МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Том 2

gost.e-ecolog.ru

СПРАВОЧНИК

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

В ДВУХ ТОМАХ

Том **2**

МОСКВА ВО «АГРОПРОМИЗДАТ» 1992

Утверждено 08.06.87 № 4363—87

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ СУМИЛЕКСА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ*

Краткая характеристика препарата. Сумилекс — N-(3,5-дихлорфенил)-3,5-диметилциклопропан-1,2-дикарбоксимид. Брутто-формула $C_{13}H_{10}Cl_2NO_2$. Молекулярная масса 284,1. Синоним — дициклин.

Сумилекс — белое кристаллическое вещество с т. пл. 166 °С. Хорошо растворим в ацетоне, хлороформе, диэтиловом эфире, гексане, циклогексане и других органических растворителях. Не разлагается при действии разбавленных кислот и щелочей, устойчив при комнатной температуре. Летучесть 0,005 мг/м³ при 20 °С.

В воздухе может находиться в виде аэрозоля. ПДК сумилекса в воздухе рабочей зоны 2 мг/м³.

Определение методом ГЖХ

Принцип метода. Метод основан на газохроматографическом определении сумилекса с использованием ДПР или ДЭЗ на неподвижной фазе SE-30. Пробы отбирают с концентрированием (фильтр «синяя лента»).

Метрологическая характеристика метода. Нижний предел измерения в анализируемом объеме раствора 0,5 нг, в воздухе — 0,5 мг/м³ (при отборе 5 л воздуха). Диапазон измеряемых концентраций 0,5—20 мг/м³. Граница суммарной погрешности измерения ±14,5%.

Избирательность метода. Определению сумилекса не мешают ХОП и ФОП, применяемые для обработки тех же сельскохозяйственных культур, которые обрабатывают сумилексом, а также наполнители технического препарата.

Реактивы и растворы. Сумилекс х. ч. или 50%-ный с. п. Гексан ч. Фильтры бумажные беззольные «синяя лента» (если контрольный экстракт из фильтра дает посторонние пики на хроматограмме, то фильтр перед отбором пробы следует промыть гексаном и высушить). Стандартный раствор сумилекса в гексане с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением навески 10 мг сумилекса (х. ч.) в колбе в 100 мл раствора. При использовании с. п. раствор фильтруют через бумажный фильтр. Хранят в холодильнике до 1 мес. Рабочие стандартные растворы сумилекса с содержанием пестицида 10, 5 и 0,5 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора (100 мкг/мл). Азот особой чистоты, содержание кислорода не более 0,003%. Насадка хроматографической колонки — хроматон N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм) с 5% SE-30.

---

* Разработаны Л. Г. Александровой (КНИИГТиПЗ).

Приборы и посуда. Аспирационное устройство. Газовый хроматограф с ДПР или ДЭЗ. Ротационный вакуумный испаритель. Аппарат для встряхивания. Фильтродержатели. Колбы мерные, цилиндры. Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл. Воронки химические. Баня водяная. Колонка стеклянная хроматографическая длиной 1 м с внутренним диаметром 3 мм. Секундомер. Лупа. Линейка измерительная.

Отбор проб. Воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют через фильтр, помещенный в фильтродержатель. Для анализа отбирают не менее 5 л воздуха (по расчету для определения $^1/_2$ ПДК следует отбирать 2,5 л). Пробы можно хранить на холоде в течение недели.

Ход анализа. Подготовка проб. Фильтр извлекают из фильтродержателя, помещают в химический стакан или склянку, заливают 6 мл гексана и оставляют на 30 мин или встряхивают в течение 15 мин. Экстракт сливают в цилиндр, экстракцию повторяют еще дважды, встряхивая фильтр с 5 мл гексана в течение 1 мин. Фильтр тщательно отжимают. Объединяют экстракты.

Условия хроматографирования. Объединенный экстракт переносят в колбу ротационного испарителя и упаривают раствор до объема 10 мл. В хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану вводят 2 мкл раствора.

Режим работы изотермический. Температура, °С: колонки — 180, испарителя — 220, детектора — 190. Расход газов: газа-носителя (азота особой чистоты) — 45 мл/мин, воздуха — 240 мл/мин (для ДПР), на продувку детектора — 6 л/ч. Рабочая шкала электрометра $20 \cdot 10^{-12}$—$50 \cdot 10^{-12}$ А. Минимально детектируемое количество 0,5 нг. Время удерживания сумилекса 6 мин.

