

РОСКОММССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XIV-я

Москва - 1984

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза СССР и лабораторий других Министерств и ведомств, занимающихся анализом остаточных количеств пестицидов и биоспрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР.

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ :

Л.Г. Александрова, Д.В. Гиренко, А.А. Калинина (секретарь),
М.А. Клисенко (председатель), Г.И. Короткова, Г.А. Ххолькова (зам. председателя), В.Е. Кривенчук.

"УТВЕРЖДАЮ"

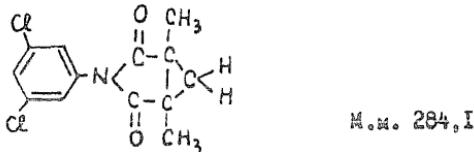
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

А.И.ЗАИЧЕНКО

" 12 " мая 1983 г.

№ 2784-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по хроматографическому измерению концентраций сумилекса
в воздухе рабочей зоны



Сумилеко (дициклин, действующее начало N-(3,5-дихлор-
фенил)-1,2-диметициклоопропан-1,2-дикарбоксимида) - белое кри-
сталлическое вещество с температурой плавления 166⁰С. Трудно раст-
ворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей
таких, как ацетон, ксилол, диэтиловый эфир, гексан. Стабилен к свету,
температуре, влаге. Выпускается в виде 50% смачивающегося порошка.
Плотность при 20⁰С 0,005 мг/м³. При применении может находиться
в виде аэрозоля.

I. Характеристика метода

1. Определение основано на хроматографировании сумилекса
в тонком слое сорбента с последующим обнаружением зоны до-
кализации пестицида с помощью аммиаката серебра после УФ-облуче-
ния или по реакции азосочетания.

2. Отбор проб проводится с концентрированием (бумажный

фильтр "синяя лента", фильтр "АФА-ХА").

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

4. Предел измерения (расчетный) в воздухе-0,04 ± 0,2 мг/м³ при отборе 5 л воздуха.

5. Диапазон измеряемых концентраций-0,04-2,0 мг/м³ (реагент аммиакат серебра), 0,2-2,0 мг/м³ (реакция аэосочетания).

6. Определение не мешают ХОП,ФОП.

7. Граница суммарной погрешности измерения-± 18,5 %.

8. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны ориентировочно 1 мг/м³.

II. Реактивы, растворы, материалы

Сумилекс, 50% смачивающийся порошок

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-79

Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78

Диэтиловый эфир, хч, ГОСТ 6262-79

Хлороформ, чда, ГОСТ 20015-74

Кислота соляная, хч, ГОСТ 31118-77, 0,1н.раствор и 1 н.раствор

Кислота серная, хч, ГОСТ 4204-77, 25% раствор

Калий едкий, чда, ГОСТ 9286-78, 30% раствор в 50% этаноле

Натрий азотистокислый, хч, ГОСТ 5197-74

I-Нафтоль, чда, ГОСТ 5835-79

I-Нафтиламин, чда, ГОСТ 8827-74

N-(I-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид, ч, ТУ 6-09-2544-72

Кислота азотная, хч, ГОСТ 4461-77

Силикагель марки ИСК или КСС, размер частиц 100 мк., для приготовления сорбционной массы. Испытание силикагеля: 3-5 г силикагеля промывают 5-10 мл диэтилового эфира, эфир упаривают до 0,2-0,5 мл и наносят на хроматографическую пластинку. Далее хроматографируют так, как описано для пестицида. Эфирный экстракт не должен содержать вещества, проявляющихся на хроматограмме аналогично сумилексу. Если силикагель содержит примеси, мешающие определению, его следует очистить. Для этого заливают его на 18-20 ч соляной

