

ŚRODKI OCHRONY ROŚLIN i IMPREGNACJI DREWNA	NORMA BRANŻOWA	BN-67
	Pestycydy	6051-01
	Oznaczanie DDT, izomeru gamma HCH i metoksychloru obok siebie w formach użytkowych	Grupa katalogowa X 19

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania zawartości DDT, izomeru gamma HCH i Metoksychloru obok siebie w formach użytkowych pestycydów.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Metodę podaną w normie stosuje się do oznaczania DDT, izomeru gamma HCH i metoksychloru obok siebie w formach użytkowych ciekłych i pylistych, zawierających dwa lub trzy produkty techniczne: DDT, metoksychlor i izomer gamma HCH.

Metoda nie może być stosowana, gdy zawartość jednego ze składników jest co najmniej 25-krotnie większa od zawartości któregośkolwiek z pozostałych.

1.3. Określenia. Metoksychlor - suma izomerów pp' - i op' - dwumetoksydwufenylotrójchloroetanu.

DDT - suma izomerów pp' - i op' - dwuchlorodwufenylotrójchloroetanu.

1.4. Normy związane

PN-64/C-04655 Pestycydy. Metoda polarograficzna oznaczania izomeru gamma sześcioclorocykloheksanu

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na rozdzieleniu składników techniką chromatografii cienkowarstwowej i polarograficznym oznaczaniu poszczególnych związków.

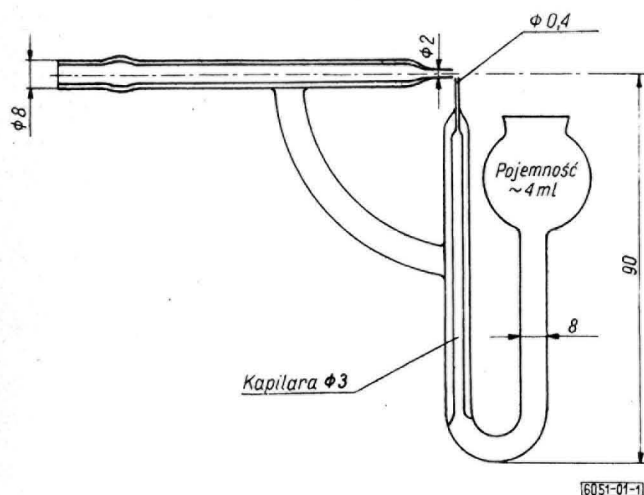
2.2. Aparatura, przyrządy i materiały

- Polarograf z nasyconą elektrodą kalomelową.
- Ultratermostat.
- Lampa analityczna kwarcowa z filtrem kobaltowym przepuszczającym światło przy długości fali około 360 nm.
- Młyn kulowy laboratoryjny.
- Sita o boku oczka kwadratowego 0,063 i 0,056 mm.
- Płytki szklane o szerokości co najmniej 90 mm, wysokości około 170 mm i grubości około 2 mm z brzegami oszlifowanymi.
- Mikropipeta pojemności 0,1 ml lub 0,2 ml z podziałką co 0,001 lub 0,002 ml.
- Pręcik szklany o średnicy około 15 mm, długości przekraczającej o 4 cm szerokość płytki, z jednej strony płasko zeszlifowana wzdłuż długości.

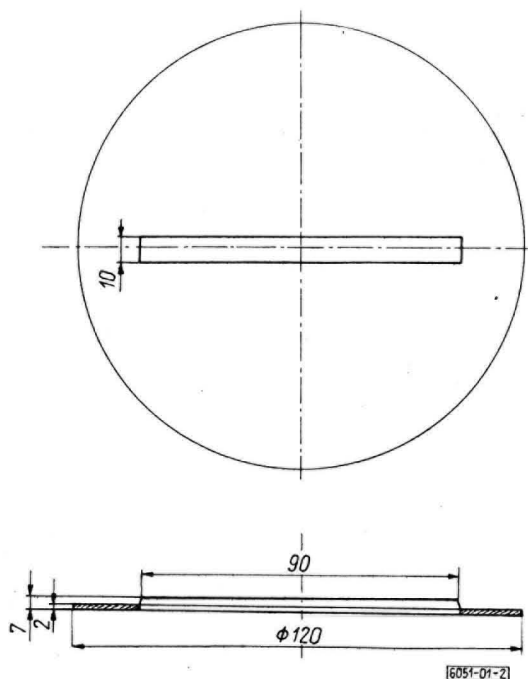
Zjednoczenie Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg” dnia 28 marca 1967 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1967 r.
(Mon. Pol. nr 30/1967 poz. 142)

- 1) Spryskiwacz szklany lub inny o podobnym działaniu (rys. 1).
- j) Wieszak do błon fotograficznych lub ściskacz przystosowany do przytrzymywania płytek.
- k) Szalka Petriego o średnicy większej od szerokości stosowanych płytek o około 2 cm.
- l) Krążek tekturowy (rys. 2).
- m) Poloplast szerokości około 13 mm.



