

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ 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 биопрепаратов 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. Хохоль-
кова (зам. председателя), В.Е. Кривенчук.

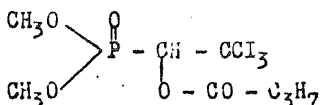
Заместитель Главного Государ-
ственного санитарного врача
СССР

А.И.Вачченко

" 12 " мая 1983 г.

№ 2782-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ
ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕКАЛА-ТРИБУФОНА В ВОЗДУХЕ
РАБОЧЕЙ ЗОНЫ



М. к. 327,5

Фекала-трибуфон (бутонат) - активное вещество 0,0-диметил-
(1-бутирокси-2,2,2-трихлорэтил)фосфонат.

Технический продукт - прозрачная маслянистая жидкость от
желтого до желто-коричневого цвета. Нерастворим в воде, раство-
рим в большинстве органических растворителей. Устойчив в ней-
тральной и слабокислых водных средах. Давление паров $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.
при 20°C, летучесть 71,7 мг/м³ при 20° С. МД₅₀ для крыс 1780 мг/кг.

1. Характеристика метода.

1. Определение основано на: а) газожидкостной хроматографии
фекала-трибуфона с детектором постоянной скорости рекомбинации.
Избирательность метода обеспечивается использованием различных
подвижных фаз. Для дополнительной идентификации определение мож-
но проводить на термомионном детекторе;
б) хроматографировании препарата в тонком слое силикагеля
с последующим обнаружением зон локализации препарата путем об-
работки растворами различных проявляющих реагентов: 1) после-
довательная обработка пластинок 1% раствором 4-нитробензил-
пиридина в ацетоне, затем 10% раствором тетраэтилениптамина
в ацетоне; 2) раствором азотнокислого серебра в ацетоне с после-

дующим облучением γ -светом.

2. Отбор проб воздуха с концентрированием (бумажный фильтр "синяя лента", смесь ацетон-вода (7:3)).
3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы -
ГХХ - 2,0 нг в 5 мкл,
ТСХ - 2 мкг.
4. Предел измерения в воздухе - $0,4 \text{ мкг/м}^3$.
5. Диапазон измеряемых концентраций -
ГХХ - 0,4 - 8 мкг/м^3 ,
ТСХ - 0,5 - 15 мкг/м^3 .
6. Определению не мешают другие фосфорорганические пестициды.
7. Граница суммарной погрешности измерения -
ГХХ - 14,6%, ТСХ - 15,9%.
8. ПДК фексама-трибуфона в воздухе не установлен. ОБУВ_{расч.} = $1,2 \text{ мкг/м}^3$

II. Реактивы, растворы, материалы.

Фексама-трибуфон, х.ч.

Основной стандартный раствор фексама-трибуфона, содержащий 500 мкг/мл действующего вещества, готовят растворением 50 мг препарата в 100 мл ацетона в мерной колбе с притертой пробкой. Хранят в холодильнике в течение 2-х месяцев.

Стандартный раствор фексама-трибуфона, содержащий 10 мкг/мл действующего вещества в ацетоне. Хранят в холодильнике в течение 2-х недель.

Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79

Бензол, ч., ГОСТ 5955-75

н-Гексан, х.ч., ТУ 6-09-3375-78

Натрий серноокислый безводный, ч., ГОСТ 4166-76

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 20015-74

К методу ТСХ

Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6262-79

Применяемые реактивы:

1. а) 1%-ный раствор 4-(п-нитробензил)пиридина в ацетоне;

б) 1%-ный раствор тетраэтиленпентамина в ацетоне;

2. Раствор азотнокислого серебра: 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 1 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл 25% аммиака, с осадком до 100 мл ацетоном.

Нормальный растворитель: бензол-ацетон (3:1).

Азотнокислое серебро, х.ч., ГОСТ 1277-81

Аммиак водный, ч., ГОСТ 3760-79

К методу ГХХ

Носитель хроматон N-AW (80-100 меш) с 5% S E-30 или QF-17
Азот газообразный, особой чистоты, содержание кислорода не
более 0,003%, ГОСТ 9293-74

Ш. Применяемая посуда и приборы.