кислотой (1:1), промывают водой и кипятят с разведенной азотной киолотой (1:1) в течение 2-3 ч. Промывают горячей водопроводной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (проба лакмусовой бумагой или метилгренем) и до удаления в промывных водах следов хлоридов (проба азотнокислым серебром). Силикагель после промывки сушат, периодически помешивая в шкафу при температуре 130° в течение 6 ч, дробят и просеивают через сите 100 мк; или капроновую ткань. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Гипо или кальций сернокислый, безводный, хч, ГОСТ 3210-77
 Этанол, хч, ГОСТ 18300-72, 50% раствор
 Фильтры аэрозольные АФА-ХА-18 или АФА-ХА-20
 Фильтры бумажные, безэозольные, "синяя лента", ТУ 6-09-1678-77
 Подвижная фаза: смесь гексан-хлороформ (1:3) или гексан-ацетон (3:1).

Проявляющий реагент № 1- аммиакат серебра. 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды. Прибавляют 5 мл аммиака (плотность 0,9 г/см³) и доводят объем смеси до 100 мл ацетоном. Раствор хранят на холоде. Срок хранения до 5 дней.

Реактивы для проведения реакции азосочетания:

№ 2 - раствор азотистокислого натрия. К 45 мл воды прибавляют 5 мл конц. соляной кислоты и растворяют в смеси 1 г азотистокислого натрия. Применяют овежеприготовленный.

№ 3 - раствор I-нафтола. 2,8 г едкого калия растворяют в 50 мл воды и прибавляют 0,1 г I-нафтола. Применяют раствор овежеприготовленным.

№ 4 - раствор I-нафтиламина. 1 г I-нафтиламина растворяют в 50 мл ацетона. Перед опрыскиванием смешивают с 1 н. раствором соляной кислоты в соотношении 1:1.

№ 5 - раствор N-(I-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорида. 2% раствор N-(I-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорида перед опрыскиванием смешивают с 1 н. соляной кислотой в соотношении 1:1.

Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760-79

Стандартный раствор сумисекса в дистилловом эфире концентрации 100 мкг/мл готовят, при отсутствии химически чистого вещества, из 50% смачивающегося порошка растворением 20 мг его в 100 мл эфира. Фильтруют. Растворы устойчивы в течение месяца при хранении на ходде.

III. Приборы и посуда

Аспирационное устройство

Фильтродержатели

Испаритель ротационный марки ИР-1М, с набором колб, ТУ 2811-917-74

Колбы грушевидные для отгонки растворителя, ГОСТ 13394-72

Колбы мерные, цилиндры, ГОСТ 1770-74

Пипетки, микропипетки, ГОСТ 20292-74

Стаканы химические емкостью 50-100 мл, ГОСТ 13394-72

Стеклянные капилляры для нанесения проб на пластинку

Хроматографическая камера

Камера для обработки хроматограмм

Пульверизаторы стеклянные

Пластинки для хроматографии "Силуфол", размером 150x150 мм

Встряхиватель (Шутель -аппарат или др.)

Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля. 35 г силикагеля смешивают с 2 г гипса, растирают в фарфоровой ступке, приливают небольшими порциями 90 мл дистиллированной воды. Полученную однородную массу наносят тонким слоем на 10 пластинок размером 9 x 12 см. Сушат при комнатной температуре 8-10 ч. Хранят в экскикаторе.

Кварцевая лампа - источник УФ-света типа ОКИ-II, 0-139 и др.

IV. Условия отбора проб воздуха

5 л исследуемого воздуха со скоростью 5 л/мин протягивают через фильтр АФА-ХЛ или бумажный "синяя лента". Пробы можно хранить на ходде в течение недели.

