МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

Сборник № 25

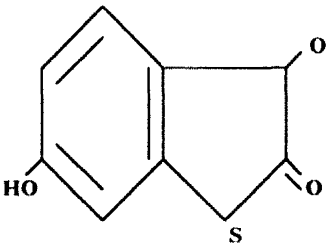
Москва
1997 г.

gost.e-ecolog.ru

Утверждено
Министерством здравоохранения СССР
"29" июля 1991 г.
№ 6168-91

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТИОЛОНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ.

1. Вводная часть.



Молекулярная масса: 168,17.

Эмпирическая формула: $C_7H_4O_3S$.

Тиолон. Химическое название 5-окси-1,3-бензоксатиолон-2. Белое кристаллическое вещество с Тпл. 169-173° С. Растворимость в %: в воде - 0,01 (25° С); в бензоле - 0,25 (20° С); этиловом спирте - 7,6 (20° С); ацетоне - 43,2 (20° С).

Стабилен при хранении в обычных условиях.

Применяется в качестве регуляторов роста растений в посевах хлопчатника.

Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м³ , в воздухе населенных мест 0,018 мг/м³.

2. Методика измерения концентраций тиолона в воздухе рабочей зоны методами тонкослойной хроматографии и спектрофотометрии.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Тонкослойная хроматография.

Метод основан на хроматографировании тиолона в тонком слое силикагеля на пластинках "Силуфол" в подвижной фазе гексан: ацетон (3:1) с обнаружением зон локализации обработкой пластинки 2%-ным раствором азотистокислого натрия и нагревания при 90-100° С.

Отбор проб проводится с концентрированием (бумажный фильтр "синяя лента").

Предел измерения 1 мкг в анализируемом объеме.

Предел измерения в воздухе 0,01 мг/м³ (при отборе 100 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций 0,01-0,5 мг/м³ .

Определению не мешают вещества, сопутствующие в производстве тиолона.

Граница суммарной погрешности измерения ± 25%.

Разработчики: Пиленкова И.И., Юркова Р.Г., НИТИГ,г.Уфа (метод ТСХ); Лузянин Б.П., Осипов В.Г., Шермакова Н.С., НИИХСЗР, г.Москва (метод спектрофотометрии).

2.1.2. Спектрофотометрия.

Метод основан на спектрофотометрировании метанольных экстрактов при длине волны 292 нм в кварцевой кювете с l=1 см.

Отбор пробы проводится с концентрированием (бумажный фильтр "синяя лента").

Предел измерения концентрации вещества в анализируемом объеме 0,004 мг/мл.

Предел измерения в воздухе 0,1 мг/м³ (при отборе 200 л воздуха).

Диапазон измеряемых концентраций 0,1-1,2 мг/м³ .

Определению не мешают вещества, сопутствующие в производстве тиолона .

Граница суммарной погрешности измерения ± 16%.

2.2. Реактивы, растворы и материалы.

Тиолон с содержанием основного вещества не менее 98%.

Ацетон, чда, ГОСТ 2603-79, или осч, ТУ 6-09-3513-82.

Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78.

Метиловый спирт, хч, ТУ 6-09-402-81.

Натрий азотистокислый, хч, ГОСТ 4197-47.

Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-1678-77.

Пластинки "Силуфол" фирмы "Хемапол" (ЧССР), размером 150 х 150 мм или аналогичные.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда.

Спектрофотометр СФ-46 или аналогичный прибор.

Аспирационное устройство.

Вакуумный насос.

Водоструйный насос, ГОСТ 25336-82.

Весы аналитические, ГОСТ 24101-80Е.

Набор разновесов Г-2-210, ГОСТ 7328-82.

Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106.

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Сушильный шкаф.

Камера хроматографическая стеклянная, типа СП-4,0, ГОСТ 25336-82Е.

Камера для опрыскивания пластинок, ГОСТ 11413-70.

