ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии,
болезнями растений и сорняками

Москва — 1987 г.

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ

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

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных Группой экспертов при
Госкомиссии, болезнями растений и сорняками

Москва- 1987 г.

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Госагропрома СССР и лабораторий других Министерств и ведомств, занимающихся определением остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических нормативов.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.

Методические указания согласованы и одобрены Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

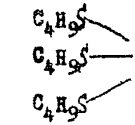
Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренко, А.А.Калинина (зам.председателя), М.А.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, В.Е.Кривенчук, Г.А.Хохолькова, А.М.Шмигидина.

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР
_____ А.И.Заиченко
27 ноября 1984
№ 3160-84

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФОЛИАНТА ХЛОПЧАТНИКА БУТИФОСА В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, СЫРЬЕ И ПРОДУКЦИИ МАСЛОЖИРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

I. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТА

Бутифос (ДЭФ) S, S, S - трибутилтритиофосфат



$C_{12}H_{27}OPS_3$

М.м. = 314,5

Бутифос - светлокоричневая жидкость с неприятным, резким запахом, температура кипения 154°С при 0,5 мм.рт.ст., практически нерастворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях (бензол, толуол, спирт, хлороформ), летучесть препарата составляет 1мг/м^3 при 20°С.

Препарат высокотоксичен: $ЛД_{50}$=170-250 мг/кг (для белых мышей), что связано с угнетением эстераз, обладает кумулятивными свойствами. ПДК в рабочей зоне составляет 0,2-0,1мг/м^3, в атмосферном воздухе 0,01мг/м^3, в воде водоемов санитарно-бытового назначения 0,0003мг/л, МДУ в хлопковом проте-3мг/кг, в других средах МДУ не установлены.

Бутифос применяется в хлопководстве для дефолиации хлоп-

чатника в виде 70% к.э.

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ БУТИФОСА В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ, ПОЧВЕ, ШЕЛУХЕ ХЛОПКОВЫХ СЕМЯН, ШРОТЕ И МАСЛЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Методика основана на экстракции препарата из объекта органическим растворителем и последующем определении его в экстракте методом газожидкостной хроматографии с использованием фазы хроматон N-AW - ДМСS (0,I2-0,I6мм) + SE-30 (5%), на приборах, снабженных термионным детектором.

2.I.2 Метрологическая характеристика определения бутифоса методом газожидкостной хроматографии

Анализируемая проба	Предел обнаружения, мг/л, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, %	Относительное станд. отклон., %	Доверительный интервал P=0,95 n=5
Вода	1×10^{-5}	95,6	6,2	0,06	± 6,7
Почва	0,I	I00,8	I2,4	0,I2	± 7,4
Хлопковая шелуха	0,I	96,4	II,2	0,I2	±I7,8
Хлопковый шрот	0,I	I09,7	I5,I	0,I4	±23,5
Хлопковое рафинированное масло	0,I	93,0	4,9	0,05	±7,9

2.I.3. Избирательность методики

Метод избирателен в присутствии I000-кратного избытка хлорорганических пестицидов (ДДТ, ДДЕ, ДДД, α-и γ-ГХЦГ) и таких

фосфорорганических пестицидов, как метилмеркаптофос, фосфамид метафос, антио, фозалон.

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Бутифос 70% к.э.,

н-Гексан, перегнанный, ч, ТУ 6-09-3375-78.

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-79.

Петролейный эфир (40-70°С), ч, ГОСТ 11992-66.

Дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72.

Алюминия окись II степени активности для хроматографии, ТУ 6-09-3216-75.

Кремния окись для люминофоров, ч, ТУ 6-09-3644-74.

Натрий сернокислый, б/в, хч, ГОСТ 4166-76.

Азот технический, ГОСТ 9293-74.

Водород технический, ГОСТ 3022-80.

Воздух осушенный, очищенный на молекулярных ситах NAX.

Фильтровальная бумага, ГОСТ 12026-76.

Вата гигроскопическая, ГОСТ 5556-75.

Хроматон N-AW -ДМС S (0,12-16мм)+ SE-30 (5%).

2.3. Приборы и посуда

Хроматограф "Цвет-106" с ТИД или любой другой с ТИД

Стеклянная колонка, диаметр 3мм, длина 1,0м

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73

Аппарат для экстракции (рис.1).

Колбы круглодонные со шлифами для отгонки растворителей вместимостью 250мл, 500мл, 2л, ГОСТ 10394-72.

Центрифуга ЦЛС-2.

Магнитная мешалка ММЭМ.

