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

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

Москва — 1987 г.

gost.e-ecolog.ru

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

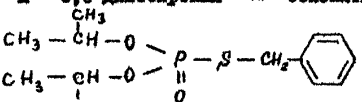
А.И. Заиченко

"27" апреля 1984 г.
№ 3005-84

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОБНАРУЖЕНИЮ РИЦИДА-П В ВОЗДУХЕ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЕГО ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

I. Краткая характеристика препарата.

Рицид -П - О,О-диизопропил - *S* -бензилтиофосфат.



$C_{13}H_{21}O_3PS$ Мол.масса 288,35

Рицид-П при 18°С представляет собой прозрачную жидкость с желтоватым оттенком, со слабым запахом. Плотность рицида-П - 1,099 г/мл. Температура кипения 126°С)при 0,04 мм рт.ст./.При 18°С в воде растворяется 0,1% рицида-П.Растворим в ацетоне, гексане,метиловом, этиловом,бензиловом спиртах, ксилоле и других органических растворителях.

Рицид-П выпускается в виде 50%-го концентрата эмульсии,имеющей светло-коричневую окраску.

Рицид-П является фунгицидом,рекомендованным для борьбы с пирикулярнозом риса.

ПДК рицида-П в воздухе рабочей зоны для условий сельскохозяйственного применения -0,3 мг/м^3 .

3.Методика определения рицида -П в воздухе.

2.I. Основные положения.

2.I.I.Принцип метода. Метод обнаружения рицида-П основан на извлечении препарата из исследуемых проб метиловым спиртом и на последующем

наружения его методом хроматографии в тонком слое силикагеля в системе растворителей:бензол-диэтиловый эфир/8:2/,проявителем пятен на хроматограмме служит смесь равных объёмов I,5%-го водного раствора нитрата серебра и 0,3%-го раствора бромфенолового синего в ацетоне. Метод количественного определения рицида-П основан на выделении его из исследуемых проб путём настаивания с метиловым спиртом, на хроматографической очистке,на минерализации выделенного препарата и определении фосфат-ионов.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций-5-70 мкг

Предел обнаружения-0,05 мг/м^3

Среднее значение определения-9I,67%

Число параллельных определений-5

Стандартное отклонение$\pm$3,I2%

Доверительный интервал среднего при p=0,95 и n=5 9I,67$\pm$3,89

Обнаружению рицида-П могут мешать органические соединения фосфора, имеющие близкие значения R_f.

2.2. Реактивы и материалы.

2.2.I. К методу хроматографии в тонком слое сорбента.

Хлороформ, ч.д.а., ГОСТ 20015-74

Бензол, ч.д.а., ГОСТ 5955-75

Эфир диэтиловый,х.ч., ГОСТ 6262-79

Спирт метиловый, х.ч., ГОСТ 69495-77

Бромфеноловый синий/индикатор/, ТУ 6-09-I058-76

Ацетон, х.ч., ГОСТ 2603-79

Нитрат серебра, х.ч., ГОСТ I277-75

Уксусная кислота,х.ч., ГОСТ 6I-75, 4% водный раствор

Силикагель КСК, ТУ 6-09-2523-72

Гипс медицинский, ГОСТ 2I.8-74

Основной стандартный раствор: I00 мг рицида-П/х.ч./ растворяют в ме-

тиловом спирте в мерной колбе емкостью 100 мл и объем раствора доводят метиловым спиртом до метки. В 1 мл приготовленного раствора содержится 1 мг рицида-П.

Рабочий стандартный раствор: 5,0 мл основного стандартного раствора вносят в мерную колбу на 100 мл, объем жидкости в колбе доводят метиловым спиртом до метки.

Система растворителей: I. бензол - диэтиловый эфир /8:2 /.

Раствор для проявления хроматограммы: смесь равных объемов 1,5%-го водного раствора нитрата серебра и 0,3%-го ацетонового раствора бромфенолового синего. Для изменения окраски фона пластинки после опрыскивания проявителем готовят 4% раствор уксусной кислоты.

2.2.2. К фотометрическому методу.

Кислота азотная, ч., ГОСТ 4461-77

Кислота серная, ч.д.а., ГОСТ 204-77

Гидразин сульфат, ч., ГОСТ 5841-74 , 0,15%-ный водный раствор

Аммоний молибдат, х.ч., ГОСТ 3765-78

Раствор аммония молибдата: к 60 мл дистиллированной воды прибавляют 14 мл концентрированной серной кислоты и в горячий раствор прибавляют 1 г молибдата аммония. Смесь перемешивают, охлаждают и объем жидкости доводят дистиллированной водой до 100 мл.

Калий фосфат однозамещенный, х.ч., ГОСТ 4198-75

Основной стандартный раствор однозамещенного фосфата калия: в мерную колбу емкостью 100 мл вносят 0,047 г однозамещенного фосфата калия, который растворяют в небольшом количестве воды и объем жидкости в колбе доводят водой до метки.

