

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**

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

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

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных Группой экспертов при
Госкомиссии по болезням растений и сорнякам

Москва- 1987 г.

Настоящие методические указания пред назначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрономических, колхозально-химикологических лабораторий Госагропрома СССР и лабораторий других Министерств и ведомств, занимающихся определением остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и вспомогательной среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических нормативов.

Методические указания одобрены и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.

Методические указания согласованы и одобрены Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренко, А.А.Калашник (зам. председателя),
М.А.Кищенко (председатель), Г.И.Изроткова, В.Е.Кривачук,
Г.А.Хохолькова, А.М.Шмитгудина.

"УТВЕРЖДАЮ"
 Заместитель Главного Государственного
 санитарного врача СССР
 А.И.Земченко
 27 ноября 1984
 № 3160-84

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОЛИАНТА
 ХЛОПЧАТНИКА БУТИФОСА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ,
 СЫРЬЕ И ПРОДУКЦИИ МАСЛОМЫРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
 МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

I. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТА

Бутифос (БВ) S_3 - трибутилтритиофосфат



Бутифос - светло-желтая жидкость с неприятным, резким запахом, температура кипения 154°C при 0,5 мм.рт.ст., практически нерастворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях (бензой, тодуол, спирт, хлороформ), летучесть препарата составляет $1\text{мг}/\text{м}^3$ при 20°C .

Препарат высокотоксичен: $LD_{50}=170-250$ мг/кг (для белых мышей), что связано с угнетением эстераз, обладает кумулятивными свойствами. ПДК в рабочей зоне составляет $0,2-0,1\text{мг}/\text{м}^3$, в атмосферном воздухе $0,01\text{мг}/\text{м}^3$, в воде водоемов санитарно-бытового назначения $0,0003\text{мг}/\text{л}$, в хлопковом проте- $3\text{мг}/\text{кг}$, в других средах МДУ не установлены.

Бутифос применяется в хлопкоделии для дефолиации хлоп-

чатника в виде 70% к.з.

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БУТИФОСА В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ,
ПОЧВЕ, ШЕЛУХЕ ХЛОПКОВЫХ СЕМЯН, ШРОТЕ И МАСЛЕ
МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на экстракции препарата из объекта органическим растворителем и последующим определении его в экстракте методом газожидкостной хроматографии с использованием фазы хроматографической АВ - ДМС 5 (0,12-0,16мм) + 5Е-30 (5%), на приборах, снабженных термопионным детектором.

2.1.2. Матрелегическая характеристика определения бутифоса методом газожидкостной хроматографии

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/л, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, %	Относительная ошибка, %	Доверительный интервал, %
Вода	1×10^{-5}	95,6	6,2	0,06	$\pm 6,7$
Печва	0,1	100,8	12,4	0,12	$\pm 7,4$
Хлопковая шелуха	0,1	96,4	11,2	0,12	$\pm 17,8$
Хлопковый шрот	0,1	109,7	15,1	0,14	$\pm 23,5$
Хлопковое масло	0,1	93,0	4,9	0,05	$\pm 7,9$

2.1.3. Избирательность методики

Метод избирателен в присутствии 1000-кратного избытка хлорорганических пестицидов (ДДТ, ДДЕ, ДДД, α - и γ -ГХП) в таких

фосфорорганических пестицидов, как метилмеркаптофос, фосфамид метафос, антиф, фозален.

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Бутифос 70% к.в.,

н-Гексан, перегнанный, ч, ТУ 6-09-3375-78.

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-79.

Петролейный эфир (40-70°C), ч, ГОСТ II 992-66.

Дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72.

Алуминий скись II степени активности для хроматографии, № ТУ 6-09-3216-75.

Кремний скись для люминесценции, ч, ТУ 6-09-3644-74.

Натрий щернистый, б/в, хч, ГОСТ 4166-76.

Азот технический, ГОСТ 9293-74.

Водород технический, ГОСТ 3022-80.

Воздух сжатый, очищенный на молекулярных ситах MAX.

Фильтровальная бумага, ГОСТ 12026-76.

