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.

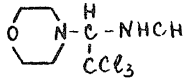
Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

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
"24" августа 1983 г.
№ 2852-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТРИМОРФАМИДА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ



М. м. 261,4

Триморфамид (трифоран) - действующее начало - N-(1-формамидо-2,2,2 трихлорэтил)морфолин - белое кристаллическое вещество. Растворимость: вода-3 г/л; толуол - 100 г/л; ацетон - 600 г/л; этанол - 1200 г/л. Т.пл. - 116-117°С. При обработках может находится в воздухе в виде паров и аэрозоля.

1. Характеристика метода

1. Определение основано на хроматографировании анализируемого соединения на неподвижной фазе Карбовакс 20 М с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) и в тонком слое силикагеля с последующим обнаружением зон локализации препарата путем обработки реактивом Драггендорфа.

2. Отбор проб проводится с концентрированием (бумажный фильтр "синяя лента", стеклянный фильтр с пористой пластиной, вода дистиллированная).

3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы: ГЖХ-3 нг, ТСХ - 3 мкг.

4. Предел измерения в воздухе (при отборе 20 л воздуха): ГЖХ - 0,06 мг/м^3, ТСХ - 0,3 мг/м^3.

5. Диапазон измеряемых концентраций: - ГЖХ - 0,06-1 мг/м^3, ТСХ - 0,3-2 мг/м^3

6. Определению не мешают наполнители технического препарата

7. Граница суммарной погрешности измерения - ГЖХ-12,6%, ТСХ - 17,2%.

8. ОБУВ триморфамида - 0,3 мг/м^3

II. Реактивы, растворы, материалы

Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79
Сульфат натрия безводный, ч., ГОСТ 4166-76
Хлороформ, хч., ГОСТ 20015-74
Фильтры бумажные беззольные "синяя лента", ТУ 6-09-1678-77
Стеклянный фильтр с пористой пластиной (фильтр Шотта) №2 (40 мк)
Стандартный раствор триморфамида №1, содержащий 100 мкг/мл вещества, готовят растворением 10 мг препарата в мерной колбе с притертой пробкой в 100 мл ацетона. Хранят в холодильнике не более 2-х месяцев.

К методу ТСХ

Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78
Нитрат висмута основной, ч., ГОСТ 4110-75
Винная кислота, ч., ГОСТ 5817-77
Иодид калия, хч., ГОСТ 4232-79
Сульфат кальция, чда., ГОСТ 3210-77
Силикагель ЛС 5/40 μ + 13% гипса (Chemapol, ЧССР)
Подвижная фаза: гексан-ацетон (1:1)
Проявляющий реактив (реактив Драггендорфа):
Готовят раствор А - 1,7 г основного нитрата висмута растворяют в 80 мл дистиллированной воды и добавляют 20 г винной кислоты. Раствор Б - 16 г иодида калия растворяют в 40 мл дистиллированной воды. Растворы А и Б смешивают в равных объемах. При хранении в темном прохладном месте раствор стоек в течение года.
Рабочий раствор. Для обработки 1 пластинки отбирают 1 мл приготовленного основного раствора, прибавляют 2 г винной кислоты и разбавляют 10 мл дистиллированной воды.

К методу ГЖХ

Неподвижная фаза - Карбовакс 20 М-15% на хроматоне N-AW (Chemapol, ЧССР).

Азот газообразный, особой чистоты, содержание O_2 не более 0,003%
Стандартный раствор №2. Для приготовления раствора с концентрацией 5 мкг/мл вносят 5 мл раствора №I (I00 мкг/мл) в мерную колбу на I00 мл и доводят до метки ацетоном. Хранят в холодильнике не более 2-х недель.

Ш. Приборы и посуда

Электроаспиратор для отбора проб воздуха, ТУ-64-I-862-77
Фильтродержатели
Поглотительный прибор Зайцева, ТУ-25-III08I-75
Ротационный вакуумный испаритель для отгонки растворителей, МРТУ 42-2589-66
Водяная баня
Воронки делительные емк. I00, 200 мл
Колбы конические емк. I00 мл, ГОСТ I0394-72
Колбы грушевидные, ГОСТ I0394-72
Воронки химические диаметром 6 см, ГОСТ 8613-75
Колбы мерные на 25 мл, ГОСТ I770-74
Цилиндры мерные на 50 мл, ГОСТ I770-74

К методу ТСХ

Камера хроматографическая, ГОСТ I0565-63
Пульверизатор стеклянный, ГОСТ I939I-63
Пластинки стеклянные 90 х I20 мм
Приготовление пластинок: I4 г силикагеля ЛС 5/40 μ смешивают с I г гипса, тщательно растирают, добавляют 40 мл дистиллированной воды, хорошо перемешивают. Полученную однородную массу наносят на 6-7 пластинок размером 90 х I20 мм (пластинки предварительно обезжиривают).