Рабочий стандартный раствор однозамещенного фосфата калия: 10 мл основного стандартного раствора переносят в колбу на 100 мл и объем жидкости доводят водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 0,047 мг однозамещенного фосфата калия, что соответствует 0,1 мг рицида-П.

2.3. Приборы и посуда.

Воронки делительные, ГОСТ 8613-75

Камера для хроматографирования

Пульверизаторы стеклянные, ГОСТ 10391-74

Пластинки стеклянные, размером 16х18 см

Шприц медицинский емкостью 1 мл, ТУ-64-1-378-78

Фотоэлектроколориметр однолучевой КФО, ГОСТ 8.298-78

Весы аналитические, ГОСТ 19491-74

Весы технические, разновесы, ТУ 64-1-1065-73

Стаканы химические, ГОСТ 1770-74

Колбы мерные емкостью 50 мл и 100 мл, ГОСТ 1770-74

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74

Пипетки мерные, ГОСТ 20292-74

Микропипетки, ГОСТ 1770-74Е

Стеклянные палочки, ТУ 64-2-235-78

Фарфоровая ступка, ГОСТ 9147-80

Воздушные холодильники, ГОСТ 9499-70

Баня водяная, ТУ 46-22-603-75

Колбы Кьельдаля емкостью 50 мл

Шкаф электрический сушильный, ТУ 64-1-1411-72

Фильтры беззольные "синяя лента" ТУ 6-09-1678-77

Грушевидные колбы для отгонки растворителей, ГОСТ 10394-72

Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ-25-11-917-74

Гофрированная стеклянная трубка длиной 12 см

Поглотители, ТУ 25-11-1081-75

Аспирационное устройство, ТУ-64-1-862-77

Патроны для фильтров металлические

2.4. Отбор проб и подготовка к определению.

2.4.1. Отбор проб воздуха. Для отбора проб воздуха применяют систему, состоящую из фильтра "синяя лента", последовательно соединенных с ним двух поглотителей, в каждом из которых содержится по 10 мл метилового спирта и по 10 мл дистиллированной воды и гофрированной стеклянной тру-

бки с обезжиренной гигроскопической ватой, между двумя слоями которой находится 2-3 г силикагеля. Через эту систему протягивают воздух с помощью аспирационного устройства со скоростью 2-5 л/мин в течение 25 мин.

2.4.2. Приготовление стеклянных пластинок для хроматографирования. Стеклянные пластинки / 16х18 см / тщательно моют раствором хромовой смеси, промывают проточной, а затем дистиллированной водой и высушивают на воздухе. Взвешивают 4.6 г силикагеля, просеянного через сито 100 меш, 0,23 г гипса, растирают их в фарфоровой ступке с 10 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию наносят на хроматографическую пластинку, равномерно распределяют ее и оставляют на воздухе на горизонтальной поверхности до получения высушенного слоя сорбента. Приготовленные таким образом пластинки сохраняют в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция.

2.4.3. Построение калибровочного графика. Для построения калибровочного графика в ряд колб емкостью 25 мл вносят по 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 мл рабочего стандартного раствора однозамещенного фосфата калия. Затем во все колбы прибавляют дистиллированную воду до 12 мл. В каждую колбу вносят по 3 мл раствора молибдата аммония и 1,5 мл раствора сульфата гидразина. Колбы закрывают пробками, снабженными воздушными холодильниками, и нагревают на кипящей водяной бане на протяжении 10 мин. После этого жидкости в колбах охлаждают и доводят их объемы дистиллированной водой до 20 мл. Оптическую плотность окрашенных в синий цвет растворов определяют через 10 мин. с помощью фотоэлектроколориметра однолучевого КФО /светофильтр красный №5, кювета с толщиной слоя жидкости 50 мл/. В качестве раствора сравнения используют смесь указанных выше реактивов. Калибровочный график строят в координатах "оптическая плотность - количество однозамещенного фосфата калия в пересчете на рицид-П".

Калибровочный график для определения рицида-П указанным методом приводится на рисунке 1.

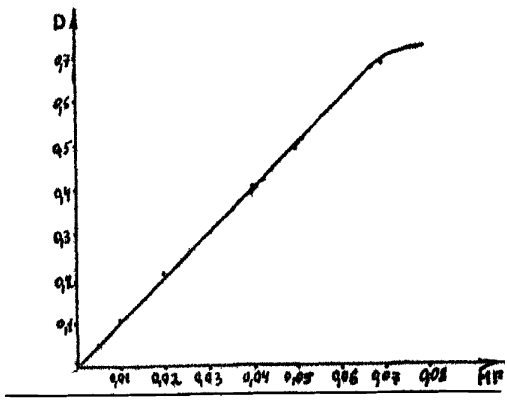


Рис.I. Калибровочный график для фотоколориметрического определения рицида-П.

Согласно нашим исследованиям светопоглощение окрашенных растворов подчиняется закону Бутера-Ламберта-Бера в пределах концентраций рицида-П от 0,005 до 0,07 мг в пробе.

2.5. Проведение определения.

