл/мин
Скорость воздуха	–	400 мл/мин
Объем вводимой пробы	–	3–5 мкл
Время удерживания тион-изомера циклофоса	–	2,6 мин
Время удерживания тиол-изомер циклофоса	–	4,7 мин

Относительное время удерживания к $t_{уд}$ метафоса для тион-изомера - 0,19, тиол - изомера - 0,33.

Количественное определение проводят методом расчета по соотношениям / высота пика - концентрация. Для этого до и после анализа вводят в хроматограф по 3-5 мкл стандартного раствора, измеряют высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из 5 определений. Если при введении в хроматограф аликвотной части (3-5 мкл) конечного экстракта получают большие пики или происходит "зашкаливание", что свидетельствует о наличии большого количества анализируемого вещества, готовят более разбавленные растворы экстракта пробы.

Концентрацию препарата (X) в воздухе в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot H_2 \cdot У_2}{H_I \cdot У_I \cdot У_{20}}$$, где

C - количество препарата в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мг;

H_I - высота пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, мм;

H_2 - высота пика препарата в анализируемом растворе, введенном в хроматограф; мм;

$У_I$ - объем раствора пробы введенной в хроматограф; мкл;

$У_2$ - общий объем экстракта, мкл;

$У_{20}$ - объем пробы воздуха (м^3), приведенный к стандартным условиям по формуле:

$$У_{20} = \frac{У \cdot 293 \cdot P}{(273+t) \cdot 101,3}$$, где

У - объем отобранного воздуха при t °С в месте отбора пробы, м^3;

P - температура воздуха в месте отбора проб, °С;

УI. Техника безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила техники безопасности при работе с органическими растворителями и токсическими веществами.

УП. Разработчики

Письменная М.В., Клисенко М.А., НИИПИНТОКС, г.Киев

gost.e-ecolog.ru