Градуировка прибора. Готовят стандартные рабочие растворы с содержанием сумилекса 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 8; 12,0; 15; 20 мкг/мл. Вводят в хроматограф 1—2 мкл каждого раствора не менее 5 раз. Измеряют высоту и ширину пиков на полувысоте, вычисляют площадь пиков. По усредненным величинам площади для каждой концентрации строят градуировочный график зависимости площади от концентрации.

При анализе проб параллельное определение каждой пробы проводят не менее трех раз. Содержание сумилекса в хроматографируемой пробе определяют по градуировочному графику. Для расчета можно воспользоваться формулой, куда вводят значение площади пика на хроматограмме стандарта, наиболее близкого по размерам к пику на хроматограмме пробы.

Обработка результатов анализа. Концентрацию сумилекса в воздухе (X, мг/м^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{G_{ст} S_{пр} V_2}{S_{ст} V_1 V_{20}},$$

где $G_{ст}$ — количество пестицида в стандарте, нг; $S_{ст}$ — площадь пика на хроматограмме стандарта, мм^2; $S_{пр}$ — площадь пика на хроматограмме пробы, мм^2; V_1 — хроматографируемый объем пробы, мкл; V_2 — общий объем экстракта пробы, мл; V_{20} — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Определение методом ТСХ

Принцип метода. Метод основан на хроматографировании сумилекса в тонком слое силикагеля, активировании хроматограмм УФ-светом и последующем обнаружении с помощью одного из проявляющих реагентов: аммиаката серебра, *орто*-толидинового или *орто*-толуидинового.

Пробы отбирают с концентрированием (фильтр «синяя лента», АФА-ХА).

Метрологическая характеристика метода. Нижний предел измерения в анализируемом объеме раствора 0,2—0,5 мкг, в воздухе — 1 мг/м^3 (при отборе 5 л воздуха). Диапазон измеряемых концентраций 1—50 мг/м^3. Граница суммарной погрешности измерения ±18,5%.

Избирательность метода. Определению сумилекса не мешают ХОП и ФОП, применяемые для обработки тех же сельскохозяйственных культур, а также наполнители технического препарата.

Реактивы и растворы. Сумилекс х. ч. или 50%-ный с. п. Ацетон х. ч. Гексан ч. Диэтиловый эфир х. ч. Хлороформ ч. д. а. Силикагель марки КСК или КСС (100 меш) для приготовления сорбционной массы. Если силикагель содержит примеси, мешающие определению, его следует очистить. Для этого силикагель заливают соляной кислотой (1 : 1) на 18—20 ч, промывают водой и кипятят с разведенной азотной кислотой (1 : 1) в течение 2—3 ч. Промывают горячей водопроводной водой, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (проба лакмусовой бумагой или метилоранжем) и до удаления в промывных водах следов хлоридов (проба нитратом серебра). Силикагель после промывки сушат, периодически помешивая, в шкафу при температуре 130 °С в течение 6 ч, дробят и просеивают через сито 100 меш или капроновую ткань. Хранят в склянке с притертой пробкой. Безводный сульфат кальция х. ч. Иодид калия х. ч. Кислота ледяная уксусная х. ч. Иодид кадмия х. ч. Кислота хлороводородная х. ч. Кислота азотная х. ч. Фильтры бумажные беззольные «синяя лента» (если контрольный экстракт из фильтра дает мешающие определению пятна на хроматограмме, то фильтр перед отбором пробы следует промыть эфиром или гексаном и высушить). Фильтры аэрозольные АФА-ХА-18 или АФА-ХА-20. Аммиак водный ч. д. а (плотность 0,9 г/см^3). Нитрат серебра ч. д. а. *орто*-Толидин. *орто*-Толуидин ч.

Проявляющие реагенты:

№ 1. Аммиакат серебра. Навеску нитрата серебра 0,5 г растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл аммиака и доводят объем смеси до 100 мл ацетоном. Раствор хранят на холоде 5 дней.

№ 2. *орто*-Толидиновый. К 50 мг *орто*-толидина приливают 8 мл ледяной уксусной кислоты, 125 мл воды и 250 мг иодида калия. Раствор хранят на холоде.

№ 3. *орто*-Толуидиновый. К 100 мг *орто*-толуидина приливают 5 мл ледяной уксусной кислоты, прибавляют 0,5 иодида калия (или иодида кадмия) и доводят объем смеси до 250 мл водой. Раствор хранят на холоде.