Вата гигиеническая, ГОСТ 5556-75.

Хроматен N-AW -ДМС S (0,12-16мм) + SE-30 (5%).

2.3. Приборы и посуда

Хроматограф "Цвет-106" с ТИД или любой другой с ТИД

Стеклянная коленка, диаметр 3мм, длина 1,0м

Аппарат для взвешивания АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73

Аппарат для экстракции (рис.1).

Кюбы из гладкого с се алмазами для стекания растворителей вместе с 250мл, 500мл, 2л, ГОСТ 10394-72.

Центрифуга ЦЛС-2.

Магнитная мешалка МИМ.

Микропресс МИ-10, ТУ -5Е2.833.024,

Медицинский шприц 2,5,20мл, ГОСТ 18137-77,

Коленка У-образная, длина 250мм, диаметр 4мм, зачищенная

стеклянными патронаами (рис.2)

II4

Холодильник из медно-трубки, диаметр 2мм, длина 1,5м (рис.2)

Соединительные трубы из тefлона

Термостатируемая камера с устройством для подачи регулируемого потока газа (блок-термостат хроматографа ЛХМ-8ИД)

Колбы мерные 25,100мл, ГОСТ 1770-74

Колбы конические и/и 29/31 250мл,2л, ГОСТ 10394-72

Воронки делительные 250мл,2л, ГОСТ 8613-75

Пробирки градуированые с притертными пробками, 10мл, ГОСТ 1778-74

Шинетки 1,2,5 мл, ГОСТ 20292-74

Весы аналитические ВПА-200г-И, ТУ 64-1-1081-73

Банки водяные, ТУ 46-22-608-75

Электроплитка с зажимами обогревом, ГОСТ 306-76

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Приготовление стандартного раствора бутифёза

Смешивают 70% к.з. с и-гексаном в соотношении 1:5, затем в раствор добавляют окись алюминия в весовом соотношении 1:5:0,1 и периодически перемешивают в течение часа. Затем раствор фильтруют через вату в прибор для отсева растворителя. И-Гексан отгоняют полностью. Полученный кубовый остаток очищают 98,5%-ным бутифёзом по хроматограф-спектрометрическим данным.

Стандартный раствор бутифёза с концентрацией 0,1мг/мл в $1,17 \cdot 10^{-3}$ мг/мл готовят из очищенного концентрата смывами. Навеску 10,0мг взвешивают на аналитических весах и перенесают в мерную колбу на 100мл, растворяют в и-гексане или ацетоне (раствор "А"). Рабочие растворы готовят путем исследовательского разбавления раствора "А" в 10, 10², 10⁴ раз. Раствор "А" занимает в ампуле и хранят в холодильнике в течение года. Рабочие растворы готовят раз в месяц и хранят в холодильнике.

2.4.2. Отбор и хранение проб

2.4.2.1. Отбор проб почвы, веды проводят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микрекомплекса пестицидов", утвержденными МЭ СССР за №2051-79 от 21.09.1979, отбор проб вреда по ГОСТ 13979.0-68 "Химки, вреды, горчичный перекись. Отбор проб", падухи хлопковой по РСТ УзССР 455-80 "Падуха хлопковая", масла хлопкового по ГОСТ 5471-59 "Масла растительные. Методы отбора проб".

2.4.2.2. Хранение проб почвы и веды

Почвенные образцы анализируют сразу после отбора. Одновременно производится анализ почвы на влажность для внесения поправки на вес навески почвы.

Пробу веды можно хранить в хлодильнике не более суток.