7. Условия анализа

Фильтр извлекают из фильтродержателя, помещают в химический стакан или бутылочку с крышкой, заливают 6 мл эфира и оставляют на 30 мин или встряхивают 15 мин. Экстракт сливают в колбу прибора для отгонки растворителей. Сюда приливают промывные порции эфира, которые получают встряхивая дважды фильтр с 5 мл эфира в течение 1 минуты. Фильтр тщательно отжимают. Отгоняют растворитель до объема раствора 0,2-0,3 мл. Наносят на хроматографическую пластинку на линии старта, посередине. Слева и справа от пробы наносят стандартные растворы сумилекса, содержащие от 0,2 до 10 мкг пестицида в зависимости от предполагаемого содержания его в пробе воздуха и от применяемого проявляющего реагента. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, куда предварительно наливают подвижную фазу. Край пластинки должен быть погружен в растворитель не более, чем на 0,5 см. Экспонируют хроматограмму на высоту 10 см. Затем пластинку вынимают из камеры и подсушивают на воздухе в вытяжном шкафу до удаления следов растворителей. Далее обрабатывают одним из проявляющих реагентов.

Если используют для анализа хроматографические пластиинки "Си-буфол", то для проявления зоны бокализации сумилекса можно применить реагент № I. Для этого пластинку помещают под ультрафильтровую лампу на расстоянии 10-12 см на 5 мин. Затем опрыскивают проявляющим реагентом № I и после удаления следов аммиака снова помещают под УФ-свет. Через 0,5-1 мин проявляются черно-коричневые пятна сумилекса. Минимально определяемое количество пестицида 0,2 мкг.

Для проведения реакции азосочетания проводят щелочной гидролиз. Для этого пластиинки обрабатывают 30% раствором едкого калия в 50% этаноле, осторожно увлажняя поверхность, и помещают на 20 мин в сушильный шкаф при температуре 150°C. Охлажденные пластиинки оп-

рискивают реагентом № 2, а через 1-2 мин реагентом № 3 или № 4, или № 5. При этом в зоне локализации сумилекса проявляется окрашенное пятно сиреневого (№ 5, предел обнаружения 0,5 мкг), оранжево-желтого (№ 3, предел обнаружения 1 мкг), темнорозового (№ 4, предел обнаружения 1 мкг) цвета.

Если используют для анализа пластинки со слоем силикагеля КСК, то сумилекс проявляют реагентом № 1 (порядок применения такой же, как для "Силуфола") или с помощью реакции азосочетания после кислотного гидролиза. Для этого пластинки обрабатывают 25% раствором серной кислоты и помещают в сушильный шкаф на 20 мин. Через 20 мин после охлаждения на воздухе обрабатывают реагентом № 2. Через 1-2 мин — одним из реагентов №№ 3, 4, 5. Тотчас проявляется пятно, окрашенное в желто-оранжевый цвет (№3), темнорозовый (№4) и сиреневый (№5) цвет. Минимально определяемое количество сумилекса 1 мкг.

Величина R_f 0,4-0,6. Экстрактивные вещества фильтров не проявляются или имеют другую величину R_f , определению пестицида не мешают. Окраска пятен устойчива несколько дней.

Из пятен на хроматограммах стандартов выбирают пятно сумилекса близкое по окраске и площади соответствующему пятну на хроматограмме пробы. Измеряют с помощью прозрачной или промасленной миллиметровой бумаги площади этих пятен.

Концентрацию сумилекса (Х) в $\mu\text{г}/\text{м}^3$ в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot S_{\text{пр}}}{S_{\text{ст}} \cdot V_{20}}, \text{ где:}$$

G — количество препарата на хроматограмме стандарта, мкг;

$S_{\text{пр}}$ — площадь пятна пробы, мм^2 ;

$S_{\text{ст}}$ — площадь пятна на хроматограмме стандарта, мм^2 ;

V_{20} — объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Количественную оценку можно провести с помощью денситометра

"БИАН-170". Для анализа хроматограмм, обработанных реагентом № I, используют светофильтр № I (фиолетовый), скорость каретки 60 мм в мин, кинографа 30 мм/мин. Градуировочную шкалу строят в интервале концентраций сумилекса 0,25-10 мкг. Измеряют на электрофотограммах площади пиков (или вырезают и взвешивают на аналитических весах), соответствующие определенным концентрациям и строят градуировочный график зависимости "Площадь-концентрация" (ПЛОЩАДЬ-КОНЦЕНТРАЦИЯ). Концентрации сумилекса на хроматограмме пробы определяют по градуировочному графику после определения площади (ПЛОЩАДЬ) пика на электрофотограмме пробы.