Rys. 1. Spryskiwacz szklany



Rys. 2. Krążek tekturowy z wycięciem do płytki chromatograficznej

2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Aceton cz.
- b) Azot techniczny.
- c) Etanol, rektyfikat 96,0-procentowy.
- d) Faza ruchoma sporządzona przez zmieszanie 9 cz. cykloheksanu cz. z 1 cz. chloroformu cz.
- e) Gips cz.
- f) Krzemionka szerokoporowata firmy POCh, przygotowana do chromatografii cienkowarstwowej wg 2.4.1, lub krzemionka do chromatografii cienkowarstwowej firmy Merck (Kieselgel Gnach Stahl) albo innej.
- g) Rodamina B, 0,1-procentowy roztwór etanolowy.
- h) Roztwór podstawowy: 11 g chlorku czterometyloamoniowego cz. odważyć z dokładnością do 0,1 g, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, rozpuścić w 220 ml wody i dopełnić etanolem rektyfikatem 96-procentowym do kreski.
- i) Roztwór wzorcowy izomeru pp' - DDT: około 1,5 g izomeru pp' - DDT o temperaturze topnienia $108,5 \div 109,0^{\circ}\text{C}$, otrzymanego przez krystalizację z etanolu, odważyć z dokładnością do 0,0002 g do kolby pomiarowej pojemności 50 ml, dodać acetonu do rozpuszczenia i dopełnić acetonem do kreski.
- j) Roztwór wzorcowy metoksychloru: około 1,5 g izomeru pp' - metoksychloru o temperaturze topnienia 89°C , otrzymanego przez krystalizację z metanolu, odważyć z dokładnością do 0,0002 g do kolby pomiarowej pojemności 50 ml, dodać acetonu do rozpuszczenia i dopełnić acetonem do kreski.
- k) Roztwór wzorcowy izomeru gamma HCH: około 1,5 g izomeru gamma HCH o temperaturze

topnienia 113°C odważyć z dokładnością do $0,0002\text{ g}$ do kolby pomiarowej pojemności 50 ml , dodać acetonu do rozpuszczenia i dopełnić acetonem do kreski.

2.4. Przygotowanie do oznaczania

2.4.1. Przygotowanie krzemionki do chromatografii. Krzemionkę szerokoporowątą mleć w młyńce kulowym przez $7 \div 8$ godz. Po tym czasie przesiać przez sita o boku oczka kwadratowego $0,063\text{ mm}$ i o boku oczka kwadratowego $0,056\text{ mm}$. Do oznaczania używać krzemionkę o grubości ziarna $0,056 \div 0,063\text{ mm}$.

Gips sproszkowany, wysuszony w temperaturze 130°C , przesiać przez sita w sposób podany wyżej, dodać w ilości 10% do krzemionki i całość wymieszać dokładnie przez ręczne wytrząsanie w zamkniętym słoju.

Przechowywać w szczelnie zamkniętym słoju.

2.4.2. Przygotowanie płytki do chromatografii. Płytkę szklaną wg 2.2 f) przymocować wzdłuż boków przy pomocy plastra do szklanej płyty. $2,5\text{ g}$ krzemionki do chromatografii cienkowarstwowej odważyć z dokładnością do $0,1\text{ g}$ do kolby stożkowej pojemności 50 ml . (Przy płytkach znacznie szerszych od 90 mm , użyć krzemionki w odpowiednio większej ilości).

Dodać 6 ml wody i mieszać zawartość w ciągu 1 min . Otrzymaną zawiesinę wylać na brzeg płytki i rozprowadzić przecikiem szklanym, jednym ruchem, od jednej nie zaklejonej plastrem krawędzi do drugiej (rys. 3).

Płytki można przygotować również innymi sposobami. Po około 15 min wstawić płytkę na 15 min do suszarki o temperaturze 75°C . Po ostygnięciu zeszkrobać krzemionkę dookoła płytki, tworząc margines szerokości około $0,5\text{ cm}$.

