

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.

IB6.

"YTBEPKLY"

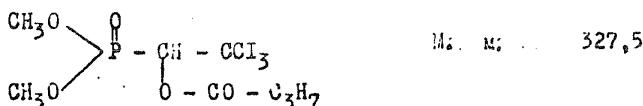
Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

А.И.Зоиченко

" 12 " Мая 1983 г.

2782-83

## ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ЛКАРАНИЯ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ ФЕКАЛА-ТРИБУСОНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ



Фокама-трибуфон (бутонат) - активное вещество 0,0-диметил-(1-бутирокси-2,2-2'-тииодорэтил)фосфонат.

Технический продукт - прозрачная маслянистая жидкость от желтого до желто-коричневого цвета. Нерастворим в воде, растворим в большинстве органических растворителях. Устойчив в нейтральной и слабокислых водных средах. Давление паров  $4 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. при  $20^{\circ}\text{C}$ , летучесть  $71,7 \text{ мг}/\text{м}^3$  при  $20^{\circ}\text{C}$ . ЛД<sub>50</sub> для крыс  $1780 \text{ мг}/\text{кг}$ .

## I. Характеристика метода.

I. Определение основано на:  
а) газожидкостной хроматографии фонарика-трибуфона с детектором постоянной скорости рекомбинации. Избирательность метода обеспечивается использованием различных подвижных фаз. Для дополнительной идентификации определение можно проводить на термоионном детекторе;  
б) хроматографировании препарата в тонком слое силикагеля с последующим обнаружением зон локализации препарата путем обработки растворами различных проявляющих реагентов: 1) последовательная обработка пластинок 1% раствором 4-нитробензил-пиридина в ацетоне, затем 10% раствором тетраэтилленпентамина в ацетоне; 2) раствором азотникислого серебра в ацетоне с последующим обработкой раствором уксусной кислоты.

дующим облучением У-светом.

2. Отбор проб воздуха с концентрированием (бумажный фильтр "Они-яя лента", смесь ацетон-вода (7:3)).
3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы -  
ГЖХ - 2,0 мг в 5 мл,  
ТСХ - 2 мкг .
4. Предел измерения в воздухе- 0,4 мг/м<sup>3</sup>.
5. Диапазон измеряемых концентраций -  
ГЖХ - 0,4 - 8 мг/м<sup>3</sup>,  
ТСХ - 0,5 - 15 мг/м<sup>3</sup>.
6. Определению не мешают другие фосфорорганические пестициды.
7. Граница суммарной погрешности измерения -  
ГЖХ - 14,6%, ТСХ - 15,9%.
8. ПДК феками-трибуона в воздухе не установлен. ОБУВ<sub>расч.</sub> = 1,2 мг/м<sup>3</sup>

## II. Ректины, растворы, материалы.

Феками-трибуон, х.ч.

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

Стандартный раствор феками-трибуона, 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

и-Пексан, х.ч., ТУ 6-09-3375-78

Натрий сернокислый безводный, ч., ГОСТ 4166-76

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 20015-74

К методу ТСХ

Дистиллированная вода, х.ч., ГОСТ 6262-79

Бромалиловые растворы:

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

б) 1%-ный раствор тетраэтилспиртамина в ацетоне;

2. Раствор азотнокислого серебра: 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл 25% салицина, с этим добавляют до 10 л ацетоном.

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

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

Азотная кислота, ч., ГОСТ 3763-79

## К методу ГХХ

Носитель хроматон *N*-AW(80-100 меш) с 5% S E-30 или QF-I7  
Азот газообразный, особой чистоты, содержание кислорода не  
более 0,003%, ГОСТ 9293-74

### Ш. Применяемая посуда и приборы.

Электроаспиратор для отбора проб воздуха, ТУ 64-1-862-77

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

Склянка для промывания и очистки газов

(склянка Дрекселя) 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

Пластиинки "Силуфол" (*Chempadol*, ЧССР)

## К методу ГАХ

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (детектором постоянной скорости рекомбинации - ДПР) марки "Цвет-И06", "Цвет-И10", "Газохром И109" 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 Дрекселя 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 сернокислым натрием безводным (20г) и сливают в колбу для отгонки растворителя. Смесь ацетон-вода из поглотителя переносят в делительную воронку, прибавляют 100 мл дистиллированной воды и разэкстрагируют препарат дважды по 30 мл хлороформа. Объединенный хлороформный экстракт сушат сернокислым 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 (ГАХ и ТСХ).

