

PESTYCYDY	NORMA BRANŻOWA	BN-70
	Wykrywanie i identyfikacja DDT, HCH i metoksychloru	6051-07
		Grupa katalogowa X 19

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody wykrywania i identyfikacji następujących insektycydów z grupy węglowodorów chlorowanych: DDT, HCH i metoksychloru.

1.2. Zakres stosowania metod. Metody podane w normie stosuje się do wykrywania i identyfikacji DDT, HCH i metoksychloru w produktach technicznych, formach użytkowych i innych substancjach zawierających te insektycydy w ilości nie mniejszej niż 0,1% każdego z identyfikowanych insektycydów.

1.3. Określenia

DDT - suma izomerów *pp'* i *op'*-dichlorodwufenylotrójchloroetanu.

HCH - substancja zawierająca co najmniej 95% izomeru gamma sześciochlorocykloheksanu.

Metoksychlor - suma izomerów *pp'* i *op'*-dumetoksydwufenylotrójchloroetanu.

Czas retencji t_R - czas, jaki upływa w chromatografii gazowej od momentu wprowadzenia próbki (startu) do pojawienia się maksimum piku.

1.4. Normy związane

PN/C-04513 Oznaczanie granic temperatury topnienia i temperatury rozkładu substancji organicznych

BN-67/6051-01 Pestycydy. Oznaczanie DDT, izomeru gamma HCH i metoksychloru obok siebie w formach użytkowych

2. METODY BADAN

2.1. Zasada badań polega na stwierdzeniu obecności chloru hydrolizującego i w razie jego wykrycia

- zidentyfikowaniu poszczególnych insektycydów w badanej substancji innymi metodami klasycznymi, np. oznaczaniem temperatury topnienia oraz metodami chromatograficznymi i polarograficznymi.

2.2. Przygotowanie próbki do badań. Odważyć próbkę rozdrobnionego produktu stałego z dokładnością do 0,1 g, zalać acetonem w ilości 10 ml na każdy gram próbki, wstrząsać w zamkniętym naczyniu przez 15 min, przesączyć do uprzednio zważonej parownicy, odparować do sucha i parownicę ponownie zważyć. Wielkość próbki dobrać tak, aby masa suchej pozostałości w parownicy wynosiła $0,5 \pm 1$ g.

W przypadku produktu ciekłego odparować bezpośrednio taką ilość próbki, aby uzyskać $0,5 \pm 1$ g suchej pozostałości. Z otrzymanej suchej pozostałości sporządzić 2-procentowy roztwór acetonowy w ilości nie mniejszej niż 5 ml, zwany dalej próbka P. Roztwór ten służyć będzie do badań podanych w 2.4 i 2.5. Resztę suchej pozostałości zachować do badań wg 2.3. W przypadku identyfikowania omawianych insektycydów w innych substancjach, a nie w produktach technicznych lub ich formach użytkowych może zachodzić konieczność przygotowania próbki do badań innym sposobem, ustalonym przez wykonawcę analizy.

2.3. Wykrywanie i identyfikacja badanych związków metodami klasycznymi

2.3.1. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy lub metylowy, co najmniej 95-procentowy.

b) Kwas octowy cz., 80-procentowy lub lodowaty.

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego „Organika” dnia 28 grudnia 1970 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1971 r.

(Mon. Pol. nr 27/1971 poz. 179)

- c) Azotan srebra cz., roztwór 2-procentowy.
- d) Wodorotlenek potasowy cz., in roztwór alkoholowy.
- e) Kwas siarkowy cz. 85-procentowy.

2.3.2. Wykrywanie chloru hydrolizującego. Do dwóch probówek pojemności co najmniej 15 ml przelanieć po 50 ÷ 100 mg suchej pozostałości otrzymanej wg 2.2. Do pierwszej probówki dodać 7 ml alkoholu, 2 ml kwasu octowego, 1 ml roztworu azotanu srebra i wymieszać. Do drugiej probówki dodać 5 ml roztworu wodorotlenku potasowego i ogrzewać przez 20 min na łaźni wodnej w temperaturze 50°C lub na palniku, nie dopuszczając do wrzenia. Następnie ostudzić probówkę, dodać 4 ml kwasu octowego, 1 ml roztworu azotanu srebra i całość wymieszać. Wytrącanie się białego osadu, ciemniejącego w miarę upływu czasu, w ilości wyraźnie większej niż w pierwszej probówce, wskazuje na obecność chloru hydrolizującego. Jeżeli w obu probówkach ilość osadu wyraźnie nie różni się, należy przeprowadzać badania podane w dalszych punktach.

Brak osadu w obu probówkach świadczy o nieobecności w badanej substancji DDT, HCH i metoksychloru.