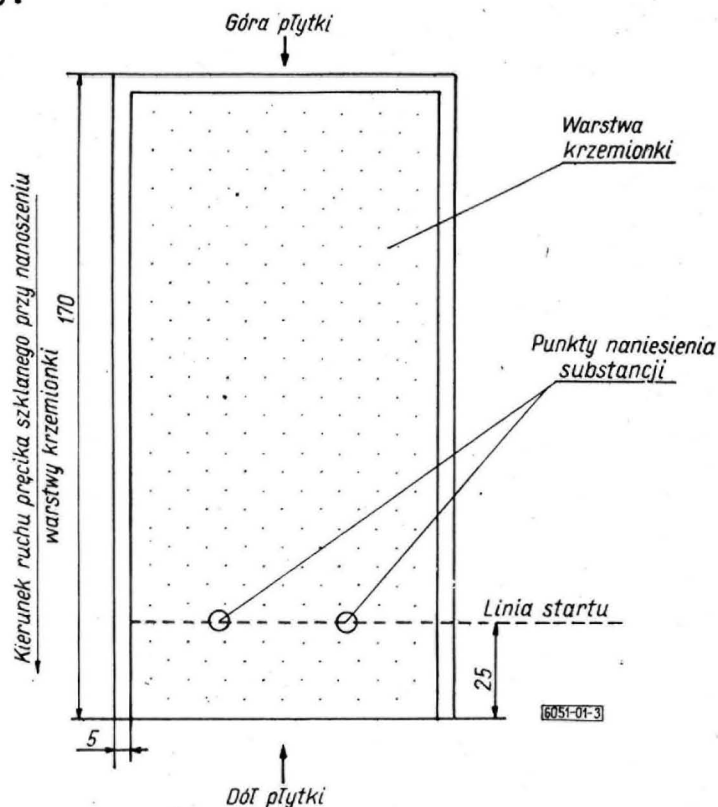
Płytki przechowywać w eksykatorze z P_2O_5 nie dłużej niż miesiąc.

2.4.3. Przygotowanie roztworu mieszaniny wzorcowej. Zmieszać ze sobą ściśle odmierzane objętości roztworów wzorcowych substancji sporządzonych wg 2.3, w takim stosunku, aby skład procentowy wzorcowej mieszaniny był zbliżony do przewidzianego w analizowanym preparacie.

2.4.4. Przygotowanie roztworu badanej formy użytkowej ciekłej. Badaną próbkę odważyć z dokładnością do $0,0002\text{ g}$ do kolby pomiarowej pojemności 25 ml , dodać acetonu do rozpuszczenia, po czym objętość kolby uzupełnić acetonem do kreski.

Wielkość odważki powinna być tak dobrana, aby 1 ml roztworu zawierał $0,03\text{ g}$ czynnych substancji.

2.4.5. Przygotowanie roztworu badanej formy użytkowej pylistej. Badaną próbkę odważyć z dokładnością do $0,0002\text{ g}$ do kolby ze szlifem pojemności 25 ml i dodać pipetą 10 ml acetonu.



Rys. 3. Płytkę chromatograficzną z naniesionymi substancjami

Kolbę zamknąć szczelnie korkiem i zawartość wstrząsać energicznie przez 5 min. Pozostawić do opadnięcia osadu nośnika. Roztwór do nanoszenia na płytkę pobierać znad osadu.

Wielkość odważki powinna być tak dobrana, aby 1 ml roztworu zawierał 0,03 g czynnych substancji.