Колбы грушевидные для отгонки растворителей, ГОСТ 25336-82Е, вместимостью 100 мл.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74Е, различной вместимости.

Колбы конические 1-100-29, ГОСТ 25336-82.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, различной вместимости, с ценой деления 0,01 и 0,1 мл.

Пробирки градуированные с пробками на шлифах, ГОСТ 1770-74Е, вместимостью 5 и 10 мл.

Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 10391-74.

Фильтродержатель ИРА-20 оп.

Цилиндры, ГОСТ 1770-74Е, различной вместимости.

Баня водяная, ТУ 64-1-2850-76.

Секундомер механический, ГОСТ 5072-79.

2.4. Отбор проб воздуха.

Воздух со скоростью 10 л/мин аспирируют через бумажный фильтр, помещенный в фильтродержатель. Для анализа отбирают 100 л (при анализе методом ТСХ) и 200 л (при анализе методом СФ). Пробы можно хранить в закрытых пробирках в течение недели. Для определения точного значения объема воздуха необходимо измерить температуру и давление в помещении.

2.5. Подготовка к выполнению измерений.

2.5.1. Метод тонкослойной хроматографии.

2.5.1.1. Приготовление стандартного раствора тиолона.

Готовят стандартный раствор тиолона концентрации 0,1 мг/л в мерной колбе вместимостью 250 мл растворением навески 0,0250 г в смеси гексана и ацетона, взятых в объемном соотношении 3:1. Раствор стабилен в течение недели.

2.5.1.2. Приготовление проявляющего реагента.

Готовят проявляющий реактив растворением 2 г азотистокислого натрия в 98 мл дистиллированной воды. Раствор устойчив в течение суток.

2.5.1.3. Подготовка камеры для хроматографирования.

Готовят подвижную фазу за 30 минут до хроматографирования смешением в хроматографической камере гексана и ацетона в объемном соотношении 3:1. Высота слоя подвижной фазы должна быть не более 0,5 см. Камеру после приготовления подвижной фазы закрывают пришлифованной стеклянной пластинкой.

2.5.2. Спектрофотометрический метод.

2.5.2.1. Приготовление стандартных растворов.

Готовят стандартный раствор тиолона концентрации 0,5 мг/мл в мерной колбе вместимостью 50 мл растворением навески 0;025 г в метиловом спирте. Для приготовления градуировочных растворов с концентрацией 5,10,20,40 и 60 мкг/мл соответственно отбирают по 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0 мл стандартного раствора, переносят в мерные колбы вместимостью 25 мл, доводят метанолом до метки и тщательно перемешивают.

2.5.2.2. Построение градуировочного графика.

Проводят измерение оптической плотности полученных градуировочных растворов на спектрофотометре при длине волны 292 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют метанол.

Осуществляют не менее 5 параллельных измерений. Находят среднее значение оптической плотности для каждой концентрации.

Строят градуировочный график зависимости величины оптической плотности (Д) от концентрации (А) тиолона в растворе (мкг/мл).

2.5.2.3. Определение коэффициента экстракции тиолона с фильтра (Кэ).

Взвешивают 0,02-0,03 г тиолона с погрешностью не более 0,0002 г, переносят в мерную колбу на 50 мл, растворяют в метаноле, доводят метанолом до метки и тщательно перемешивают. Наносят на фильтр от 100 до 500 мкл этого раствора и рассчитывают количество введенного вещества (m введено). Экстрагируют вещество с фильтра ацетоном. Для этого фильтр помещают в коническую колбу и заливают последовательно ацетоном четырьмя порциями по 10 мл. Первые три порции выдерживают по 30 мин, периодически помешивая, а затем сливают в грушевидную колбу. Последнюю порцию сливают в грушевидную колбу сразу. Полученный экстракт выпаривают на водяной бане (t=50÷60°C) под вакуумом водоструйного насоса. К сухому остатку добавляют 5 мл метанола и выдерживают 15 мин. Раствор переносят в кварцевые кюветы и измеряют оптическую плотность при λ=292 нм. С помощью градуировочного графика определяют массу вещества (m найдено). Далее по формуле

$$Кэ = \frac{m\ найдено}{m\ введено}$$

находят коэффициент экстракции.

