

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЬ-
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕ-
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ ПРИ МСХ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНей СРЕДЕ

ЧАСТЬ XIII

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных группой экспертов при
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с
вредителями, болезнями растений и сорняками
при МСХ СССР

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агротехнических, 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. (Председатель группы экспертов – М.А.Клисенко).

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТИ им. Мариновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

" УТВЕРЖДАЮ "

Заместитель Главного Государствен-
ного санитарного врача СССР

А.И.ЗАИЧЕНКО

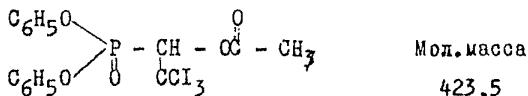
" 22 " октября 1981 г.

№ 2460 - 81

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ АФОСА
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКО-
СТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

1. Краткая характеристика препарата.

Афос - фосфорорганический фунгицид отечественного произ-
водства. Действующее вещество пестицида - 0,0-дифенил-1-ацеток-
си-2,2,2-трихлорэтилфосфонат.



Хорошо растворим в органических растворителях, в воде практи-
чески нерастворим. ОБУВ (расчетный) для афоса - 1,7 мг/м³. В
воздухе рабочей зоны может находиться в виде взвеси и паров.

2. Основные положения.

2.1. Принцип метода.

Газожидкостная хроматография.

Определение основано на газожидкостной хроматографии с де-
тектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР). Избиратель-
ность метода обеспечивается использованием неподвижных фаз
различной полярности.

Тонкослойная хроматография.

Определение основано на хроматографии препарата в тонком слое силикагеля. Для обнаружения зон локализации на хроматограмме используется раствор азотнокислого серебра в ацетоне с последующим облучением УФ-светом или 0,5% раствор бриллиантовой зелени в ацетоне, с последующим нагреванием и активацией парами брома.

Отбор проб с концентрированием.

2.2 Метрологическая характеристика метода.

Предел обнаружения:

ГЖХ - 0,025 мкг в 5 мкл хроматографируемого объема;
ТСХ - 0,5 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций:

ГЖХ - 0,005-0,1 мг/м³
ТСХ - 0,05-0,2 мг/м³

Граница суммарной погрешности при определении афроов в воздухе составляет:

для метода газожидкостной хроматографии - 18%

для метода тонкослойной хроматографии - 19,2%.

2.3 Определению не мешает наполнитель технического препарата.

2.4. Реактивы и растворы, газы, приборы.

2.4.1 Реактивы.

Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79

и-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78

Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6262-79

Натрий сернокислый безводный, ч., ГОСТ 4166-76

Силикагель ЛС 5/40 + 13% гипса (*Chemapol*, ЧССР)

Кальций сернокислый, ч.д.а., ГОСТ 3210-77

Носитель-хроматон А-АМВ (80-100 меш) с 5% SE-30 или
3% OV-17

2.4.2. Стандартный раствор афоса №1, содержащий 500 мкг/мл действующего вещества, готовят растворением 50 мг препарата в мерной колбе с притертой пробкой в 100 мл ацетона. Хранят в холодильнике не более 2-х месяцев.

Стандартный раствор №2, содержащий 5мкг/мл действующего вещества. Вносят в мерную колбу с притертой пробкой 1 мл стандартного раствора №1 и доводят до 100 мл ацетоном. Раствор хранят в холодильнике не более 2-х недель.

Раствор для проявления хроматограмм:

1) 0,5 г азотиокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл 25%-ного амиака, доводят до 100 мл ацетоном;

2) 0,5%-ный раствор бриллиантовой зелени в ацетоне.

Приготовление пластинок:

14г силикагеля смешивают с 1 г сернокислого кальция, прибавляют 40 мл воды. 5 г сорбционной массы наносят на 1 пластинку.

Аэот газообразный, особой чистоты, с содержанием кислорода не более 0,003%, ГОСТ 9293-74

2.4.3. Приборы и посуда.

