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

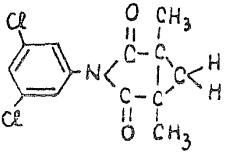
А.И.ЗАИЧЕНКО

" 12 " мая 1983 г.

№ 2784-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по хроматографическому измерению концентраций сумилекса в воздухе рабочей зоны



М.м. 284,1

Сумилекс (дициклин, действующее начало N-(3,5-дихлорфенил)-1,2-диметилциклопропан-1,2-дикарбоксимид) - белое кристаллическое вещество с температурой плавления 166°С. Трудно растворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей таких, как ацетон, ксилол, диэтиловый эфир, гексан. Стабилен к свету, температуре, влаге. Выпускается в виде 50% смачивающегося порошка. Летучесть при 20°С 0,005 мг/м^3. При применении может находиться в виде аэрозоля.

I. Характеристика метода

I. Определение основано на хроматографировании сумилекса в тонком слое сорбента с последующим обнаружением зоны локализации пестицида с помощью аммиаката серебра после УФ-облучения или по реакции азосочетания.

2. Отбор проб проводится с концентрированием (бумажный

фильтр "синяя лента", фильтр "АФА-ХА").

3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы-0,2-1 мкг.

4. Предел измерения (расчетный) в воздухе-0,04 ÷ 0,2 мг/м^3 при отборе 5 л воздуха.

5. Диапазон измеряемых концентраций - 0,04-2,0 мг/м^3 (реагент аммиакат серебра), 0,2-2,0 мг/м^3 (реакция азосочетания).

6. Определению не мешают ХОП, ФОП.

7. Граница суммарной погрешности измерения- ± 18,5 %.

8. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны ориентировочно 1 мг/м^3.

П. Реактивы, растворы, материалы

Сумилекс, 50% смачивающийся порошок

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-79
Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78
Диэтиловый эфир, хч, ГОСТ 6262-79
Хлороформ, чда, ГОСТ 20015-74
Кислота соляная, хч, ГОСТ 3118-77, 0,1н.раствор и 1 н.раствор
Кислота серная, хч, ГОСТ 4204-77, 25% раствор
Калий едкий, чда, ГОСТ 9286-78, 30% раствор в 50% этаноле

Натрий азотистокислый, хч, ГОСТ 5197-74
1-Нафтол, чда, ГОСТ 5835-79
1-Нафтиламин, чда, ГОСТ 8827-74
N -(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид, ч, ТУ 6-09-2544-72
Кислота азотная, хч, ГОСТ 4461-77

Силикагель марки КСК или КСС, размер частиц 100 мк., для приготовления сорбционной массы. Испытание силикагеля: 3-5 г силикагеля промывают 5-10 мл диэтилового эфира, эфир упаривают до 0,2-0,5 мл и наносят на хроматографическую пластинку. Далее хроматографируют так, как описано для пестицида. Эфирный экстракт не должен содержать веществ, проявляющихся на хроматограмме аналогично сумилексу. Если силикагель содержит примеси, мешающие определению, его следует очистить. Для этого заливают его на 18-20 ч соляной

кислотой (I:I), промывают водой и кипятят с разведенной азотной кислотой (I:I) в течение 2-3 ч. Промывают горячей водопроводной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (проба лакмусовой бумажкой или метилоранжем) и до удаления в промывных водах следов хлоридов (проба азотнокислым серебром). Силикагель после промывки сушат, периодически помешивая в шкафу при температуре I30° в течение 6 ч, дробят и просеивают через сито I00 мк; или капроновую ткань. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Гипо или кальций сернокислый, безводный, хч, ГОСТ 3210-77
Этанол, хч, ГОСТ I8300-72, 50% раствор
Фильтры аэрозольные АФА-ХА-I8 или АФА-ХА-20
Фильтры бумажные, беззольные, "синяя лента", ТУ 6-09-I678-77
Подвижная фаза: смесь гексан-хлороформ (I:3) или гексан-ацетон (3:I).

Проявляющий реактив № I- аммиакат серебра. 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды. Прибавляют 5 мл аммиака (плотность 0,9 г/см^3) и доводят объем смеси до I00 мл ацетоном. Раствор хранят на холоде. Срок хранения до 5 дней.

Реактивы для проведения реакции азосочетания:

№ 2 - раствор азотистокислого натрия. К 45 мл воды прибавляют 5 мл конц. соляной кислоты и растворяют в смеси I г азотистокислого натрия. Применяют свежеприготовленным.

№ 3 - раствор I-нафтола. 2,8 г едкого калия растворяют в 50 мл воды и прибавляют 0,I г I-нафтола. Применяют раствор свежеприготовленным.

№ 4 - раствор I-нафтиламина. I г I-нафтиламина растворяют в 50 мл ацетона. Перед опрыскиванием смешивают с Iн. раствором соляной кислоты в соотношении I:I.

№ 5 - раствор N-(I-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорида. 2% раствор N-(I-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорида перед опрыскиванием смешивают с I н. соляной кислотой в соотношении I:I.

Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760-79

Стандартный раствор сумилекса в диэтиловом эфире концентрации I00 мкг/мл готовят, при отсутствии химически чистого вещества, из 50% смачивающегося порошка растворением 20 мг его в I00 мл эфира. Фильтруют. Растворы устойчивы в течение месяца при хранении на холоде.

II. Приборы и посуда

Аспирационное устройство
Фильтродержатели
Испаритель ротационный марки ИР-IМ, с набором колб, ТУ 28II-917-74
Колбы грушевидные для отгонки растворителя, ГОСТ I3394-72
Колбы мерные, цилиндры, ГОСТ I770-74
Пипетки, микропипетки, ГОСТ 20292-74
Стаканы химические емкостью 50-I00 мл, ГОСТ I3394-72
Стеклянные капилляры для нанесения проб на пластинку
Хроматографическая камера
Камера для обработки хроматограмм
Пульверизаторы стеклянные
Пластинки для хроматографии "Силуфол", размером I50xI50 мм
Встряхиватель (Шутель -аппарат или др.)

Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля. 35 г силикагеля смешивают с 2 г гипса, растирают в фарфоровой ступке, приливают небольшими порциями 90 мл дистиллированной воды. Полученную однородную массу наносят тонким слоем на I0 пластинок размером 9 х I2 см. Сушат при комнатной температуре 8 -I0 ч. Хранят в эксикаторе.

Кварцевая лампа - источник УФ-света типа ОКН-II, О-I39 и др.

IУ. Условия отбора проб воздуха

5 л исследуемого воздуха со скоростью 5 л/мин протягивают через фильтр АФА-ХА или бумажный "синяя лента". Пробы можно хранить на холоде в течение недели.

У.Условия анализа

Фильтр извлекают из фильтродержателя, помещают в химический стакан или бутылочку с крышкой, заливают 6 мл эфира и оставляют на 30 мин или встряхивают 15 мин. Экстракт сливают в колбу прибора для отгонки растворителей. Сюда приливают промывные порции эфира, которые получают встряхивая дважды фильтр с 5 мл эфира в течение 1 минуты. Фильтр тщательно отжимают. Отгоняют растворитель до объема раствора 0,2-0,3 мл. Наносят на хроматографическую пластинку на линию старта, посередине. Слева и справа от пробы наносят стандартные растворы сумилекса, содержащие от 0,2 до 10 мкг пестицида в зависимости от предполагаемого содержания его в пробе воздуха и от применяемого проявляющего реагента. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, куда предварительно наливают подвижную фазу. Край пластинки должен быть погружен в растворитель не более, чем на 0,5 см. Элюируют хроматограмму на высоту 10 см. Затем пластинку вынимают из камеры и подсушивают на воздухе в вытяжном шкафу до удаления следов растворителей. Далее обрабатывают одним из проявляющих реагентов.

Если используют для анализа хроматографические пластинки "Силуфол", то для проявления зоны локализации сумилекса можно применить реактив № 1. Для этого пластинку помещают под ультрафиолетовую лампу на расстоянии 10-12 см на 5 мин. Затем опрыскивают проявляющим реактивом № 1 и после удаления следов аммиака снова помещают под УФ-свет. Через 0,5-1 мин проявляются черно-коричневые пятна сумилекса. Минимально определяемое количество пестицида 0,2 мкг.

Для проведения реакции азосочетания проводят щелочной гидролиз. Для этого пластинки обрабатывают 30% раствором едкого калия в в 50% этаноле, осторожно увлажняя поверхность, и помещают на 20 мин в сушильный шкаф при температуре 150°С. Охлажденные пластинки оп-

рыскивают реактивом № 2, а через 1-2 мин реактивом № 3 или №4, или № 5. При этом в зоне локализации сумилекса проявляется окрашенное пятно сиреневого (№ 5, предел обнаружения 0,5 мкг), оранжево-желтого (№ 3, предел обнаружения 1 мкг), темнорозового (№ 4, предел обнаружения 1 мкг) цвета.

Если используют для анализа пластинки со слоем силикагеля КСК, то сумилекс проявляют реактивом № 1 (порядок применения такой же, как для "Силуфола") или с помощью реакции азосочетания после кислотного гидролиза. Для этого пластинки обрабатывают 25% раствором серной кислоты и помещают в сушильный шкаф на 20 мин. Через 20 мин после охлаждения на воздухе обрабатывают реактивом № 2. Через 1-2 мин - одним из реактивов №№ 3, 4, 5. Тотчас проявляется пятно, окрашенное в желто-оранжевый цвет (№3), темнорозовый (№4) и сиреневый (№5) цвет. Минимально определяемое количество сумилекса 1 мкг.

Величина R_f 0,4-0,6. Экстрактивные вещества фильтров не проявляются или имеют другую величину R_f, определению пестицида не мешают. Окраска пятен устойчива несколько дней.

Из пятен на хроматограммах стандартов выбирают пятно сумилекса близкое по окраске и площади соответствующему пятну на хроматограмме пробы. Измеряют с помощью прозрачной или промасленной миллиметровой бумаги площади этих пятен.

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

$$X = \frac{G \cdot S_{пр}}{S_{ст} \cdot V_{20}}, \text{ где:}$$

G - количество препарата на хроматограмме стандарта, мкг;
$S_{пр}$ - площадь пятна пробы, мм^2;
$S_{ст}$ - площадь пятна на хроматограмме стандарта, мм^2;
V_{20} - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Количественную оценку можно провести с помощью денситометра

"БИАН-170". Для анализа хроматограмм, обработанных реактивом № I, используют светофильтр № I (фиолетовый), скорость каретки 60 мм в мин, кимографа 30 мм/мин. Градуировочную шкалу строят в интервале концентраций сумилекса 0,25-10 мкг. Измеряют на электрофореграммах площади пиков (или вырезают и взвешивают на аналитических весах), соответствующие определенным концентрациям и строят градуировочный график зависимости "Площадь-концентрация"(масса-концентрация). Концентрацию сумилекса на хроматограмме пробы определяют по градуировочному графику после определения площади (масса) пика на электрофореграмме пробы.

Концентрацию в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A}{V_{20}}$$ где:

X- концентрация сумилекса, мг/м^3;

A -концентрация сумилекса, найденная по градуировочному графику; мкг;

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

УI. Требования безопасности

Соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях.

УII. Разработчики.

Александрова Надежда Георгиевна, Белянова Ирина Гурьевна/ Киевский НИИ гигиены труда и профзаболеваний, 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