2.6. Выполнение измерений.

2.6.1. Метод тонкослойной хроматографии.

Фильтр, свернутый трубочкой, переносят в пробирку вместимостью 10 мл и дважды экстрагируют ацетоном порциями по 10 мл и при интенсивном встряхивании в течение 1-2 мин. Экстракты сливают в отгонную колбу и концентрируют с помощью ротационного испарителя до 1-2 мл, затем в слабом токе воздуха досуха. Остаток растворяют в 0,5 мл смеси гексана с ацетоном (3:1).

На пластинке "Силуфол" на расстоянии 15 мм от края намечают линию старта. В середину линии старта количественно наносят раствор пробы. Слева и справа от пятна пробы наносят стандартную шкалу. Для этого в шесть пробирок вместимостью 5 мл вносят 0,01; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20 и 0,50 мл стандартного раствора тиолона, объем доводят смесью гексана с ацетоном (3:1) до 0,5 мл и содержание каждой пробирки наносят на пластинку на расстоянии 15 мм друг от друга. Диаметр пятен не должен превышать 10 мм. Содержание тиолона в пятнах стандартной шкалы соответствует 1,2,5,10,20 и 50 мкг.

Пластинку помещают в наклонном положении в хроматографическую камеру с подвижной фазой. После того,как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают из камеры, подсушивают на воздухе, опрыскивают из пульверизатора проявляющим реактивом и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 90-100° С до появления оранжевых пятен тиолона с R_f =0,37 на белом фоне. Окраска пятен и фона устойчива.

Количественное определение проводят либо с помощью денситометра, используя светофильтр с длиной волны 440-470 нм, по отношению интегральных значений содержания вещества в пятнах пробы и стандартного, либо путем измерения с помощью планиметра или прозрачной миллиметровой бумаги площади пятна пробы и соответствующего ему по интенсивности окраски стандартного пятна.

2.6.2. Спектрофотометрический метод.

Фильтр помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл и далее экстракцию, концентрирование и приготовление раствора для спектрофотометрирования ведут аналогично разделу 2.5.2.3. Определяют оптическую плотность (Д) полученного раствора.

2.7. Обработка результатов анализа.

Концентрацию тиолона в воздухе (С) в мг/м³ вычисляют по формулам (1) и (2).

При использовании метода тонкослойной хроматографии - по формуле (1).

$$C = \frac{a \cdot Sпр}{Sст \cdot Vст} \qquad (1)$$

где а - содержание тиолона в стандартном пятне, мкг;

Sпр - площадь пятна пробы, мм² ;

Sст - площадь стандартного пятна,мм² ;

Vст - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88 при 0° С (273° К) и 760 мм.рт.ст.,л.

При использовании метода спектрофотометрии - по формуле (2)

$$C = \frac{A \cdot в}{Кэ \cdot Vст}$$

где Кэ - коэффициент экстракции;

А - концентрация вещества, найденная по градуировочному графику, в анализируемом растворе, мкг/мл;

в - объем экстракта, приготовленного к анализу (5 мл);

Vст - объем воздуха, отобранный для анализа, приведенный к стандартным условиям, л.

3. Техника безопасности.

Соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях, а также правила, устройства техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях (отделениях и отделах) санитарно-эпидемических учреждений системы МЗ СССР № 2455-81 от 20.10.81 г.

Спектрофотометр должен эксплуатироваться в лабораторном помещении без повышенной влажности. Рабочее значение температуры от 10 до 35° С, относительная влажность не должна быть более 80% при температуре 25° С.

gost.e-ecolog.ru