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

Ротационный вакуумный испаритель, МРГУ 42-2589-66

Колбы конические на 250-500, 100 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы грушевидные на 50 мл, ГОСТ 10394-72

Воронки химические диаметром 6см, ГОСТ 8613-75

Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74

Ниппетки на 0,1 и 1 мл, ГОСТ 20292-74

Фильтры бумажные обеззолененные синяя лента Ту 6-09-1678-77

Камера хроматографическая ГОСТ 10565-75

Пульверизатор стеклянный ГОСТ 19391-74

Стеклянные пластинки 9x12

Пластиники "Силуфол" (*Chempak*, ЧССР)

Хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинатори (ДПР)-
шарка "Цвет", "Газохром" и др.

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренний диаметр 3 мм

Помпогидравль Запада ТУ-25-111069-75

2.5 Условия отбора проб воздуха.

Воздух, содержащий афос в виде паров и аэрозоля, аспирируют со скоростью не более 0,5 л/мин через бумажный фильтр "синяя лента," помещенный в фильтродержатель и последовательно соединенный аллонж с пенополиуретановой кромкой. Для определения I/2 ОБУВ достаточно отобрать 10 л воздуха.

Длительность хранения проб - одни сутки.

2.5.1 Подготовка и условия анализа.

Бумажные фильтры, содержащие аэрозоль, из фильтродержателя переносят в коническую колбу и заливают 40 мл ацетона. Встряхивают колбу 1 час. Экстракции повторяют трижды, экстракты переносят в колбу для отгонки растворителей. Пенополиуретановую крошку из аллонжа переносят в коническую колбу, заливают 20 мл смеси гексан:ацетон (3:1). Время экстракции не более 5 мин.. Экстракции повторяют дважды. Экстракты переносят в колбу для отгонки растворителя через слой сарнокислого натрия безводного. Экстракты объединяют, отгоняют растворитель под вакуумом до объема 0,1-0,2 мл, досуха испаряют на воздухе. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона и аликоготную часть (5 мкл) вводят в хроматограф.

2.6 Определение методом газожидкостной хроматографии.

Ввод проб в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану.

Объем вводимой пробы - 5 мкл.

Шкала электрометра - 20·10⁻¹² а

Условия анализа приведены в таблице I.

Таблица I.

Условия анализа методом газожидкостной хроматографии.

Хроматографические параметры:	Неподвижная фаза	
	: SE-30	: OV-17
Количество жидкости фазы, %	5	3
Температура колонки, °С	140	140
Температура испарителя, °С	200	200
Температура детектора, °С	230	230
Скорость газа-носителя, мл/мин	70	70
Скорость диаграммы, им/час	~60	360
Время удерживания, мин	1,1	2,7
Линейная длина зоны детектирования, см	0,1-20	0,5-25

Определение методом тонкослойной хроматографии.

Экстракт после определения методом ТХХ досушивают до 0,2-0,3 мл и количественно наносят при помощи капиллярной пипетки на хроматографическую пластинку 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 смывают 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 напесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, в которую наливают смесь растворителей гексан: ацетон в соотношении 2:1. Время насыщения камеры 15-20 минут. Край пластинки не должен быть погружен в раствор не 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) Раствором азотиокислого серебра в ацетоне и помещают под источник УФ-света на 5 минут до появления пятен серо-черного цвета. Нижний предел обнаружения 0,5 мкг в пробе.
- 2) 0,5%-ным раствором бриллиантовой зелени и помещают пластинку в сушильный шкаф на 10 минут при температуре 30°C, затем в пары брома на 1 минуту. Проявление проявляется в виде сине-зеленых пятен на светло-желтом фоне. Окраска устойчива в течение 5 мин.

Нижний предел обнаружения 3 мкг в пробе.

Таблица 2.
Величины R_f в системе гексан:ацетон (2:1)

Пластиинки	:	R_f
Силуфол		0,50 ± 0,05
Силикагель		0,41 ± 0,05

2.8 Обработка результатов анализа.

2.8.1 Метод газожидкостной хроматографии.

Количественное определение проводят методом абсолютной калибрации. Для этого перед и после анализов проб вводят в хроматограф по 5 мкл стандартного раствора препарата 1%, имеющий

высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из 5 определений. Если при введении в хроматограф аликовитной 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 дополнительное замеренное количество гексана.