2.4.2.3. Определение влажности почвы

Определение влажности проводят следующим образом: в бике с притертой крылкой, предварительно взвешенный на аналитических весах, помещают навеску почвы 5-8г, взвешивают на аналитических весах и сушат в сушильном шкафу при 105°C с открытым крыльем, остужают и взвешивают снова. Расчет влажности проводят по формуле:

$$\text{Влажность, \%} = \frac{\frac{\text{вес бикса с почвой до сушки, г}}{\text{вес бикса с почвой после сушки, г}} - 1}{\frac{\text{вес бикса с почвой после сушки, г}}{\text{вес пустого, г}}} \times 100\%$$

2.5. Проведение определения

2.5.1. Выстрагивания

Веды. Из нефильтрованной веды перенесают в коническую кельбу на 2л. Пробу из-под пробы тщательно споласкивают 10-15мл ацетона и объединяют с пробой веды. К пробе добавляют 40-50мл н-гексана и перемешивают на магнитной мешалке в течение 10мин. Затем содержимое кельбы перенесают в делительную воронку на 2л и слой разделяют, ведчий (нижний) сливают в ту же кельбу для повторной экстракции. Гексановый экстракт фильтруют через воронку с безвоздушным сорбционным натрием (около 3г с подложкой из обезжиренной ваты), промытый 5-7мл н-гексана. Повторную экстракцию проводят перемешиванием в течение 10мин пробы с 40мл смеси гексан:ацетен 4:1. Слой центрифугируют в делительной воронке. Водный (нижний) отбрасывают, гексановый – фильтруют через ту же воронку с сорбционным натрием и объединяют с предыдущей порцией экстракта. Центрифugование проводят путем оттенки растворителя при температуре бани не выше 70°C до объема 3-5мл. Остывший экстракт количественно перенесают в градуированную пробирку с притертьей пробкой. В хроматограф вводят 2-3мл полученного раствора.

При стеутотомии магнитной мешалки экстракцию проводят путем двухкратного встряхивания пробы с 40мл смеси гексан:ацетен 4:1.

Печь. 10-20г печи с естественной влажностью помещают в коническую кельбу на 250мл, увлажняют дистиллированной водой в отношении 1:2 (по весу) и оставляют ее закрытой на ночь. К увлажненной печи приливают 40мл смеси гексан:ацетен 4:1, перемешивают на магнитной мешалке в течение 15мин, затем перенесают в центрифужные стаканы и центрифугируют 15мин при 1000-2000 об/мин. Жидкую часть декантируют в делительную воронку а к твердому остатку приливают 40 мл смеси гексан:ацетен 4:1 и повторяют экстракцию. После центрифугирования жидкую часть декантируют в делительную воронку. Нижний водный слой отбрасывают, а оставшийся экстракт

в и-гексане фильтруют через воронку с сорбентом натрием, концентрируют путем отгонки растворителя до объема 3-5мл. Остывший экстракт количественно переносят в градуированную пробирку с притертой пробкой. В хроматограф вводят 2-3мл полученного раствора.

Хлопковый прет. 10г прета помещают в патрек из фильтровальной бумаги (высотой 80мм), предварительно заполненный сбезжиренной ватой, скисью кремния (около 5г), помещают в аппарат (рис.1) и проводят экстракцию в течение 3-4 часов 100-150мл и-гексана при температуре кипения растворителя.

После охлаждения экстракт концентрируют до 1-2мл. В хроматограф вводят 3-5мл полученного раствора.

Хлопковая шелуха. Анализ хлопковой шелухи проводят также как анализ хлопкового прета с той только разницей, что берут навеску шелухи 20г, делят ее на две равные части, каждую помещают в патрек и экстрагируют. Экстракты перед концентрированием объединяют.

Хлопковое рафинированное масло. Экстракцию бутифеса из масла проводят методом кипячения. Для этого собирают установку, включающую терmostатируемую камеру с устройством для подачи газа, в которую помещена стеклянная U-образная колонка. Схема установки приведена на рисунке 2. Температуру колонки и камеры ввода пробы устанавливают 240⁰С, скорость подачи азота через систему- 45-50мл/мин.

Для проведения определения 1мл масла смешивают с 1мл и-гексана, набирают смесь шприцем и вводят в колонку в течение 1-2мин. Затем колонку с помощью шприца промывают 20мл и-гексана со скоростью 1,5-2мл/мин. Полученный экстракт концентрируют до 1-2мл. В хроматограф вводят 3-5мл полученного раствора.