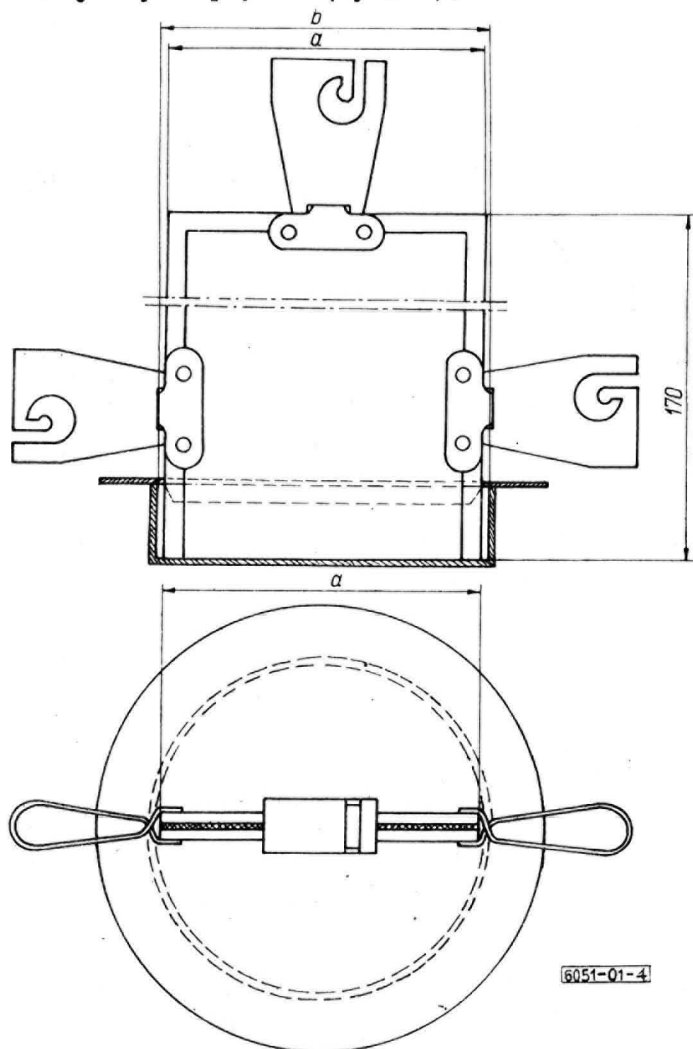
2.5. Wykonanie oznaczania

2.5.1. Wykonanie rozdziału chromatograficznego. W 2 uprzednio zaznaczonych punktach płytki przygotowanej wg 2.4.2 nanieść przy pomocy mikropipety w punkcie 1 roztwór próbki badanej przygotowanej wg 2.4.4 lub 2.4.5, w punkcie 2 - roztwór mieszaniny wzorcowej przygotowanej wg 2.4.3. Średnica naniesionej plamki nie powinna przekraczać 0,7 cm (rys. 3). W przypadku analiz seryjnych nanosić na odpowiednio szerokie płytki: w 2 punktach roztwór wzorcowy i w 6 punktach roztwory badanych próbek. Nanosić takie objętości roztworów, aby suma substancji czynnych mieściła się w granicach $0,0020 \div 0,0040$ g, tj. około $0,05 \div 0,12$ ml.

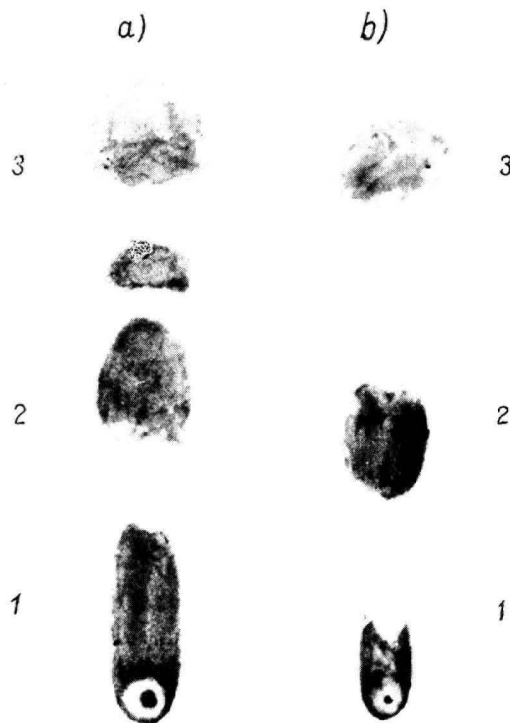
Na marginesie płytki chromatograficznej umieścić tekturową ramkę grubości około 1 mm tak, aby brzegami nie dotykała krzemionki. Płytkę do chromatografii przykryć płytką szklaną o takich samych wymiarach i obie spiąć ciasno metalowymi klamrami.

Do szalki Petriego wlać taką ilość fazy ruchomej, aby wysokość warstwy cieczy wynosiła około 1 cm.

Płytki umieścić w otworze tekturowego krążka przykrywającego szczelnie szalkę Petriego i wstawić do szalki Petriego tak, aby naniesione substancje znajdowały się w dolnej części płytki (rys. 4).



Rys. 4. Zestaw do rozwijania chromatogramu: a - szerokość płytki, b - średnica szalki



Rys. 5 Chromatogram: a) Tritoxu płynnego 30%, b) mieszaniny substancji wzorcowych, w którym 1 - metoksychlor, 2 - izomer gamma HCH, 3 - DDT

Chromatogram rozwijać do czasu, gdy front wędrującej ku górze fazy ruchomej dojdzie do wysokości 12 cm od linii startu.