Микрошприц МШ-10, ТУ -5Е2.833.024.

Медицинский шприц 2,5,20мл, ГОСТ 18137-77.

Колонка У-образная, длина 250мм, диаметр 4мм, заполненная

стеклянными шариками (рис.2)

Холодильник из медной трубки, диаметр 2мм, длина 1,5м (рис.2)

Соединительные трубки из тефлона

Термостатируемая камера с устройством для подачи регулируемого потока газа (блок-термостат хроматографа ЛХМ-8МДП)

Колбы мерные 25,100мл, ГОСТ 1770-74

Колбы конические н/ш 29/31 250мл,2шт, ГОСТ 10394-72

Воронки делительные 250мл,2шт, ГОСТ 8613-75

Пробирки градуированные с притертыми пробками, 10мл, ГОСТ 1770-74

Пипетки 1,2,5 мл, ГОСТ 20292-74

Весы аналитические ВЛА-200г-М, ТУ 64-1-1081-73

Баня водяная, ТУ 46-22-608-75

Электроплитка с закрытым обогревом, ГОСТ 306-76

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Приготовление стандартного раствора бутифоса

Смешивают 70% к.э. с н-гексаном в соотношении 1:5, затем в раствор добавляют окись алюминия в весовом соотношении 1:5:0,1 и периодически перемешивают в течение часа. Затем раствор фильтруют через вату в прибор для отгона растворителя. Н-Гексан отгоняют полностью. Полученный кубовый остаток очищен 98,5%-ным бутифосом по хроматомасс-электрометрическим данным.

Стандартный раствор бутифоса с концентрацией 0,1мг/мл и 1×10^{-3}мг/мл готовят из очищенного концентрата вышеуказ. Навеску 10,0мг взвешивают на аналитических весах и переносят в мерную колбу на 100мл, растворяют в н-гексане или ацетоне (раствор "А").

Рабочие растворы готовят путем последовательного разбавления раствора "А" в 10, 10^2, 10^4 раз. Раствор "А" заливают в ампулы и хранят в холодильнике в течение года. Рабочие растворы готовят раз в месяц и хранят в холодильнике.

2.4.2. Отбор и хранение проб

2.4.2.1. Отбор проб почвы, воды проводят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными МЗ СССР за №2051-79 от 21.09.1979, отбор проб зерна по ГОСТ 13979.0-68 "Хлопок, зерно, горчичный порошок. Отбор проб", шелухи хлопковой по РСТ УзССР 455-80 "Шелуха хлопковая", масла хлопкового по ГОСТ 5471-59 "Масла растительные. Методы отбора проб".

2.4.2.2. Хранение проб почвы и воды

Почвенные образцы анализируют сразу после отбора. Одновременно производится анализ почвы на влажность для внесения поправки на вес навески почвы.

Пробу воды можно хранить в холодильнике не более суток.

2.4.2.3. Определение влажности почвы

Определение влажности проводят следующим образом: в бюкс с притертой крышкой, предварительно взвешенный на аналитических весах, помещают навеску почвы 5-8г, взвешивают на аналитических весах и сушат в сушильном шкафу при 105°С с открытой крышкой, остужают и взвешивают снова. Расчет влажности проводят по формуле:

$$\text{Влажность,\%} = \frac{(\text{вес бюкса с почвой до сушки,г}) - (\text{вес бюкса с почвой после сушки,г})}{(\text{вес бюкса с почвой после сушки,г}) - (\text{вес пустого,г})} \times 100\%$$

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция

Вода. 1л нефильтрованной воды переносят в коническую колбу на 2л. Посуду из-под пробы тщательно ополаскивают 10-15мл ацетона и объединяют с пробой воды. К пробе добавляют 40-50мл н-гексана и перемешивают на магнитной мешалке в течение 10мин. Затем содержимое колбы переносят в делительную воронку на 2л и слои разделяют, водный (нижний) сливают в ту же колбу для повторной экстракции. Гексановый экстракт фильтруют через воронку с безводным сернокислым натрием (около 3г с подложкой из обезжиренной ваты), промытый 5-7мл н-гексана. Повторную экстракцию проводят перемешиванием в течение 10мин пробы с 40мл смеси гексан:ацетон 4:1. Слои повторно разделяют в делительной воронке. Водный (нижний) отбрасывают, гексановый - фильтруют через ту же воронку с сернокислым натрием и объединяют с предыдущей порцией экстракта. Концентрирование проводят путем отгонки растворителя при температуре бани не выше 70°С до объема 3-5мл. Остывший экстракт количественно переносят в градуированную пробирку с притертой пробкой. В хроматограф введят 2-3мкл полученного раствора.