2.5.I.Извлечение рицида-П.Из фильтра "синяя лента" рицид-П извлекают дважды I0 мл метилового спирта.Извлечение рицида-П из ваты и силикагеля,находящихся в гофрированной трубке,проводят аналогично.Полученные извлечения объединяют с растворами,находящимися в поглотителях. Объединенные извлечения вносят в грушевидную колбу емкостью 200 мл. Поглотители обмывают I0 мл метилового спирта,который переносят в ту же грушевидную колбу.Растворитель /метиловый спирт/ из грушевидной колбы выпаривают досуха на ротационном испарителе.

2.5.2.Условия хроматографирования.Сухой остаток растворяют в 0,6 мл ацетона.С помощью медицинского шприца на линию старта,находящуюся на 2 см выше нижнего края,хроматографической пластинки,слева наносят 0,5 мл раствора сухого остатка в ацетоне в виде прямой линии длиной 8 см.Справа на линию старта наносят 0,I мл оставшегося раствора сухого остатка в ацетоне и 0,I мл рабочего стандартного раствора рицида-П

Пластинку подсушивают на воздухе и вносят в камеру для хроматографирования, содержащую систему растворителей: бензол-диэтиловый эфир /8:2/. После того как система растворителей поднимется на пластинке на 10 см выше линии старта, пластинку вынимают из камеры и оставляют на воздухе до высушивания. Левую часть пластинки /8 см/ закрывают чистым стеклом, а правую часть /8 см/ - опрыскивают смесью равных объемов 1,5%-го раствора нитрата серебра в дистиллированной воде и 0,3%-го раствора бромфенолового синего в ацетоне. Хроматограмму нагревают 15 мин при 50°С и затем опрыскивают 4% раствором уксусной кислоты.

Рицид-П обнаруживается в виде синих пятен на желтом фоне. R_f рицида-П в системе растворителей: бензол-диэтиловый эфир /8:2/ составляет 0,45.

На уровне проявленных пятен с левой стороны пластинки /8 см/ снимают слой сорбента и переносят на стеклянный пористый фильтр Шотта. Фунгицид элюируют из сорбента 15-20 мл ацетона.

В колбу Кьельдаля вносят ацетоновый элюат, который выпаривают досуха на водяной бане. Затем в колбу вносят 1 мл концентрированной серной и 3 мл концентрированной азотной кислот. Содержание колбы в течение одного часа нагревают на открытом пламени газовой горелки до просветления жидкости и выделения обильных белых паров. При этом периодически прибавляют по каплям водный раствор азотной кислоты /1:1/.

После охлаждения жидкости ее количественно переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют дистиллированную воду до 12 мл, 3 мл раствора молибдата аммония и 1,5 мл раствора сульфата гидразина. Колбу закрывают пробкой, снабженной воздушным холодильником, и нагревают на кипящей водяной бане на протяжении 10 мин. После этого смесь охлаждают и доводят дистиллированной водой до 20 мл.

Оптическую плотность окрашенного в синий цвет раствора измеряют через 10 мин с помощью однолучевого фотоэлектроколориметра КФО /светофильтр красный №5, кювета с рабочей длиной 50 мм/. Раствором сравнения

служит смесь указанных выше реактивов. В тех случаях, когда оптическая плотность окрашенного раствора превышает 0,7, проводят повторный опыт, при котором окрашенный раствор разбавляют равным объемом воды, измеряют оптическую плотность и производят расчет содержания препарата по калибровочному графику. Полученный результат умножают на коэффициент разведения /К/.

Расчет содержания рицида-П в пробе проводят по калибровочному графику, построенному по однозамещенному фосфату калия. Расчет содержания рицида-П в воздухе /х/ в мг/м^3 проводят по следующей формуле:

$$X = \frac{a \cdot y \cdot y_2 \cdot K}{y_{ст} \cdot y_1 \cdot y_3}$$

где: а-количество рицида-П, найденное по калибровочному графику, мкг

у-общий объем раствора пробы после минерализации, мл ,

y_1-объем пробы минерализата, взятый для анализа, мл .

y_2-общий объем раствора сухого остатка в ацетоне /0,6 мл/ ,

К-коэффициент разведения .

y_3-объем раствора сухого остатка /0,5 мл/, нанесенного на линию старта в левой части хроматографической пластинки ;

$y_{ст}$-объем воздуха, отобранный для анализа /л/, приведенный к стандартным условиям по формуле:

$$y_{ст} = \frac{y_4 \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}$$

где: y_4-объем воздуха, отобранный для анализа /л/ ,

р-барометрическое давление /мм рт.ст./,

t-температура воздуха в месте отбора проб /^{o}С/.

3. Требования безопасности.

Необходимо соблюдать общепризнанные правила безопасности при рабо-

те с органическими растворителями, концентрированными кислотами и токсическими веществами.

4. Настоящая методика разработана на кафедре токсикологической и аналитической химии и кафедре гигиены труда Львовского медицинского института. - Ризой Л.В., Крамаренко В.Ф. Гжегоцким М.И.

gost.e-ecolog.ru