Концентрации в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A}{V_{20}} \text{ где:}$$

X - концентрация сумилекса, мг/м³;

A - концентрация сумилекса, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

VI. Требования безопасности

Соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях.

VII. Разработчики.

Александрова Иадмила Георгиевна, Белакова Ирина Гурьевна (Киевский НИИ гигиены труда и профзаболеваний, г.Киев)

СОДЕРЖАНИЕ

I. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ В
ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ:

	стр.
Агелона и ситрина	3
Актеллика и примисида	8
Алара	13
Бензоилпропиатла и этилового эфира N-3,4-дихлор- фенилаланина	17
Беномида и БМК	22
Бентазона	30
Биоресметрина	35
Болстара	40
Бронокота	48
Бутилкаптакса	52
Бутокарбоксима	59
Гидрела	63
ГМК-Na	66
Даконила	70
Диазинона, эптами, гамма-изомера ГХГ, фенмединифама, ленапила, фосфамида и пиразона	77
Дигидрела	89
Дикват	93
Зоокумагина	97
Карбодурана	100
Крочетона	104
Менида и 3-хлор-4-метиляпилина	108
Метазина и компонентов тиробицидной смеси "карагард" .	113
Митака	118
Офунака	124
Пликтрана	128
Ратиндана	132
Раундана	138
Роврала	143
Розалина	148
Синтетических пяретроидов (амбуш, декс, рипкорд, суминидин)	154
Стомпа	161

	стр.
Сумилекса	166
Томилона	173
Триморфамида	180
Фекама-трибуфона	186
Фталана	192
Препарата 242 и металлилхлорида (МХ)	200
Хостаквика	206
Эдила	210
 П. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЬЙ СРЕДЕ	
 Хлорогранические пестициды	
Методические указания по определению остаточных количество гексахлорана (линдана) в сушеном картофеле полярографическим методом	218
 Фосфорогранические пестициды	
Методические указания по определению дифоса (абата) в продуктах животного происхождения методом тонкослойной хроматографии	218
Методические указания по определению метафоса, фосфамида и хлорофоса в сушеных овощах и плодах (картофель, морковь, петрушка, яблоки, груши, слива) методами тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии	223
Временные методические указания по определению метилнитрофоса, фенитрооксона и п-нитрокрезола в лесной растительности и почве тонкослойной хроматографией	241
Методические указания по определению трихлорметафоса- З и его метаболитов в биоматериале методом газо- жидкостной хроматографии	252

Автоодержание пестицида	стр.
Методические указания по хроматографическому определению буторакбоксона в почве, воде и растительном материале	260
Методические указания по определению 1МК-На, гидрела, дигидрела методом спектрофотометрии в воде, растительном материале (томаты, блоки, свекла).	267
Временные методические указания по определению лонтре-ла в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии	275
Временные методические указания по определению павлана методом газо-жидкостной хроматографии в почве, табаке и в табачном дыме	285
Временные методические указания по определению розалина в растительных объектах, воде и почве хромато-спектрофотометрическим методом	296
Методические указания по определению трефлана в воде, почве, томатах и капусте методом УФ-спектро-Фотометрии с использованием тонкослойной хроматографии	305
Методические указания по фотометрическому определению эдила в воде, растительном масле, семенах подсолнечника, траве	311
Методические указания по определению остаточных количеств пинеба в сушених овощах и плодах фотометрическим методом	317
Биопрепараты	
Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата вирин-диприона на растительных объектах ИФ-методом	325
Временные методические указания по определению остаточных количеств биопрепарата вирин-КШ на растительных объектах иммуно-флуоресцентным методом.	331