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.

№ 2858-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИРЕТРОИДОВ (амбуш, децис, рипкорд, сумицидин) В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Физико-химические свойства препаратов приведены в табл.I
При применении могут находиться в воздухе в виде паров и аэрозоля

I. Характеристика метода

I. Определение основано на хроматографировании анализируемых соединений на неподвижной фазе SE-30 с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) и в тонком слое силикагеля с последующим обнаружением зон локализации препаратов путем обработки раствором нитрата серебра.

2. Отбор проб производится с концентрированием (бумажный фильтр "синяя лента" или стеклянный фильтр с пористой пластиной
мам сорбционная трубка с пленочным сорбентом).

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

4. Предел измерения в воздухе (при отборе 30 л воздуха): ГФХ - 0,05 мг/м^3, ТСХ - 0,I мг/м^3

5. Диапазон измеряемых концентраций ГФХ - 0,05-0,I мг/м^3, ТСХ - 0,I - 0,5 мг/м^3.

6. Определению не мешают наполнители технического препарата

7. Границы суммарной погрешности измерения: ГФХ - I3,5%-I5,7%; ТСХ - I7,2 - I8,5%.

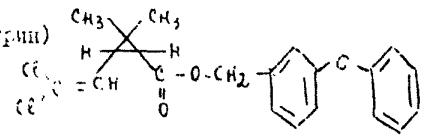
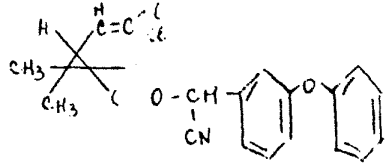
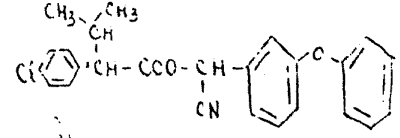
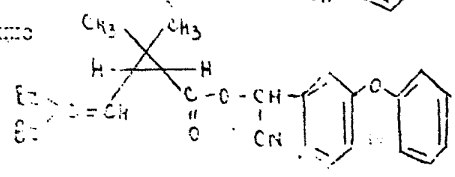
8. ОБУВ синтетических пиретроидов приведены в табл.I

II. Реактивы, растворы, материалы

Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79

Таблица I

Физико-химические свойства пиретроидов

п/п	Препарат (по номенклатуре ИСО)	Структурная формула	ОБУВ мг/м^3	Действующее вещество	Мол. масса	Давление паров мм рт.ст.	Р-мость в орган. р-теле
1.	Амбуш (перметрин)		3,0	3-феноксибензил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоксилат	391,28	$3,4.10^{-7}$ (25°)	ацетон хлороформ гексан бензол
2.	Рипкорд (циперметрин)		0,3	α-циано-3-феноксибензил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропан карбоксилат	416	$3,8.10^{-8}$ (70°)	ацетон метанол хлороформ
3.	Суми[illegible] (фенвалерат)		0,3	α-циано-м-феноксибензил-изопропил-р-хлорфенилацетат	419,9	$2,3.10^{-7}$	ацетон метанол хлороформ
4.	Децис		0,1	α-циано-3-феноксибензил-3 (2,2-дибромвинил)-3,3 диметилцикло-пропанкарбоксилат	505	$1,5.10^{-8}$	ацетон этанол

Гексан, ч.,ТУ 6-09-3375-78
Диэтиловый эфир,хч.,ГОСТ 6262-79
Сульфат натрия безводный,свежепрокаленный,ГОСТ 4166-76
Этиленгликоль,чда,ГОСТ 10164-75 (растворим в воде неограниченно)
Фильтры бумажные "синяя лента", ТУ 6-09-1678-77
Аммиак 25% водный,ГОСТ 3760-79
Нитрат серебра,ГОСТ 1277-81
Пластинки "Силуфол" (Chimapol ,ЧССР)
Подвижная фаза: гексан-ацетон (4:1)
Проявляющий реагент: 0,5 г нитрата серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл аммиака и доводят объем до 100 мл ацетоном. Хранят в темном месте. Для обработки 1 пластинки берут 10 мл раствора.
Стандартный раствор амбуша (или дециса, или рипкорда, или сумицидина) №1, содержащий 100 мкг/мл вещества готовят растворением 10 мг препарата в мерной колбе с притертой пробкой в 100 мл гексана. Хранят в холодильнике не более 2-х месяцев.

К методу ГЖХ

Неподвижная фаза - 5% SE-30 нанесенная на хроматон N-AW (0,16-0,20 мм)
Азот газообразный, особой чистоты, ГОСТ 9293-74
Стандартный раствор №2. Для приготовления раствора с концентрацией 2 мкг/мл вносят 5 мл раствора 1000 мкг/мл в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки гексаном. Хранят в холодильнике не более 2-х недель.

II. Приборы и посуда

Электроаспиратор для отбора проб воздуха,ТУ-64-1-862-77
Фильтродержатели
Стеклянный фильтр с пористой пластиной (фильтр Шотта) №2 (40 мк).
Стеклянная трубка длиной 20 см, внутренний диаметр 1 см, заполненная стеклянной крошкой (высота слоя крошки 10-12 см).
Приготовление стеклянной крошки. 4-5 г стеклянной крошки размером 3-5 мм помещают в стеклянную трубку между двумя елочными перегородками и смачивают стеклянную крошку 0,5 мл 50% раствора этиленгликоля в ацетоне. Сушат при комнатной температуре в течение 4-5 часов. Трубки обработанные сорбирующим раствором и закрытые глушками, можно хранить до отбора проб несколько дней.