Электроаспиратор для отбора проб воздуха, ТУ 64-I-862-77

Ротационный вакуумный испаритель ИР-ИМ, ТУ 25-II-917-74

Склянка для промывания и очистки газов

(склянка Дрекслея)

ТУ-25-II-1062-75

Воронки делительные емк. 250 мл, ГОСТ 1770-74

Колбы конические со шлифами емк. 100 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы грушевидные емк. 50, 100 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74

Фильтры бумажные обеззоленные: "синяя лента", ТУ 6-09-1678-77

Пипетки на 0,1 мл, ГОСТ 20292-74

Цилиндры мерные емк. 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74

К методу ТСХ

Камера хроматографическая, ГОСТ 10565-75

Пульверизаторы стеклянные ГОСТ 10391-74

Пластины "Силуфол" (Сметарол, СССР)

К методу ГХХ

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (детектор постоянной скорости рекомбинации - ДПР) марки "Цвет-105", "Цвет-110", "Газохром 1103" и др.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренний диаметр 3 мм

IV. Условия отбора проб воздуха.

Воздух со скоростью 0,5 л/мин. последовательно аспирируют через помещенный в фильтродержатель бумажный фильтр "синяя лента" и для поглощения паров через склянку Дрекслея со смесью ацетон-вода 100мл (7:3). Отбирают 10 л воздуха. Длительность хранения проб в холодильнике не более 2 дней.

У. Условия анализа.

Бумажные фильтры, содержащие аэрозоль, из фильтродержателя помещают в коническую колбу и заливают 40 мл ацетона. Экстрагируют пестицид из фильтра в течение 1 часа. Экстракцию повторяют трижды. Экстракт сушат сернистым натрием безводным (20г) и оливают в колбу для отгонки растворителя. Смесью ацетон-вода из поглотителя переносят в делительную воронку, прибавляют 100 мл дистиллированной воды и экстрагируют препарат дважды по 30 мл хлороформа. Объединенный хлороформный экстракт сушат сернистым натрием безводным (20г) и сливают в колбу для отгонки растворителя, объединяя с экстрактом из фильтров. Отгоняют растворитель под вакуумом при температуре бани 40°C до объема 0,2-0,3 мл. Досуха упаривают на воздухе. Остаток в колбе растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГХХ и ТСХ).

Определение методом газожидкостной хроматографии.
 Носитель - хроматон *N-Aw* (0,16-0,20 мк)
 Ввод через самоуплотняющуюся мембрану
 Вводный объем - 5 мкл
 Условия анализа приведены в таблице I.

Таблица I.

Условия анализа.

Хроматографические параметры	: ДПР	: ДПР	: ТИД
Неподвижная фаза	5% SE-30	4% SE-30+6% QF-I	5% SE-30
Температура колонки	180°C	180°C	200°C
Температура испарителя	220°C	210°C	210°C
Температура детектора	220°C	230°C	210°C
Скорость азота, мл/мин	70	70	22
Время удерживания	2 мин	3 мин	2 мин 23"
Минимально детектируемое количество	2 нг	0,4 нг	4 нг
Линейный диапазон детектирования	2-30 нг	1,25-10 нг	4-20 нг
Шкала элетрометра	- 20·10 ⁻¹² В		

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Для этого перед и после анализа проб вводят в хроматограф по 5 мкл стандартного раствора препарата М2, измеряют высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из 5 определений. Если при введении в хроматограф аликвотной части (5 мкл) конечного экстракта получают слишком большие пики или происходит "заваливание", что свидетельствует о наличии большого количества анализируемого вещества, готовят более разбавленные растворы, добавляя в конечный раствор пипеткой заморенное количество гексана.

Концентрация препарата в мг/м³ (X) в воздухе вычисляют по формуле

$$X = \frac{g \cdot N_2 \cdot V_1}{N_1 \cdot V \cdot V_{20}}, \text{ где:}$$

U - количество препарата в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;

H_1 - высота пика препарата в стандартном растворе, мм;

H_2 - высота пика препарата в анализируемом растворе, мм;

V - объем раствора пробы, введенный в хроматограф, мл;

V_1 - общий объем раствора пробы, мл;

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

Определение методом тонкослойной хроматографии

Экстракт после газо-жидкостного определения доупаривают до 0,2-0,3 мл и количественно наносят при помощи капиллярной пипетки на хроматографическую пластинку "Силуфол" так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Центр пятна должен быть на расстоянии 1,5 см от нижнего края пластинки. Колбочку с экстрактом 2-3 раза омывает небольшими порциями эфира, который также наносят в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см от пробы наносят стандартные растворы, содержащие 3,5 или 10 мкг действующего вещества препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, в которую налита смесь растворителей бензол:ацетон в соотношении 3:1. Время насыщения камеры 15-20 минут. Край пластинки не должен быть погружен в раствор более, чем на 0,5 см. После поднятия фронта подвижного растворителя на 10 см пластинку вынимают и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения подвижного растворителя. Затем пластинку обрабатывают одним из проявляющих реактивов:

1) 1%-ным раствором 4-(п-нитробензил)пиридина, нагревают пластинку в течение 5 минут при температуре 110°C , затем обрабатывают 10%-ным раствором тетраэтиленпентамина. Фекама-трибуфон проявляется в виде ярких фиолетово-синих пятен на белом фоне. Нижний предел обнаружения 0,5 мкг.