Następnie płytkę do chromatografii wyjąć, wysuszyć na powietrzu pod wyciągiem i spryskać równomiernie roztworem rodaminu B przy użyciu sprężonego azotu lub jakiegokolwiek innego obojętnego gazu.

Płytkę naświetlać około 1 min światłem lampy kwarcowej.

Zaznaczyć w świetle lampy kwarcowej przechodzącym przez filtr kobaltowy kontury plamek substancji wzorcowych oraz leżące na tej samej wysokości plamki z badanej próbki. Najbliższej linii startu znajduje się plamka metoksychloru, następnie izomeru gamma HCH, najdalej DDT (rys. 5).

2.5.2. Przygotowanie roztworów do polarografowania. Ostrą metalową łopatką zeskrobać dokładnie plamki o zaznaczonych konturach substancji wzorcowych i badanych próbek na małe kawałki glansowanego papieru i przenieść do naczynek polarograficznych.

Następnie do każdego naczynka odmierzyć po 2,5 ml etanolu, zmieszać i dodać po 2,5 ml roztworu podstawowego wg 2.3 h).

Naczynka polarograficzne kolejno umieszczać w termostacie o temperaturze $22 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ i przepuszczać w ciągu 15 min azot przez znajdujący się w nich roztwór.

2.5.3. Wykonanie polarogramu izomeru gamma HCH - wg PN-64/C-04655.

2.5.4. Wykonanie polarogramu DDT. Wykonać polarogramy roztworów przygotowanych wg 2.5.2. Rejestrować krzywą w zakresie od $-0,4\text{ V}$ do $-1,4\text{ V}$, przy takiej czułości polarografu, aby wysokość fali nie była mniejsza niż 30 mm.

Wykreślić styczne do odcinka krzywej między $-0,4\text{ V}$ a $-0,6\text{ V}$, do odcinka prądu dyfuzyjnego oraz do grzbietu fali.

W punktach przecięcia 2 stycznych wykreślić proste równoległe do odciętej (rys. 6). Odległość między prostymi zmierzyć z dokładnością do 0,5 mm. Odległość ta jest wysokością fali polarograficznej próbki h .

Przy rejestracji krzywych roztworu z plamki substancji wzorcowej i z plamki substancji badanej zachować takie same parametry ustawienia polarografu.

2.5.5. Wykonanie polarogramu metoksychloru. Polarogram wykonać wg 2.5.4 z roztworów przygotowanych wg 2.5.2.

2.5.6. Obliczanie wyników. Zawartość izomeru gamma HCH w badanej próbce X obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{h_1 \cdot m}{h \cdot m_1} \cdot 100$$

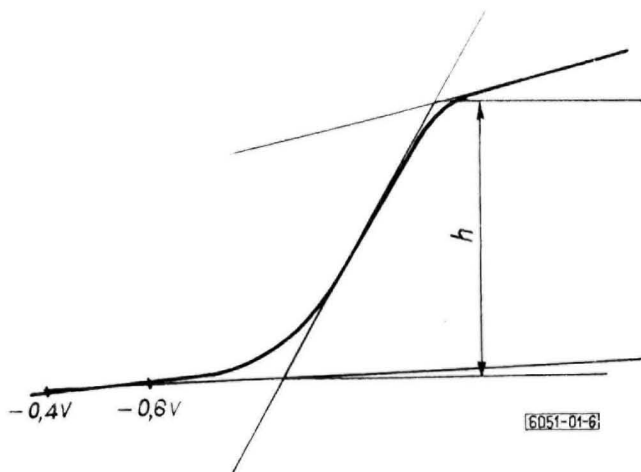
w którym:

h - wysokość fali polarograficznej roztworu z plamki substancji wzorcowej, mm,

h_1 - wysokość fali polarograficznej roztworu z plamki substancji badanej, mm,

m - masa oznaczanego składnika próbki wzorcowej w objętości naniesionej na płytkę chromatograficzną, g,

m_1 - masa oznaczanego składnika próbki badanej naniesionej na płytkę chromatograficzną, g.



Rys. 6. Sposób pomiaru wysokości fali polarograficznej DDT i DMDT

W analogiczny sposób obliczyć zawartość DDT i metoksychloru.

2.5.7. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej 2 oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 5% wyniku mniejszego przy zawartościach powyżej 10% i nie więcej niż o 10% wyniku mniejszego przy zawartościach poniżej 10%.

K O N I E C