К методу ГЖХ

Хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации или с детектором по захвату электронов (марки "Цвет", Газохром или др.)
Микрошприцы на I0 мкл
Колонка стеклянная (длина I м, внутренний диаметр 3 мм)

IУ. Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью I л/мин последовательно аспирируют через помещенный в фильтродержатель бумажный фильтр "синяя лента"

(стеклянный фильтр Шотта) и для поглощения паров через поглотительный прибор, содержащий дистиллированную воду, в течение 20 мин. Для определения 1/2 ОБУВ следует отобрать 20 л воздуха (при определении методом ТСХ) или 10 л (при определении методом ГЖХ). Длительность хранения проб в холодильнике не более 2-х суток.

У. Условия анализа

Бумажный фильтр, содержащий аэрозоль помещают в коническую колбу и заливают 20 мл ацетона. Экстрагируют пестицид из фильтра в течение 30 мин. Экстракцию повторяют дважды. Объединяют ацетоновый экстракт, сушат безводным сульфатом натрия и переносят в колбу для отгонки растворителя.

Дистиллированную воду из поглотителя переносят в делительную воронку и экстрагируют дважды по 10 мл хлороформа, объединяют органический слой, сушат безводным сульфатом натрия, сливают в колбу для отгонки растворителей. Отгоняют органический растворитель до объема 0,2-0,3 мл при температуре бани не выше 50°С. Досуха упаривают на воздухе. Остаток в колбе растворяют в 1 мл ацетона и определяют методом ГЖХ и ТСХ.

(Если для поглощения аэрозоля использовали стеклянный фильтр с пористой пластиной, то пористую пластинку фильтра смывают дважды по 20 мл ацетона, тщательно обмывая поверхность фильтра, сливают ацетон через слой сульфата натрия в колбу для отгонки растворителя. Из поглотителя препарат экстрагируют так, как описано выше. Объединяют органический слой, концентрируют и анализируют методом ГЖХ и ТСХ.)

Определение методом ГЖХ

Условия анализа

Длина колонки-1 м
Диаметр колонки-3 мм
Твердый носитель-Хроматон N-AW(0,16-0,20 мм)
Жидкая фаза-15% Карбовакс 20 М
Температура колонки - 170°С
Температура испарителя - 200°С
Температура детектора - 200°С
Газ-носитель - азот особой чистоты
Скорость потока азота - 70 мл/мин
Скорость диаграммной ленты - 240 мм/ час

Объем вводимой пробы - 5 мкл
Шкала - 20.10^{-12}а
Линейный диапазон детектирования - 0,1-4 нг
Абсолютное время удерживания - 7,1 мин
Для дополнительной идентификации хроматографирования пробы можно проводить на колонке с неподвижной фазой 5% SE-30 при аналогичных температурных условиях. В этом случае время удерживания триморфамида составляет 3,3 мин.
Количественное определение пестицида проводят по методу абсолютной калибровки.
Концентрацию препарата (X) в воздухе в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{g_f \cdot S_{пр} \cdot V_1}{S_{ст} \cdot V \cdot V_{20}}$$, где:

g_f - количество препарата во введенном в хроматограф стандартном растворе, мкг;
$S_{ст}$ - площадь пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, мм^2;
V_1 - общий объем пробы, мл;
$S_{пр}$ - площадь пика препарата в исследуемом растворе пробы, мм^2;
V - объем пробы, введенный в хроматограф, мл;
V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л

Определение методом ТСХ

Пробу, сконцентрированную до объема ≈0,2-0,3 мл 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. Колбу с экстрактом 2-3 раза смывают небольшими порциями ацетона, который также наносят в центр пятна. Справа и слева от пробы наносят серию стандартных растворов пестицида, содержащих 2, 5, 7 и 10 мкг препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, в которую за 30 мин до хроматографирования налита смесь гексан-ацетон 1:1. После поднятия фронта подвижного растворителя на 10 см, пластинку вынимают и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения подвижного растворителя. После этого пластинку обрабатывают из пульверизатора рабочим раствором реактива Драггендорфа. Триморфамид проявляется в виде

пятен кирпично-красного цвета на желтом фоне. R_f триморфамида 0,75±0,05.

Количество препарата в пробе определяют сравнением интенсивности окраски и площади пятен пробы и стандартного раствора. Строится калибровочный график зависимости количества препарата в мкг от площади интенсивности пятна. Прямолинейная зависимость между площадью и интенсивностью пятна и содержанием препарата в пятне соблюдается в интервале I-I0 мкг.

Если содержание препарата в пробе превышает верхнюю границу диапазона (I0 мкг), то для нанесения на пластинку необходимо брать аликвотную часть экстракта (0,I; 0,2 мл и т.д.) параллельной пробы.

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

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

g - количество препарата, найденное в хроматографируемой объеме, мл;

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.

УI. Требования безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями и токсичными веществами\

УII. Разработчики.

Гиренко Д.Б., Клисенко М.А.
ВНИИГИНТОКС, г.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