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

$$X = \frac{q \cdot h_2 \cdot V_2}{h_1 \cdot V_1 \cdot V_{20}}, \quad \text{где}$$

q - количество препарата в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг

h_1 - высота пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, ми

h_2 - высота пика препарата в анализируемом растворе, введенном в хроматограф, ми

V_1 - объем раствора пробы, введенный в хроматограф, мл

V_2 - объем раствора пробы, мл

V_{20} - объем пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям по формуле:

$$V_{20} = \frac{V \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,3}, \quad \text{где}$$

V - объем отобранного воздуха при $t^{\circ}\text{C}$, в месте отбора проб, мл

P - атмосферное давление, кПа

$t^{\circ}\text{C}$ - температура воздуха в месте отбора проб.

2.6.2 Метод тонкослойной хроматографии.

Количественное определение проводят путем сравнения интенсивности окраски и измерения площади пятна пробы и того стандарта, площадь которого наиболее близка по величине к площади пятна пробы.

Количество препарата в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{\lambda \cdot B}{C \cdot U_{20}}, \quad \text{где}$$

λ - количество препарата, $\text{мг}/\text{м}^3$

B - количество препарата, найденное в анализируемом объеме растворителя, мкг

В - общий объем пробы, мл

С - объем пробы, взятый для хроматографирования, мл

- объем исследуемого воздуха, отобранный для анализа и
приведенный к стандартным условиям по формуле, данной
в 2.6.1.

3. Техника безопасности.

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

4. Методика разработана З.А.Лейка, Д.Б.Гиренко (ВИНИГРИТОКС,
Киев).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДА, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии.	I
2. Методические указания по определению ХОП и симтриазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГХХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблоках методом ТСХ.	23
ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ	
1. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГХХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению болстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГХХ.	36
3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита - аминометилбензойновой кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных количеств дуробана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ.	54
5. Временные методические указания по определению каунтора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ.	61

6.	Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ.	67
7.	Временные методические указания по определению обунака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водоемов.	76
8.	Временные методические указания по определению протиофоса в растительном материале, почве и воде методами ГЖХ и ТСХ.	82
9.	Временные методические указания по определению селекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЖХ.	91
10.	Временные методические указания по определению хлорофоса энзимно-хроматографическим методом в листьях белладонны и траве мяты перечной.	98
11.	Методические указания по определению в зерне и продуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззараживания зерна и зернохранилищ, хроматографическими методами.	105

АЗОТСОДЕРЖАНИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1.	Методические указания по определению остаточных количеств акрекса, диносеба, каратана, ДНОКа в воде, почве и растительном материале хроматографическими методами.	119
2.	Временные методические указания по определению байгона методом ГЖХ в молоке.	138
3.	Временные методические указания по определению барнона в воде, почве, растениях методом ГЖХ.	148

- | | | |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4. | Методические указания по определению кронетона в воде, почве, корнеклубнеплодах и растительном материале ТСХ. | 154 |
| 5. | Временные методические указания по определению ридомила методом хроматографии в воде, почве, растительном материале. | 160 |
| 6. | Временные методические указания по определению ровраля методом ТСХ в воде, почве, томатах, картофеле, винограде, виноградном соке и вине. | 168 |
| 7. | Временные методические указания ронилана в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЖХ. | 175 |
| 8. | Временные методические указания по определению эвисекта в растительной продукции, почве и в воде ТСХ. | 182 |
| 9. | Временные методические указания по определению этиримола в растительной продукции, почве и воде ТСХ. | 188 |

ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- | | | |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. | Временные методические указания по определению геранилбутирата методом ГЖХ и ТСХ в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы. | 195 |
| 2. | Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и цитрусовых методом газовой хроматографии. | 206 |
| 3. | Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГЖХ. | 211 |
| 4. | Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. | 217 |

5. Временные методические указания по определению остаточного методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях.	224
6. Методические указания по определению хлората маргания в почве, воде, растениях (подсолнечнике, лука) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами.	230
7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов юенильного гормона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ.	247
Дополнения	258

Л- 71958 от 20.1.83 г. Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