Подвижная фаза: гексан — ацетон (3 : 1) или гексан — хлороформ (1 : 3). Пластинки «Силуфол» размером 150×150 мм. Стандартный раствор сумилекса с содержанием 100 мкг/мл в эфире (или гексане) готовят растворением 10 мг сумилекса (х. ч.). или 20 мг технического препарата (с. п.) в мерной колбе на 100 мл. При использовании смачивающегося порошка раствор фильтруют. Хранят в холодильнике до 1 мес.

Рабочие стандартные растворы с содержанием сумилекса 10 и 5 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением основного стандартного раствора (100 мкг/мл). Используют для построения стандартной шкалы на хроматографической пластинке при анализе пробы.

Приборы и посуда. Аспирационное устройство. Испаритель вакуумный ротационный. Фильтродержатели. Колбы мерные; цилиндры. Пипетки, микропипетки. Стаканы химические. Камера хроматографическая. Пластинки стеклянные размером 15×12 или 9×12 см. Пульверизатор стеклянный. Камера для обработки хроматограмм. Аппарат для встряхивания. Лампа ПРК-4.

Для приготовления хроматографических пластинок с тонким слоем навеску силикагеля 35 г смешивают с 2 г сульфата кальция, растирают в фарфоровой ступке, приливают небольшими порциями 90 мл дистиллированной воды, перемешивают. Полученную однородную массу наносят тонким слоем на 10 пластинок размером 9×12 см или 8 пластинок размером 12×15 см. Сушат при комнатной температуре 8—10 ч. Хранят в эксикаторе.

Отбор проб. Воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют через фильтр,

помещенный в фильтродержатель. Для определения $^1/_2$ ПДК следует отобрать 5 л воздуха. Пробы можно хранить на холоде в течение недели.

Ход анализа. Подготовка проб. Фильтр помещают в химический стакан или склянку, заливают 6 мл диэтилового эфира или гексана. Оставляют на 30 мин или встряхивают 15 мин. Экстракт сливают, экстракцию повторяют еще дважды, встряхивая фильтр с 5 мл эфира (или гексана) в течение 1 мин. Фильтр тщательно отжимают, экстракты объединяют.

Условия хроматографирования. Объединенные экстракты вносят в колбу для отгонки растворителей и отгоняют растворитель до объема 5 мл. На хроматографическую пластинку наносят 0,2 мл полученного раствора. Параллельно наносят стандартные растворы, содержащие 0,2—0,5 мкг (проявляющий реагент № 1) или 0,5—10 мкг (проявляющие реагенты № 2 или 3). Пластинку помещают в хроматографическую камеру, куда предварительно наливают подвижную фазу. Край пластинки должен быть погружен в растворитель не глубже чем на 0,5 см. После поднятия фронта растворителя на 10 см пластинку извлекают из камеры и подсушивают на воздухе в вытяжном шкафу до удаления следов органических растворителей. Далее обрабатывают одним из проявляющих реагентов. Перед применением проявляющих реагентов пластинку помещают под источник УФ-света на расстоянии 10—12 см и облучают 5 мин (ОКН-11 — 10 мин).

Если применяют проявляющий реагент № 1, то после опрыскивания пластинки ожидают полного удаления следов аммиака, затем помещают ее под УФ-свет на 30—40 с. Зона локализации сумилекса проявляется в виде черно-коричневого пятна на белом фоне. Минимально определяемое количество 0,2 мкг («Силуфол»).

Если используют проявляющие реагенты № 2 или 3, то сумилекс тотчас проявляется в виде коричневых (№ 2) или фиолетовых (№ 3) пятен. Минимально определяемое количество 0,5 мкг. Через 2—3 дня фиолетовый цвет переходит в коричневый, который устойчив до 2 мес. Величина R_f сумилекса 0,4—0,6. Экстрактивные вещества фильтров определению не мешают.

Количественное определение содержания сумилекса проводят путем сравнения интенсивности окраски и площади пятен проб и стандартов, интенсивность окраски и площади которых наиболее близки к пробам.

Обработка результатов анализа. Концентрацию сумилекса в воздухе (X, мг/м^3) вычисляют по формуле

$$X = \frac{GS_1V_2}{S_2V_1V_{20}},$$

где G — количество сумилекса в стандарте, мкг; S_1 — площадь пятна на хроматограмме пробы, мм^2; S_2 — площадь пятна на хроматограмме стандарта, мм^2; V_1 — хроматографируемый объем пробы, мл; V_2 — общий объем экстракта пробы, мл; V_{20} — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

gost.e-ecolog.ru