2.3.3. Oznaczanie temperatury topnienia pozostałości otrzymanej w 2.2 wykonać zgodnie z PN/C-04513. Temperatury topnienia omawianych substancji wahają się w następujących granicach: DDT 69 ÷ 105°C, HCH 110 ÷ 117°C, metoksychlor 70 ÷ 90°C.

Jeżeli próbka zaczyna się topić powyżej 110°C, wskazuje to na obecność HCH.

Jeżeli próbka topi się w zakresie temperatur 67 ÷ 100°C, wskazuje to na obecność DDT lub metoksychloru albo mieszaniny dwóch lub trzech składników.

W niektórych przypadkach substancje te mogą występować w postaci gęstego oleju.

2.3.4. Próba barwna na obecność metoksychloru. Do 50 ÷ 100 mg suchej pozostałości otrzymanej wg 2.2 dodać około 1 ml gorącego alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego i odparować całość do sucha.

Po ostudzeniu wkropić ostrożnie około 1 ml 85-procentowego kwasu siarkowego. Wystąpienie intensywnego wiśniowego zabarwienia wskazuje na obecność metoksychloru.

2.4. Badania metodą chromatografii cienkowarstwowej i metodą polarograficzną

2.4.1. Aparatura, odczynniki i roztwory - wg BN-67/6051-01, p. 2.2, 2.3 a)÷h), 2.4.1, 2.4.2 i dodatkowo:

a) Roztwór wzorcowy technicznego DDT, przygotowany w następujący sposób: z kilkunastu gramów rozdrobnionego i wymieszanego technicznego DDT pobrać część i przygotować 2-procentowy roztwór w acetonie.

b) Roztwór wzorcowy HCH, przygotowany w następujący sposób: z kilkunastu gramów rozdrobnionego i wymieszanego HCH o zawartości co najmniej 98% izo-

meru gamma HCH pobrać część i przygotować 2-procentowy roztwór w acetonie.

c) Roztwór wzorcowy technicznego metoksychloru, przygotowany w następujący sposób: z kilkunastu gramów rozdrobnionego i wymieszanego metoksychloru technicznego pobrać część i przygotować 2-procentowy roztwór w acetonie.

d) Roztwór mieszaniny wzorców, zwany dalej wzorcami W, przygotowany przez zmieszanie poszczególnych roztworów wzorcowych w stosunku 1 : 1 : 1.

Objętości roztworów wzorcowych wymienionych w a) ÷ d) nie powinny być mniejsze niż 10 ml.

2.4.2. Wykonanie badań

2.4.2.1. Wykonanie badania chromatograficznego. W trzech punktach płytki chromatograficznej nanieść za pomocą mikropipety po około 0,05 ml: w punkcie pierwszym - próbki P, w punkcie drugim - próbki P i wzorców W, zwanej dalej mieszaniną P + W, w punkcie trzecim - wzorców W.

Średnice naniesionych plamek nie powinny przekraczać 6 mm, a ich środki powinny się znajdować dokładnie w tej samej odległości od dołu płytki (patrz BN-67/6051-01 rys. 3).

Dalej postępować wg BN-67/6051-01 p. 2.5.1, zaczynając od słów: "Na marginesie płytki chromatograficznej...".

Rozwijanie chromatogramu można wykonać również w typowej komorze chromatograficznej.

2.4.2.2. Interpretacja chromatogramów. Jeżeli położenie, licząc od miejsca naniesienia, i kształt plamki na chromatogramie próbki P odpowiada położeniu i kształtowi jednej z plamek na chromatogramie wzorców W oraz odpowiada położeniu i kształtowi jednej z plamek na chromatogramie mieszaniny P + W, przyjmuje się obecność tej samej substancji w próbce i wzorcu.

Interpretując w ten sposób kolejne plamki na chromatogramie próbki P można wnioskować o obecności lub nieobecności DDT, HCH i metoksychloru.

Wynik sprawdzić obliczając zależność

$$A_{p+w} + n \leq A_w + A_p$$

w której:

