

**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, болезнями растений и сорняками

Москва- 1987 г.

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

Срок действия временных методических указаний истекает одновременно до утверждения гигиенических нормативов.

Методические указания апробированы 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. Калашникова (зам. председателя),
М. А. Клисанко (председатель), Г. Н. Кароткова, В. Б. Кривачук,
Г. А. Хохолькова, А. М. Шмидтина.

"УТВЕРЖДАЮ"

Главный Государственный санитарный врач СССР
П.Н. БУРГАСОВ

" 3 " января 1984 года

12960-84

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭТИЛЕНДИБРОМИДА
(1,2-ДИБРОМЭТАНА) В ЗЕРНЕ

I. Краткая характеристика препарата

Этилендибромид (ЭДБ, 1,2-дибромэтан, торговые названия: нефис, мискобром Д, доуфым W-8, аэдибром) - фунгицид, применяемый в ряде стран для обработки почвы и зерновых. По данным ВОЗ в опытах на биологических тест-системах и лабораторных животных ЭДБ обладает мутагенными и канцерогенными свойствами.

ЭДБ (эмпирическая формула $C_2H_4Br_2$, молекулярная масса 187,9 г/моль) представляет собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость с температурой кипения 131-133°C и плотностью при 20°C - 2,18 г/мл

2. Принцип метода

Метод включает следующие этапы:

- экстракцию образца водным ацетоном;
- идентификацию и определение содержания ЭДБ с помощью газожидкостной хроматографии с детектором постоянной скорости рекомбинации при использовании пропиленидбромид (ПДБ) в качестве внутреннего стандарта.

Предел обнаружения метода - 1 мг/кг; степень извлечения ЭДБ - 90-95%, относительное стандартное отклонение - 0,1-0,2. Продолжительность экстракции - 16 часов, определения ЭДБ - 1 час.

2.1. Реактивы и растворы

Этилендибромид (1,2-дибромэтан)

Пропилендибромид (1,2-дибромпропан)

Ацетон, ОСЧ, ТУ 6-09-3513-82

Вода дистиллированная,

Натрий хлористый, ГОСТ 4233-66, прокаленный

Магний сернокислый, ГОСТ 4523-77, прокаленный

2.2. Приборы и посуда

Хроматограф газовый серии "Цвет-100" с детектором постоянной скорости рекомбинации (электронно-захватный детектор); скорость продувочного газа - азота особой чистоты - 150 мл/мин, колонка стеклянная 2 м x 0,2 см с жидкой фазой 3% OV-I на хроматоне М-супер ("Лахема", ЧССР) или с другой жидкой фазой аналогичных параметров (OV-101, SE-30) на носителе типа хроматон или хромосорб; температура испарителя 140°C, температура ^{термостаба} детектора - 180°C, шкала чувствительности - 2×10^{-12} А

Микрошприц МШ-10 на 10 мкл или МШ-1 на 1 мкл

Весы технические, ГОСТ 19491-74

Аппарат для встряхивания проб, ТУ 64-1-2451-78, АВУ-6С

Колбы плоскодонные конические на 500 мл с МШ 29 и стеклянными притертыми пробками

Колбы плоскодонные конические на 25 мл с МШ 14,5 и стеклянной притертой пробкой,

Пробирки на 10 мл с МШ 14,5 и притертой стеклянной пробкой

Пипетки калиброванные на 5 и 10 мл

Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74

2.3. Приготовление стандартных растворов ЭДБ и ПДБ.

В мерную колбу на 100 мл добавляют 10 мл ацетона и с помощью микрошприца 23 мкл (50 мкг) ЭДБ, раствор доводят до метки ацетоном, получая эталонный раствор ЭДБ с концентрацией 500 мкг/мл или 500 нг/мл. В другую мерную колбу добавляют 10 мл ацетона и 26,2 мкл (50 мкг) ПДБ, раствор доводят до метки ацетоном, получая эталонный раствор ПДБ с концентрацией 500 мкг/мл или 500 нг/мл.

Разбавлением эталонных растворов в 100 раз готовят рабочие растворы ЭДБ и ПДБ с концентрацией 5 нг/мл. Для приготовления рабочего раствора 1 мл эталонного раствора переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки ацетоном.

