

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.Шмидтова.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного
Государственного са-
нитарного врача СССР

А.И. Занченко

" 27 " ноября 1984

3149-84

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЦИКЛОФОСА В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Т КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТА

Циклофос – отечественный акарицид. Технический продукт представляет собой смесь тионного и тиольного изомеров диметилциклогексилтиофосфата. Химические формулы, некоторые физические константы и биологические свойства следующие:

тионный изомер	тиольный изомер	Технический продукт:
		смесь тион - 25% тиол - 15%
Молекулярная масса	224,26	224,26
Температура кипения, в °С/ам.рт.ст.	80/0,01	121/0,01
n^D_{10}	1,4845	1,4880
d_4^{10}	1,1320	1,1610
III ₅₀ для белых мышей, в мг/кг	945	310
		380-II180

**2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИКЛОФОСА В ОРГАНАХ
И ТКАНЯХ ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ ГАЗОХИДРОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении циклофоса из биопробы органическим растворителем (ацетоном), очистке экстракта вымораживанием лигров, перерастворением его в водно-ацетонового раствора в гексане и последующем определении газохроматографической с термийонным детектором (ТИД).

Циклофос обнаруживается и регистрируется на хроматограмме сигналами тион-тиол-изомеров.

Время удерживания тион-изомера ~ 1 минута, а тиол-изомера ~ 1,5 минуты.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика ГХ-метода количественного определения циклофоса в продуктах животноводства приведена в таблице.

2.1.3. Избирательность метода

Прочие фосфорорганические вещества определяются неизвестно.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Ацетон х.ч., ТУ 6-09-1707-77, и-гексан х.ч. ТУ 6-09-4521-77.

Натрия сульфит безводный, ч.д.а., ГОСТ 6-09-1832-79.

Стандартный раствор циклофоса I мет/мл в ацетоне.

Дают способной чистоты - 97,5%: 0,2-2,5%, ГОСТ 9293 - 75.

Водород электролитический - способы газоемкиметрии типа СУБ-2, ТУ 6-09-1550-044-72.

Таблица

Метрологическая характеристика ГХХ-метода количественного определения цианофоса
в продуктах животноводства ("тион" - тиольный изомер, "тион" - тионный изомер)

Анализиру- емый объект	Экстраг- ирующий агент	Задано мг/кг	Число повтор- ностей	обнаружено, %		S, %		S откл, %		(С ± ΔС) %	
				тион	тиол	тион	тиол	тион	тиол	тион	тиол
Мышцы	Ацетон	5	4	85,9	33,0	3,9	2,0	4,8	6,1	81,3 ± 6,2	32,6 ± 3,1
				82,2	34,9						
		10	4	76,5	30,1						
				80,5	32,3						
	Ацетон	5	3	73,6	30,6	5,7	4,7	6,9	13,7	82,1 ± 9,1	34,3 ± 7,5
				85,2	35,9						
		10	4	85,9	31,1						
				83,5	40,2						
Печень	Ацетон	5	3	77,1	35,6	2,4	2,4	3,0	6,7	79,3 ± 6,0	35,9 ± 6,0
				81,9	40,2						
		10	4	79,0	31,8						
	Ацетон	5	3	89,0	40,7	5,9	6,7	17,2	14,7	81,7 ± 9,4	45,5 ± 10,6
				74,5	50,1						
		10	4	82,3	39,0						
				81,0	52,4						

Чувствительность метода - 0,05 мг/кг (мг/л). Предел обнаружения в мясе - 0,5 мкг в пробе.
Объем рабочего раствора, вводимого в испаритель хроматографа - 1-2 мкг (0,2-0,4 нг).

Воздух от компрессора с внутренним давлением ГСВ-0,6/12 модели 155-265.

Твердая фаза - носитель-целл- 545 (70-100 меш).

Стандартные жидкые фазы: СЕ-30 (диметилсилоксановый каучук), ПЭГ-600 (полиэтиленгликоль), QF-I (полиметилтрифторпропилсилоксан)

Спирт этиловый гидролизный, ГОСТ 59-62-67.

Стандартный раствор циклофоса в ацетоне 1-6 мг/мл.

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф марки "ЦВЕТ-106" или аналогичный прибор, снабженный термоионным детектором ДТИ-2.722.063.

Компрессор К-10, ГОСТ 8318-57.

Микроплазмельчитель тканей РТ-2,220 В, 150-В-А, ТУ 64-И1505-72.

Вытяжной шкаф типа ЛФ - И16/А.

Хроматографическая колонка стеклянная 900 х 2,8 мм.

Делительные воронки емк. 250 мл., ГОСТ 861-3-75.

Микроприц емк.10 мкл. МШ-10., ТУ 5Е2.833.024.

Склянки с притертой пробкой на 100 мл.

Пипетки от 0,1 до 10 мл., ГОСТ 20292-74.

Цилиндры мерные от 50 до 100 мл, ГОСТ 50/2-75.

Шкаф сушильный электрический 2В-151, ТУ 64-1-14III-76.

Пробирки с притертой пробкой 5-20 мл И4/27.

Фарфоровые чашки, ГОСТ 9147-73.

Колбы мерные от 10 до 150 мл, ГОСТ 22524-77.