A_{p+w} - liczba plamek na chromatogramie mieszaniny P + W,

A_w - liczba plamek na chromatogramie wzorców W,

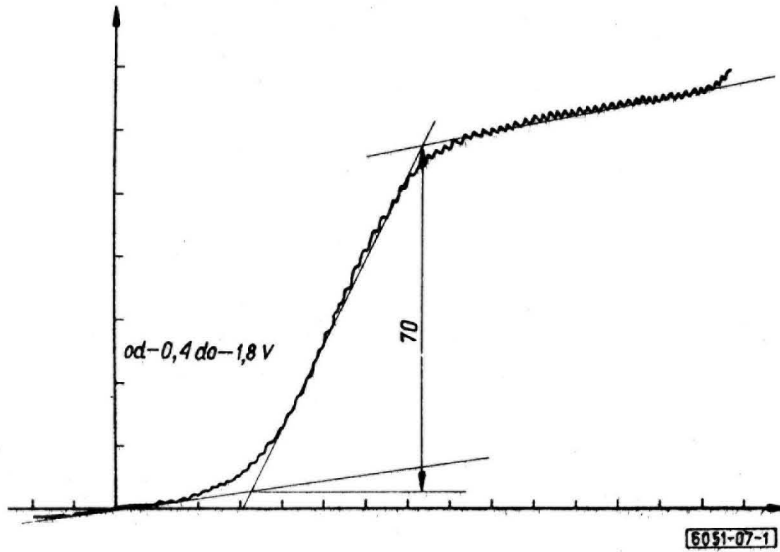
A_p - liczba plamek na chromatogramie próbki P,

n - liczba zidentyfikowanych składników.

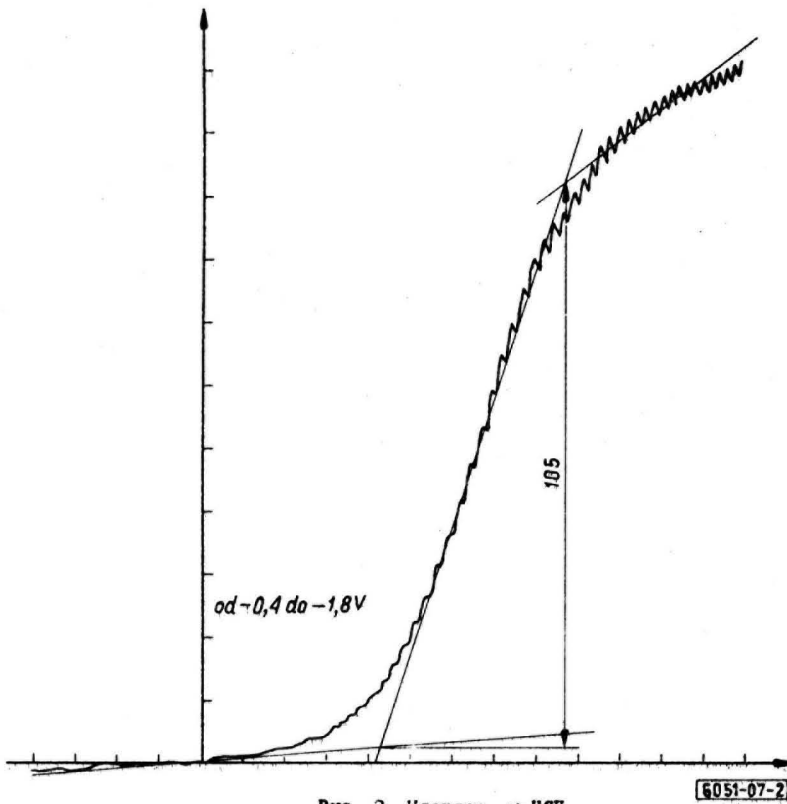
2.4.2.3. Wykonanie badania polarograficznego. Przygotować roztwory do polarografowania wg BN-67/6051-01 p. 2.5.2 i dodatkowo roztwór kontrolnej próby, pobierając krzemionkę z rodaminą z tej samej płytki chromatograficznej, z powierzchni ok 1,5 cm², z miejsca znajdującego się poza zasięgiem plamek.

Wykonać polarogramy rejestrując krzywą w zakresie od -0,4 V do -1,8 V, przy stałej czułości polarografu, takiej, aby wysokość fali wzorców W nie była mniejsza niż 20 mm, a dla HCH - nie mniejsza niż 40 mm. Polarogram mieszaniny P + W może być wykonany przy mniejszej czułości.

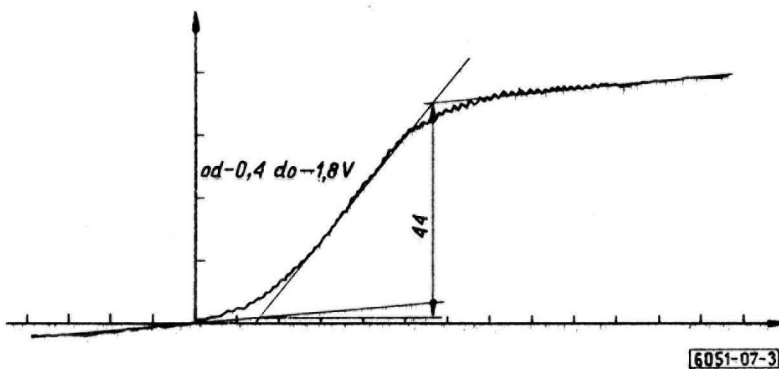
Kształt fal polarograficznych pokazano na rys. 1, 2 i 3.