2.4. Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб" утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР №2051-80. Отобранные пробы зерна следует хранить в закрытых пакетах при температуре не выше +5°C.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция.

Непосредственно перед экстракцией быстро берут навеску 50 г зерна. Навеску переносят в плоскодонную колбу на 500 мл, добавляют 150 мл смеси ацетон-вода (5:1). Колбу плотно закрывают стеклянной протертой пробкой и встряхивают в течение 16 часов при температуре 20-22°C. После отстаивания отбирают пипеткой 10 мл экстракта и переносят в плоскодонную коническую колбу на 25 мл. Добавляют 2 г прокаленного хлористого натрия и оставляют раствор отстаиваться. Из верхнего слоя пипеткой отбирают 5 мл раствора и переносят в пробирку на 10 мл. Добавляют 1 г прокаленного сернокислого магния, закрывают пробирку протертой пробкой и встряхивают в течение 1 минуты. Раствор в пробирке оставляют стоять при температуре 20-22°C в течение 30 минут (раствор А). Полученный раствор А анализируют с помощью газожидкостной хроматографии.

2.5.2 Обнаружение и определение этилендибромида

Определение относительного удерживания и калибровочного коэффициента для ЭДБ.

В пробирку добавляют с помощью микрошприца по 20 мкл рабочих растворов ЭДБ и ПДБ. Вводят в газовый хроматограф 0,5 мкл полученного раствора смеси ЭДБ и ПДБ. Определяют на хроматограмме времена удерживания растворителей ($T_{\text{ац}}$), ЭДБ ($T_{\text{ЭДБ}}$) и ПДБ ($T_{\text{ПДБ}}$). Вычисляют относительное удерживание ($T_{\text{отн.}}$) ЭДБ по внутреннему стандарту по формуле:

$$T_{\text{отн.}} = \frac{T_{\text{ЭДБ}} - T_{\text{ац}}}{T_{\text{ПДБ}} - T_{\text{ац}}} ;$$

На жидкой фазе OV-I при температуре колонки 50°C относительное время удерживания ЭДБ составляет 0,690-0,695.

Для определения калибровочного коэффициента К находят по хроматограмме площади пиков ПДБ ($S_{\text{ПДБ}}$) и ЭДБ ($S_{\text{ЭДБ}}$), умножая высоты пиков (Н) на ширину пика на половине высоты ($\Delta_{1/2}$).

Вычисляют калибровочный коэффициент К по формуле:

$$K = \frac{S_{\text{ПДБ}}}{S_{\text{ЭДБ}}} ;$$

2.5.3. Идентификация и определение содержания ЭДБ в образце.

К 5 мл раствора А добавляют 10 мкл эталонного раствора внутреннего стандарта (ПДБ). Вводят в хроматограф 0,5 мкл полученного раствора. Определяют времена удерживания растворителя и ПДБ. Обнаружение на хроматограмме пика, соответствующего по относительному времени удерживания ($T_{\text{отн.}}$) ЭДБ, свидетельствует о наличии фумиганта в образце. В этом случае определяют площади пиков ЭДБ ($S'_{\text{ЭДБ}}$) и внутреннего стандарта ($S'_{\text{ПДБ}}$) и рассчитывают концентрацию ЭДБ в образце по формуле:

$$C = 3 \frac{S'_{ЭДБ}}{S'_{ПДБ}} \cdot K, \quad \text{мг/кг};$$

Если пик ЭДБ будет выходить за пределы хроматограммы (затягивание), следует разбавить раствор А сухим ацетоном, добавив при этом соответствующий объем эталонного раствора внутреннего стандарта (при разбавлении раствора А в n раз следует добавить 10 ($n-1$) мкл эталонного раствора ПДБ, рассчитывая концентрацию ЭДБ (C) по формуле:

$$C = 3 n \frac{S'_{ЭДБ}}{S'_{ПДБ}} \cdot K, \quad \text{мг/кг}.$$

2.6. Техника безопасности

Соблюдаются общепринятые правила техники безопасности при работе в химических лабораториях.

3. Разработчики

Запченко А.И. (ИЗУ МЗ СССР), Зилер К.И., Соболев В.С., Пшеница В.В., Нифонтов В.Д. (Институт питания АМН СССР, г.Москва).