Ротационный вакуумный испаритель для отгонки растворителей, МРТУ 42-2589-66
Водяная баня
Колбы конические емк. 100 мл,ГОСТ 10394-72
Колбы грушевидные,ГОСТ 10394-72
Воронки химические диаметром 6 см,ГОСТ 8613-75
Колбы мерные на 25 мл,ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные на 50 мл,ГОСТ 1770-74
Воронки делительные,емк.250 мл,ГОСТ 1770-74

К методу ТСХ

Пластинки для хроматографии "Силуфол"
Камера хроматографическая,ГОСТ 10565-63
Пульверизатор стеклянный,ГОСТ 19391-63

К методу ГЖХ

Хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации или с детектором по захвату электронов (марки "Цвет",Газохром или др.)
Микрошприцы на 10 мкл
Колонка стеклянная,длина 0,5 м, внутренний диаметр 3 мм

IУ. Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 1 л/мин последовательно аспирируют через помещенный в фильтродержатель бумажный фильтр "синяя лента" (или стеклянный фильтр Шотта) и для поглощения паров через сорбционную трубку с пленочным покрытием в течение 30 мин.

Для определения 1/2 ОБУВ следует отобрать не менее 30 л. Длительность хранения пробы в холодильнике не более 1-х суток.

У. Условия анализа

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

Стеклянную трубку с крошкой промывают 150 мл дистиллированной воды так, чтобы сорбционная пленка полностью растворилась. Препараты экстрагируют из водного раствора дважды по 20 мл гексана. Объединяют органический слой, сушат безводным сульфатом

натрия и сливают в колбу ротационного испарителя. Испаряют растворитель под вакуумом до объема 0,1-0,2 мл при температуре не выше 50°С, досуха испаряют на воздухе. Сухой остаток растворяют в 1 мл гексана и проводят определение методами ГЖХ и ТСХ. (Если для поглощения аэрозоля использовали стеклянный фильтр с пористой пластиной, то поверхность фильтра смывают дважды по 20 мл ацетона, тщательно обмывая стенки фильтра, сливают ацетон через слой сульфата натрия в колбу для отгонки растворителя. С сорбционной трубки препарат элюируют так, как описано выше. Объединяют органический слой, концентрируют и анализируют методами ГЖХ и ТСХ).

Определение методом ГЖХ

Условия анализа:

Длина колонки-0,5 м
Диаметр колонки-3,0 мм
Твердый носитель - Хроматон N-AW (0,16-0,20 мм)
Жидкая фаза-5% SE-30
Температура колонки - 220°С
Температура испарителя - 240°С
Температура детектора - 250°С
Газ-носитель - азот особой чистоты
Скорость азота - 70 мл/мин
Скорость диаграммной ленты - 240 мм/час
Объем вводимой пробы - 5 мкл
Шкала - $20 \cdot 10^{-12}$а
Линейный диапазон детектирования - 3-15 нг
Время удерживания в табл.2

Таблица 2

Пестицид	Время удерживания, мин	Величина R_f (гексан-ацетон 4:1)
Амбуш	1,42	0,61
Рипкорд	2,50	0,45
Суминидин	3,15	0,44
Децис	3,60	0,34

Количественное определение пестицида проводят по методу абсолютной калибровки.

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

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

a – количество препарата во введенном в хроматограф стандартном растворе, мкг;

$S_{ст}$ – площадь пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, мм;

$S_{пр}$ – площадь пика препарата в исследуемом растворе пробы, мм^2;

V_1 – общий объем пробы, мл;

V – объем экстракта, 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, чтобы диаметр пятна не превышал I см. Центр пятна должен быть на расстоянии I,5 см от нижнего края пластинки. Колбу с экстрактом 2-3 раза смывают порциями диэтилового эфира который также наносят в центр пятна. Справа и слева от пробы наносят серию стандартных растворов пестицида, содержащих 2, 5, 7 и I0 мкг препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, в которую за 30 мин до хроматографирования налита смесь гексан-ацетон 4:I. После поднятия фронта подвижного растворителя на I0 см, пластинку вынимают и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения подвижного растворителя. После этого пластинку обрабатывают из пульверизатора раствором нитрата серебра, подсушивают и помещают под УФ-облучение в течение I5-20 минут. Пиретроиды проявляются в пятен серо-черного цвета. Величины R_f приведены в таблице 2.

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 и 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 (10 мкг), то для нанесения на пластинку необходимо брать аликвотную часть экстракта (0,1; 0,2 мл и т.д.) параллельной пробы.

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

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

q – количество препарата, найденное в хроматографируемом объеме пробы, 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 безопасности

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

VII. Разработчики

Гиренко Д.Б., Клисенко М.А., ВНИИГИНТОКС, г.Киев; Горенштейн Р.О (ВНИИФС, г.Одесса).

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