Rys. 1. Wzorzec metoksychloru



Rys. 2. Wzorzec γ -HCH



Rys. 3. Wzorzec DDT

2.4.2.4. Interpretacja polarogramów. Porównywać polarogramy wykonane z plamek leżących na tej samej wysokości od miejsca naniesienia. Jeżeli kształt fali polarograficznej próbki P odpowiada kształtowi fali polarograficznej wzorców W, jak i kształtowi fali polarograficznej mieszaniny P + W, a jednocześnie wysokość fali kontrolnej próby jest wyraźnie mniejsza od wysokości fali rozpatrywanych polarogramów oraz potencjały w połowie wysokości fali rozpatrywanych polarogramów są równe w granicach $\pm 0,1$ V, to przyjmuje się obecność tej samej substancji w próbce i we wzorcu.

W przypadkach wątpliwych przy zbyt małych różnicach w wysokości fali kontrolnej i fali próbki P, należy powtórzyć badanie, nanosząc na płytkę chromatograficzną co najmniej dwukrotną ilość próbki P.

2.5. Badanie metodą chromatografii gazowej

2.5.1. Aparatura. Chromatogram gazowy z dowolną detekcją i odpowiednią kolumną zdolną rozdzielić składniki wzorców.

2.5.2. Ustalenie warunków pomiaru. Ustalić tak warunki pracy aparatu, aby po wprowadzeniu 5 μ m roztworu wzorców W z 2.4.1.1 otrzymać chromatogram wykazujący co najmniej 5 pików: rozpuszczalnik, izomer gamma HCH, izomer op-DDT, izomer pp-DDT, izomer pp' metoksychloru.

Mogą być również obecne inne piki, lecz o wyraźnie mniejszej powierzchni. Przykłady warunków rozdzielania i względne czasy retencji podane są w tabelicy.

Względne czasy retencji t_R (pp-DDT=1) dla składników DDT, HCH i metoksychloru dla przykładowych warunków rozdzielania chromatograficznego

Faza stacjonarna Nośnik	Olej sili- konowy DC-200 Celit	Guma sili- konowa SE-30 Celit (AW) myty kwasem	Polimer fluoroal- kilosili- konowy Celit 180	Polimer nitrylo- silikonowy Celit 180
Tempera- tura, °C	210	180	180	180
alfa HCH	0,16	-	-	-
gamma HCH	0,19	0,14	0,23	0,20
op-DDT	0,82	0,78	0,67	0,56
pp-DDT	1,00	1,00	1,00	1,00
pp'-meto- ksychlor	1,44	1,54	1,56	1,84

Przykład: Badania wykonano na chromatogramie firmy Pye (Panchromatograf) z detektorem jonizacyjno-płomieniowym, kolumną szklaną długości 1,5 m, średnicy 5 mm wypełnioną Elastomerem 301 (SE-30) 3% na Chromosorbie G mytym kwasem i silanizowanym dwumetylodwuchlorosilanem.

Temperatura kolumny 210°C, gaz nośny - azot o natężeniu przepływu 100 ml/min.

Otrzymano następujące piki o wartościach t_R :
rozpuszczalnik - 0,4 min, izomer gamma HCH - 1,7 min, izomer op-DDT - 6,9 min, izomer pp-DDT - 8,8 min, metoksychlor - 12,5 min. Poza tym występował mały pik o t_R - 1,4 min.

2.5.3. Wykonanie badań. Zarejestrować chromatogramy, utrzymując stałe warunki pracy aparatu, kolejno następujących roztworów: 5 μ l próbki P, 5 μ l wzorców W i 10 μ l roztworu sporządzonego przez zmieszanie próbki P i wzorców W w stosunku objętościowym 1 + 1.

2.5.4. Interpretacja chromatogramów. Chromatogramy należy interpretować wg zasad podanych w 2.4.2.2 z tym, że zamiast plamek porównywać piki.

Obecność DDT stwierdzić tylko wtedy, gdy występują piki obu jego izomerów.

Pik występujący niedaleko pikowi izomeru gamma HCH i większy od niego wskazuje na występowanie HCH technicznego, zawierającego znaczne ilości izomeru alfa HCH.

2.5.5. Ocena wyników. Negatywny wynik badania chloru hydrolicznego wskazuje na nieobecność DDT, HCH i metoksychloru. Należy uznać obecność jednej lub więcej z omawianych substancji w badanej próbce, jeżeli co najmniej cztery z omawianych metod, w tym próba na chlor hydroliczny i jedna z metod chromatograficznych wskazują na występowanie danej lub danych substancji.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-70/6051-07

Techniczny DDT, Gamatox 98 i techniczny metoksychlor, potrzebne do sporządzania roztworów wzorcowych wg 2.4.1 a), b), c) na żądanie dostarczają Zakłady Chemiczne "Azot" w Jaworznie.