2.5.2. Условия хроматографирования

Расход газа-носителя через колонку (авт.)	33 мл/мин
Расход воздуха на ТИД (корректируется по феномену току)	14-15 мл/мин
Расход воздуха на ТИД	24 л/час
Температура испарителя	240°C
Температура колонки	220°C
Рабочая шкала электрометра	2x10 ⁻¹⁰ А
Длина колонки	1 м
Скорость протяжки пленки	600 мм/час
Время удерживания бутифена на колонке	
длиной 1 м	3 мин.40 сек.
Линейный диапазон измерения	0,01-8 мг

2.5.3. Обработка результатов анализа

Содержание пестицида в пробе рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{A \cdot H_x \cdot V_2}{H_{st} \cdot V_1 \cdot P} \text{, где:}$$

X - количество бутифена в пробе, мг/кг, мг/л;

A - количество бутифена в хроматографируемом объеме стандартного раствора, мг;

H_{st} - высота пика бутифена на хроматограмме стандартного раствора, мм;

H_x - высота пика на хроматограмме экстракта, мм;

V_1 - хроматографируемый объем пробы, мл;

V_2 - общий объем анализируемого экстракта, мл;

P - масса анализируемой пробы, кг (с учетом влажности почвы).

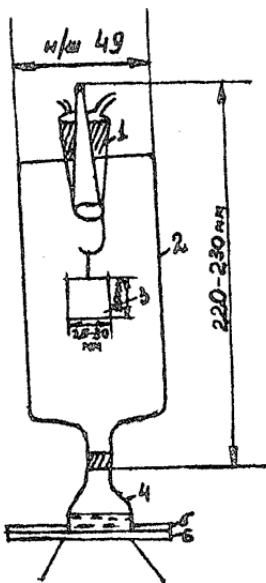


Рис.1. Аппарат
для экстракции

1. Холодильник	5. Водная баня
2. Экстрактор	6. Электроплитка
3. Патрон с плавкой пробой	
4. Колба приемная, н/и 250мл	

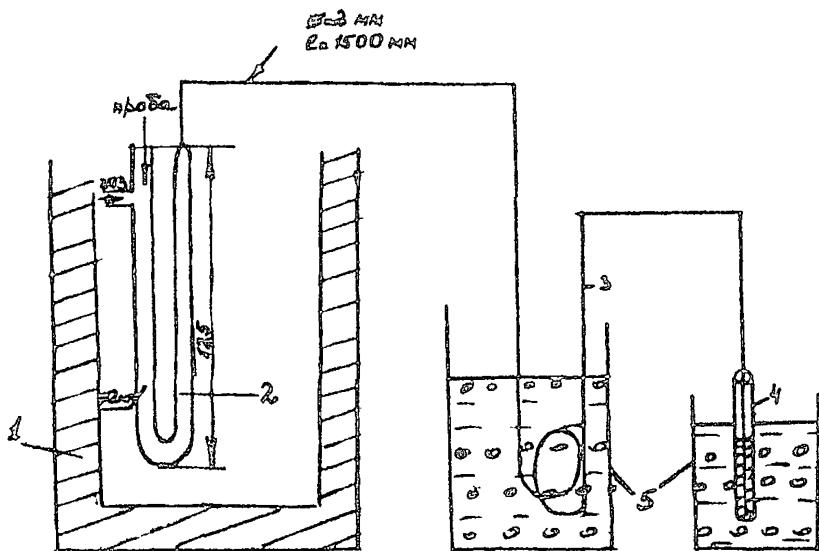


Рис.2. Схема установки для воздействия на

1. Печь с регулятором температуры
 2. Использование стеклянной с варочной
 3. Холодильник
 4. Проводник электричества
 5. Охлаждение бани

3. Техника безопасности

Необходимо соблюдать общие правила техники безопасности при работе с химическими реагентами, токсическими веществами и опасными газами.

4. Разработчики

Белобородова И.Ф., Бергман Н.Г., Просмуркина Л.В. (Среднеазиатский региональный научно-исследовательский институт³⁹ им. В.А.Бутаева, г. Ташкент), Шейкнина Р.Н. (СРЕДАЗНИИППРОМ, г. Ташкент).