2) раствором азотнокислого серебра в ацетоне, затем помещают под источник УВ-света на 3 мин. Фекама-трибуфон проявляется в виде черных пятен на сером фоне. Нижний предел обнаружения 2 мкг. R_f фекама-трибуфона в системе бензол-ацетон (3:1) составляет $0,68 \pm 0,05$.

В качестве подвижного растворителя можно использовать смесь гексан-ацетон (1:1), $R_f = 0,68 \pm 0,05$.

Количество препарата в пробе определяют сравнением интенсивности окраски и площади пятен пробы и стандартного раствора. Измерение площади проводится с помощью миллиметровой бумаги. Строится калибровочный график зависимости количества препарата (в мкг) от площади пятна (мм²). Прямолинейная зависимость между площадью пятна и содержанием препарата в пятне соблюдается в интервале 1-10 мкг. Если содержание препарата в пробе превышает 10 мкг, то для нанесения на пластинку необходимо брать aliquотную часть экстракта (0,1-0,2 мл) параллельной пробы.

Концентрацию препарата в мг/м³ воздуха (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{y \cdot V_1}{V_{20} \cdot V}, \text{ где:}$$

y - количество препарата, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг;

V₁ - общий объем пробы, мл;

V - объем пробы, взятый для хроматографирования, мл;

V₂₀ - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л

VI. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями и токсическими веществами.

VII. Разработчики.

З.А.Лейка, Д.Б.Гиренко, ЗНИИГИНТОКС, Киев.

СОДЕРЖАНИЕ

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

	стр.
Агелона и ситрина	3
Актеллика и примипида	8
Алара	13
Бензоилпропэтила и этилового эфира N-3,4- дихлор- фенилаланина	17
Беномила и БМК	22
Бентазона	30
Биоресметрина	35
Болстара	40
Бронокота	48
Бутилкаптакса	52
Бутокарбосима	59
Гидрела	63
ГМК-На	66
Даконила	70
Диазинона, эптама, гамма-изомера ГХЦ, фенмедетифама, ленашила, фосфамида и пиразона	77
Дигидгела	89
Диквата	93
Зоокумагина	97
Карбофурана	100
Крочетона	104
Менида и 3-хлор-4-метиленилина	108
Метазина и компонентов гибридной смеси "карагард"	113
Мятака	118
Офунака	124
Пликтрана	128
Ратпидана	132
Раундана	138
Ровраля	143
Розалина	148
Синтетических пиретроидов (амбуш, депис, рипкорд, сумипидин)	154
Стомпа	161

	стр.
Сумилекса	166
Томиллона	173
Триморфамида	180
Фекама-трибуфона	186
Фталана	192
Препарата 242 . . и металилхлорида (МХ)	200
Хостаквика	206
Эдила	210

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

Хлорорганические пестициды

Методические указания по определению остаточных количеств гексахлорана (линдана) в сушеном картофеле полярографическим методом	213
--	-----

Фосфорорганические 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, фенилтрооксона и п-нитрокрезола в лесной растительности и почве тонкослойной хроматографией	241
---	-----

Методические указания по определению трихлорметафоса- 3 и его метаболитов в биоматериале методом газо- жидкостной хроматографии	252
---	-----

Азотоудержающие пестициды

стр.

Методические указания по хроматографическому определению бутараксоима в почве, воде и растительном материале	260
Методические указания по определению ИМК-На, гидрела, дигидрела методом спектрофотометрии в воде, растительном материале (томаты, блоки, свекла). . .	267
Временные методические указания по определению лонтрела в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии	275
Временные методические указания по определению паврлана 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-спектрофотометрии 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 пинбеа в сушеных овощах и плодах фотометрическим методом	317

Биопрепараты

Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата вириин-диприона на растительных объектах ИФ-методом	325
Временные методические указания по определению остаточных количеств биопрепарата вириин-КШ на растительных объектах иммуно-флюоресцентным методом. .	331