Фильтры обезвоживания, ТУ 6-09-1678-72.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Отбор, хранение и доставка проб

Отбор проб мяса и органов убойных животных проводят выборочно от 3 животных при партии 100 голов. От каждой туши по 0,2-0,5 кг. Согласно действующих нормативов ГОСТ 3622-68.

2.4.2. Подготовка стеклянной колонки

Для приготовления неподвижной фазы твердый носитель целит-545 (массой 10 г) равномерно покрывают комбинированным составом неподвижных фаз состоящим из 0,3 г СЕ-30; 0,12 г ЦЭГ-6000 и 0,075 г ГФ-1, растворенных в 25-45 мл ацетона, который удаляют в вакууме при тщательном перемешивании, а затем сорбент сушат на воздухе.

Колонку заполняют приготовленным сорбентом, уплотняя его при воздействии выбивания от постукивания в вакууме.

Заполненные колонки кондиционируют в термостате хроматографа при 50°C и расходе азота 10-12 мл/мин в течение 18 часов, периодически устраивая мертвые зоны, образующиеся от уплотнения сорбента под влиянием высоких давлений и температур, а затем окончательно стабилизируют в условиях рабочего режима.

2.5. Описание определения

2.5.1. Экстракция никофоса из проб

Навеску органа или ткани массой 10 г тщательно размельчают на микрорезальчике РТ-2, переносят в склянку с притертой пробкой, заливают 30 мл ацетона, активно перемешивают стеклянной палочкой и помешают в холодильник на 30 минут. Охлажденный экстракт гомогенизируют через бумажный фильтр в делительную воронку. Склянку ополаскивают 10 мл ацетона, синим промывают гомогенат на фильтре, объединяя его с основной частью. К фильтрату добавляют 30 мл дистиллированной воды, 30 мл и-гексана, энергично встряхивают в течение одной минуты и ставят в штатив для разделения слоев. Если расслоение происходит медленно, то в делительную воронку добавляют каплюми до 5 мл 96% спирта. После разделения слоев нижний мутный отбрасывают, верхний сливают в фарфоровую чашку, добавляют в нее 1 г безводного сульфата натрия и удаляют потоком воздуха в вытяжном шкафу до 2-3 мл.

Экстракт переносят пипеткой в пробирку с притертой пробкой, остаток ополаскивают 2-3 мл гексана, смыв присоединяют к основному концентрату и доводят объем до 5 мл. Полученным экстракт изолят в испаритель хроматографа от 1 до 3 мл.

2.5.2. Условия хроматографирования

Хроматограф "Цвет -106" с ТИД.

Температурный режим термостата - 180°C, испарителя - 220°C.

Расход азота - 22 мл/мин, водорода - 16-18 мл/мин и воздуха - 180-200 мл/мин.

Хроматографическая колонка стеклянная 900 x 2,8 мм, заполненная цианом -545 (80-100 меш) покрытым смешанным составом стандартных исподвижных фаз, состоящим из 5E-30; 1,2% ПЭГ- 6000 и 0,75% QF -I. В колонку через испаритель хроматографа вводят 1-2 мл (0,2 или 0,4 мг) стандартного раствора или экстракта анализируемой пробы. Рабочая шкала амперметра - 10⁻¹⁰ А. Скорость протяжки ленты самописца - 20 мм/час.

2.5.3. Обработка результатов анализа.

Количественное определение проводят методом соотношения суммы высот пиков изомеров циклофоса исследуемого экстракта к стандартного раствора.

Содержание циклофоса в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{H_x C_{ст} Y}{H_{ст} Y_a A} K_{\text{НВДА}} , \text{ где :}$$

C_x - содержание пестицида в анализируемой пробе, мг/кг
(сумма изомеров), $C_x = \Sigma (C_{\text{тпол}} + C_{\text{тисом}})$.

H_x - высота пика на хроматограмме пробы, в мм (сумма изомеров),

$$H_x = E (H_{x\text{ тиола}} + H_{x\text{ тиона}}).$$

C_{ct} - содержание препарата в хроматографируемом объеме стандартного раствора, мкг (сумма изомеров), $C_{ct} = E (C_{ct\text{ тиола}} + C_{ct\text{ тиона}})$.

Y - общий объем анализируемого экстракта, в мл.

$K_{извл.}$ - коэффициент извлечения препарата (например, при 80% извл. = 1,25, т.е. $\frac{100\%}{80\%} = 1,25$).

H_{ct} - высота пика на хроматограмме стандарта, мм, (сумма изомеров), $H_{ct} = E (H_{ct\text{ тиола}} + H_{ct\text{ тиона}})$.

Y_a - хроматографируемый объем пробы, в мл.

A - масса пробы, в г (или объем, в мл).

3. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Следует соблюдать предосторожности принятые для работы с фосфорорганическими пестицидами.

Правила устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях системы МСХ и МЗ СССР № 2455-81 от 20.10.81.

4. РАЗРАБОТЧИКИ :

Е.А.Королев, Н.И.Иванов (ВНИИВЗА, г.Тюмень), В.Н.Кусов, В.И.Барабанов, В.А.Талан, И.М.Шермергорн, В.М.Макушенко (КВИ, г.Казань).

5. АПРОБАТОРЫ :

М.Байрамов, Тур. НИИ животноводства и ветеринарии, Ашхабад, 05.02.83; М.С.Выгдергаяз, ИОЗХ им. А.Е.Арбузова, КФАН СССР, Казань, 06.01.81 г.