

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

2.16, р. II

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

"Утверждаю"

Заместитель Главного
Государственного санитарного врача СССР

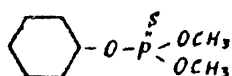
А.И. ВАИЧЕНКО

"22" мая 1985 г.

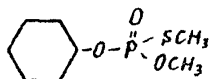
№ 3877-85

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ЦИКЛОФОСА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

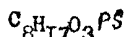
Циклофос - смесь изомеров



тиол



тиол



М.м. 224

Тиол - 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°C/0,01 мм рт.ст., $n_D^{20} = 1,4845$, $d_4^{20} = 1,132$.

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

$$n_D^{20} = 1,4880, \quad d_4^{20} = 1,161.$$

Препаративная форма препарата - 40% к.э., в которой 15% тиол и 25% - тиол-изомера. При хранении отмечена тиол-тиольная изомеризация. При применении препарат может находиться в воздухе в виде паров и аэрозоля.

I. Характеристика метода

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

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

3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы - тиол-изомер - 0,1 мкг, тиол-изомер - 0,2 мкг.

4. Предел измерения в воздухе 0,2 мг/м³ (при отборе 1 л воздуха)

5. Диапазон измеряемых концентраций 0,01 - 2 мг/м³

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

7. Граница суммарной погрешности измерения: $\pm 18,1$ (тиол-изомер) $\pm 16,2$ (тиол-изомер).

8. ОБУВ циклофоса в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³

II. Реактивы, растворы, материалы

Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79

Сульфат натрия безводный, ч., ГОСТ 4166-76

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

Пенополиуретан (нарезанный ножницами до размера 0,5-1 см), отмытый ацетоном в течение 12 часов в аппарате Сокслета

Стандартная фаза SE-30 5% на хроматоне N-AW-HMDS (0,16-0,20 мм), Хеманол, СССР

Азот особой чистоты (содержания O₂ 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 тиол- и тиол-изомеров циклофоса в ацетоне 100 мкг/мл. Хранят в холодильнике в течение 3-х месяцев.

Рабочие стандартные растворы изомеров циклофоса в ацетоне 0,1-0,5 мкг/мл готовят из основных стандартных растворов разведениям в ацетоне. Хранят в холодильнике не более 10 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.

III. Приборы и посуда

Хроматограф с термодионным детектором

Хроматографическая колонка, стеклянная, длиной 1 м, диаметром 3,5 мм

Микрошприц на 10 мкл, МШ-10, ТУ 5Е-2.833.024

Электроваспиратор 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, ОЖШ 50-14/23 ТС, ГОСТ 10394-72

Пипетки на 1, 5, 10 мл, ГОСТ 1770-74

IV. Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 0,5 л/мин аспирирует 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°C и до 5 л/мин при температуре отбора ниже 25°C. Для определения 1/2 ПДК следует отбирать не более 1 л воздуха. Длительность хранения проб в холодильнике не более 3-х дней.

V. 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. Экотракцию повторяют. Объединенный экотракт сушат безводным сульфатом натрия (5-7 г) и сливают в колбу для отгонки растворителей.

Ацетон из поглотителя переносят в коническую колбу, ополаскивая поглотитель дважды 5-7 мл ацетона и объединяют смывы с основным раствором. Сушат раствор безводным сульфатом натрия (5-7 г), объединяют с экотрактом, 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 экотракт в колбу и объединяя его с экотрактом, полученным при температуре бани не более 40°C ~ 2,0, 5 мл. Растворитель упаривают досуха на воздухе. Остаток в колбе растворяют в 1 мл н-гексана или ацетона и хроматографируют. Определение методом газожидкостной хроматографии.

Детектор - термомионный (ТИД)

Ввод проб в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану

Шкала электрометра $2 \cdot 10^{-10} \text{ а}$

Условия анализа

Длина колонки	-	1 м
Диаметр колонки	-	3,5 мм
Твердый носитель	-	Хроматон ХХ-А W -НМД S
Жидкая фаза	-	5% SE-30
Температура колонки	-	160°
Температура испарителя	-	210°
Температура газа-носителя азота	-	23 мл/мин
Скорость водорода	-	14-17 мл/мин
Скорость воздуха	-	400 мл/мин
Объем вводимой пробы	-	3-5 мкл
Время удерживания тнон-изомера циклофоса	-	2,6 мин
Время удерживания тнон-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 h 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:

$$X = \frac{C \cdot H_2 \cdot Y_2}{H_1 \cdot Y_1 \cdot Y_{20}}, \text{ где}$$

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

H_1 - высота пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, $мм$;

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

Y_1 - объем раствора пробы введенной в хроматограф, $мкл$;

Y_2 - общий объем экстракта, $мкл$;

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

$$Y_{20} = \frac{Y \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,3}, \text{ где}$$

Y - объем отобранного воздуха при t °C в месте отбора пробы, $м^3$;

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

УІ. Техника безопасности

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

УІІ. Разработчики

Письменная М.В., Кисленко М.А., НИИДИНТОКС, г.Киев