Определение методом газожидкостной хроматографии.  
Носитель - хроматон N-Aw (0,16-0,20 мк)  
Ввод через самоуплотняющуюся мембрану  
Вводимый 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-1 | 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 эвота, мл/мин              | 70                                  | 70              | 22        |
| Время удерживания                   | 2 мин                               | 3 мин           | 2 мин 23" |
| Минимально детектирующее количество | 2 нг                                | 0,4 нг          | 4 нг      |
| Линейный диапазон детектирования    | 2-30 нг                             | 1,25-10 нг      | 4-20 нг   |
| Шкала электрометра                  | - 20·10 <sup>-12</sup> <sub>0</sub> |                 |           |

Количественное определение проводят методом абсолютной калибрации. Для этого перед и после анализа прос вводят в хроматограф по 5 мкл стандартного раствора препарата №2, измеряют высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из 5 определений. Если при введении в хроматограф аликовотной части (5 мкл) конечного экстракта получают слишком большие пики или происходит "зашкаливание", что свидетельствует о наличии большого количества анализируемого вещества, готовят более разбавленные растворы, добавляя в конечный раствор пипеткой замороженное количество гексана.

Концентрация препарата в мг/м<sup>3</sup> (X) в воздухе вычисляют по формуле

$$X = \frac{y \cdot H_2 \cdot V_1}{H_1 \cdot \sigma \cdot V_{20}}, \text{ где:}$$

$y$  - 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 газожидкостного 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 пластиинки. Колбочку с экстрактом 2-3 раза омывают небольшими порциями эфира, который также наносят в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см от проб наносят стандартные растворы, содержащие 3,5 или 10 мкг действующего вещества препарата.

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

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

2) раствором азотокислого серебра в ацетоне, затем помещают под источник УФ-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 ( $\text{мм}^2$ ). 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 изнесения на пластику необходимо брать аликовтную часть экстракта (0,1-0,2 мл) параллельной пробы.

Концентрацию препарата в  $\text{мг}/\text{м}^3$  воздуха ( $X$ ) вычисляют по формуле

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

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

$V_1$  - общий объем пробы, мл;

$\sigma$  - объем пробы, взятой для хроматографирования, мл;

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

#### Л. Требования техники безопасности

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

#### УIII. Разработчики.

З.А.Лейка, Д.Б.Гиренко, ЗНИИ ГИНОТОКС, 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-<br>фенилаланина . . . . .                       | 17   |
| Беномила 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,<br>ленапила, фосфамида и пиразона . . . . . | 77   |
| Дигидрэла . . . . .  | 89   |
| Диквато . . . . .  | 93   |
| Зоокумагина . . . . .  | 97   |
| Карбофурана . . . . .  | 100  |
| Крошетона . . . . .  | 104  |
| Менида и 3-хлор-4-метилэнапиана . . . . .  | 108  |
| Метазина и компонентов тиробицидной смеси "карагард" .   | 113  |
| Митака . . . . .   | 118  |
| Офунака . . . . .  | 124  |
| Пликтрана . . . . .  | 128  |
| Ратнидана . . . . .  | 132  |
| Раундана . . . . .   | 138  |
| Ровраля . . . . .  | 143  |
| Розалина . . . . .   | 148  |
| Синтетических пяретроидов (амбуш, декс, рипкорд,<br>суминидин) . . . . .                         | 154  |
| Стомпа . . . . .   | 161  |

|   | стр. |
|---|------|
| Сумилекса . . . . .   | 166  |
| Томилона . . . . .  | 173  |
| Триморфамида . . . . .  | 180  |
| Фекама-трибуфона . . . . .  | 186  |
| Фталана . . . . .   | 192  |
| Препарата 242 и металлического хлорида (МХ) . . . . .   | 200  |
| Хостаквика . . . . .  | 206  |
| Эдила . . . . .   | 210  |
| <br>П. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ<br>ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ<br>И ВНЕШНЬЙ СРЕДЕ  |      |
| <br>Хлорогранические пестициды  |      |
| Методические указания по определению остаточных количеств гексахлорана (линдана) в сушеном картофеле полярографическим методом . . . . .  | 218  |
| <br>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 ,IMK-Na, 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 сушеных овощах и плодах фотометрическим методом . . . . .                                       | 317  |
| <b>Биопрепараты</b>  |      |
| 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  |