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 XIУ-я

Москва - 1984

gost.e-ecolog.ru

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. Хохолькова (зам. председателя), В.Е. Кривенчук.

"УТВЕРЖДАЮ"

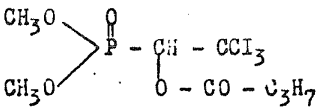
Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

А.И.Зайченко

" 12 " мая 1983 г.

№ 2782-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ФЕКАМА-ТРИБУФОНА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ



М. м. 327,5

Фекама-трибуфон (бутонат) - активное вещество О,О-диметил-(1-*бутирокси-2,2,2-трихлоратил*)*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 4.10^{-3} мм рт.ст. при 20°С, летучесть 71,7 мг/м^3 при 20° С. $ЛД_{50}$ для крыс 1780мг/кг.

I. Характеристика метода.

I. Определение основано на:а)газожидкостной хроматографии фекама-трибуфона с детектором постоянной скорости рекомбинации. Избирательность метода обеспечивается использованием различных подвижных фаз. Для дополнительной идентификации определение можно проводить на термоионном детекторе;

б) хроматографирований препарата в тонком слое силикагеля с последующим обнаружением зон локализации препарата путем обработки растворами различных проявляющих реагентов:1)последовательная обработка пластинок 1% раствором 4-нитробензилпиридина в ацетоне, затем 10% раствором тетраэтиленпентамина в ацетоне; 2) раствором азотнокислого серебра в ацетоне с после-

дующим облучением УФ-светом.

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

II. Реактивы, растворы, материалы.

Фекама-трибутон, х.ч.

Основной стандартный раствор фекама-трибутона, 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 фекама-трибутона, 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 сернокислый безводный, ч., ГОСТ 4166-76

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 20015-74

К методу ТСХ

Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6262-79

Проявляющие реагенты:

1. а) 1%-ный раствор 4-(п-нитробензил)пиридина в ацетоне;
   б) 10%-ный раствор тетраэтиленпентамина в ацетоне;
2. Раствор азотнокислого серебра: 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл 25% аммиака, и доводят до 100 мл ацетоном.

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

Азотнокислое серебро, хч., ГОСТ 1277-81

Аммиак водный, ч., ГОСТ 3760-79

К методу ГЖХ

Носитель хроматон N-AW (80-100 меш) с 5% SE-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-I-862-77

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

Склянка для промывания и очистки газов (склянка Дрекселя) ТУ-25-II-I062-75

Воронки делительные емк. 250 мл, ГОСТ I770-74

Колбы конические со шлифами емк. I00 мл, ГОСТ I0394-72

Колбы грушевидные емк. 50, I00 мл, ГОСТ I0394-72

Колбы мерные на I00 мл, ГОСТ I770-74

Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента", ТУ 6-09-I678-77

Пипетки на 0,I мл, ГОСТ 20292-74

Цилиндры мерные емк. 50, I00 мл, ГОСТ I770-74

К методу ТСХ

Камера хроматографическая, ГОСТ I0565-75

Пульверизаторы стеклянные ГОСТ I0391-74

Пластинки "Силуфол" (Чехия, ЧССР)

К методу ГАХ

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (детектором постоянной скорости рекомбинации - ДПР) марки "Цвет-I05", "Цвет-II0", "Газохром II09" и др.

Колонка стеклянная длиной I м, внутренний диаметр 3 мм

IУ. 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 I00мл (7:3). Отбирают I0 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 I 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 I00 мл дистиллированной воды и реэкстрагируют 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°С до объема 0,2-0,3 мл. Досуха упаривают на воздухе. Остаток в колбе растворяют в I мл гексана и хроматографируют (ГАХ и ТСХ).

Определение методом газожидкостной хроматографии.
Носитель - хроматон N-Aw (0,16-0,20 мм)
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-I	5% SE-30
Температура колонки	180°С	180°С	200°С
Температура испарителя	220°С	210°С	210°С
Температура детектора	220°С	230°С	210°С
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 электрометра	$-20 \cdot 10^{-12}$ а		

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Для этого перед и после анализа проб 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 аликвотной 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 отмеренное количество гексана.

Концентрацию препарата в мг/м^3 (X) в воздухе вычисляют по формуле

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

$Ц$ – 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;

$б$ – 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 I см. Центр пятна должен быть на расстоянии I,5 см от нижнего края пластинки. Колбочку с экстрактом 2-3 раза ополаскивают 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 I0 мкг действующего вещества препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, в которую налита смесь растворителей бензол:ацетон в соотношении 3:I. Время насыщения камеры I5-20 минут. Край пластинки не должен быть погружен в раствор более, чем на 0,5 см. После поднятия фронта подвижного растворителя на I0 см пластинку вынимают и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения подвижного растворителя. Затем пластинку обрабатывают одним из проявляющих реактивов:

I) I%-ным раствором 4-(п-нитробензил)пиридина, нагревают пластинку в течение 5 минут при температуре II0°С, затем обрабатывают I0%-ным раствором тетраэтиленпентамина. Фекама-трибуфон проявляется в виде ярко-фиолетово-синих пятен на белом фоне. Нижний предел обнаружения 0,5 мкг.

2) раствором азотнокислого 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:I) составляет 0,68± 0,05.

В качестве подвижного растворителя можно использовать смесь гексан-ацетон (I:I), R_f =0,68± 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($мм^2$). Прямолинейная зависимость между площадью пятна и содержанием препарата в пятне соблюдается в интервале I-IO мкг. Если содержание препарата в пробе превышает IO мкг, то для нанесения на пластинку необходимо брать аликвотную часть экстракта (0,I-0,2 мл) параллельной пробы.

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

$$X = \frac{y \cdot V_1}{V_{20} \cdot v}$$

, где:

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

V_1 - общий объем пробы, мл;

v - объем пробы, взятый для хроматографирования, мл;

V_{20} - 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 токсичными веществами.

VII. Разработчики.

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

С О Д Е Р Ж А Н И Е

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

	стр.
Агелона и ситрина	3
Актеллика и примипида	8
Алара	I3
Бензоилпропэтила и этилового эфира N-3,4- дихлорфенилаланина	I7
Беномила и БМК	22
Бентазона	30
Биоресметрина	35
Болстара	40
Бронокота	48
Бутилкаптакса	52
Бутокарбоксима	59
Гидрела	63
ГМК-Na	66
Даконила	70
Диазинона, эптама, гамма-изомера ГХЦГ, фенмедедифама, ленацила, фосфамида и пиразона	77
Дигидрела	89
Диквата	93
Зоокумарина	97
Карбофурана	I00
Крочетона	I04
Менида и 3-хлор-4-метиланилина	I08
Метазина и компонентов гербицидной смеси "карагард"	II3
Митака	II8
Офунака	I24
Пиктрана	I28
Ратиндана	I32
Раундана	I38
Ровраля	I43
Розалина	I48
Синтетических пиретроидов (амбуш, децис, рипкорд, сумицидин)	I54
Стомпа	I6I

стр.

Сумилекса 166
Томилона 173
Триморфамида 180
Фекама-трибуфона 186
Фталана 192
Препарата 242 и металлилхлорида (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 218

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, фенитрооксона 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

Азотосодержащие пестициды

стр.

Методические указания по хроматографическому определению буторакбокоима в почве, воде и растительном материале 260

Методические указания по определению ,ІМК-Na, 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 паарлана 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 цинеба в сушеных овощах и плодах фотометрическим методом 317

Биопрепараты

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-флюоресцентным методом. .331

gost.e-ecolog.ru