При отсутствии магнитной мешалки экстракцию проводят путем двухкратного встряхивания пробы с 40мл смеси гексан:ацетон 4:1.

Почва. 10-20г почвы с естественной влажностью помещают в коническую колбу на 250мл, увлажняют дистиллированной водой в отношении 1:2 (по весу) и оставляют ее закрытой на ночь. К увлажненной почве приливают 40мл смеси гексан:ацетон 4:1, перемешивают на магнитной мешалке в течение 15мин, затем переносят в центрифужные стаканы и центрифугируют 15мин при 1000-2000 об/мин. Жидкую часть декантируют в делительную воронку а к твердому остатку приливают 40 мл смеси гексан:ацетон 4:1 и повторяют экстракцию. После центрифугирования жидкую часть декантируют в делительную воронку. Нижний водный слой отбрасывают, а оставшийся экстракт

в н-гексане фильтруют через воронку с сернокислым натрием, концентрируют путем отгонки растворителя до объема 3-5мл. Остывший экстракт количественно переносят в градуированную пробирку с притертой пробкой. В хроматограф вводят 2-3мкл полученного раствора.

Хлопковый шрот. 10г шрота помещают в патрон из фильтровальной бумаги (высотой 80мм), предварительно запыженный обезжиренной ватой, окисью кремния (около 5г), помещают в аппарат (рис.1) и проводят экстракцию в течение 3-4 часов 100-150мл н-гексана при температуре кипения растворителя.

После охлаждения экстракт концентрируют до 1-2мл. В хроматограф вводят 3-5мкл полученного раствора.

Хлопковая шелуха. Анализ хлопковой шелухи проводят также как анализ хлопкового шрота с той только разницей, что берут навеску шелухи 20г, делят ее на две равные части, каждую помещают в патрон и экстрагируют. Экстракты перед концентрированием объединяют.

Хлопковое рафинированное масло. Экстракцию бутифоса из масла проводят методом кодистилляции. Для этого собирают установку, включающую термостатируемую камеру с устройством для подачи газа, в которую помещена стеклянная У-образная колонка. Схема установки приведена на рисунке 2. Температуру колонки и камеры ввода пробы устанавливают 240°С, скорость подачи азота через систему- 45-50мл/мин.

Для проведения определения 1мл масла смешивают с 1мл н-гексана, набирают смесь шприцем и вводят в колонку в течение 1-2мин. Затем колонку с помощью шприца промывают 20мл н-гексана со скоростью 1,5-2мл/мин. Полученный экстракт концентрируют до 1-2мл. В хроматограф вводят 3-5мкл полученного раствора.

2.5.2. Условия хроматографирования

Расход газа-носителя через колонку (азот)	33мл/мин
Расход водорода на ТИД (корректируется по фоновому току)	14-15мл/мин
Расход воздуха на ТИД	24л/час
Температура испарителя	240°С
Температура термостата колонки	220°С
Рабочая шкала электрометра	2×10^{-10}А
Длина колонки	1м
Скорость протяжки ленты	600мм/час
Время удерживания бутифоса на колонке длиной 1м	3мин.40сек.
Линейный диапазон детектирования	0,01-8 нг

2.5.3. Обработка результатов анализа

Содержание пестицида в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot H_x \cdot V_2}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot P}$$, где:

X - количество бутифоса в пробе, мг/кг, мг/л;

A - количество бутифоса в хроматографируемом объеме стандартного раствора, мг;

$H_{ст}$ - высота пика бутифоса на хроматограмме стандартного раствора, мм;

H_x - высота пика на хроматограмме экстракта, мм;

V_1 - хроматографируемый объем пробы, мл;

V_2 - общий объем анализируемого экстракта, мл;

P - масса анализируемой пробы, кг (с учетом естественной влажности почвы).

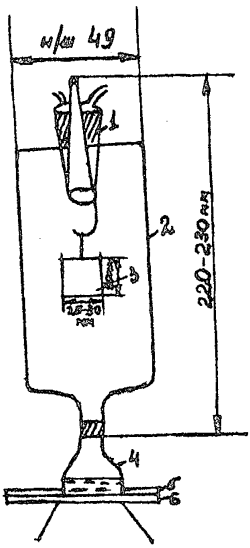


Рис.I. Аппарат для экстракции

I. Холодильник

2. Экстрактор

3. Патрон с навеской пробы

4. Колба плоскодонная, н/ш 250мм

5. Водяная баня

6. Электроплитка

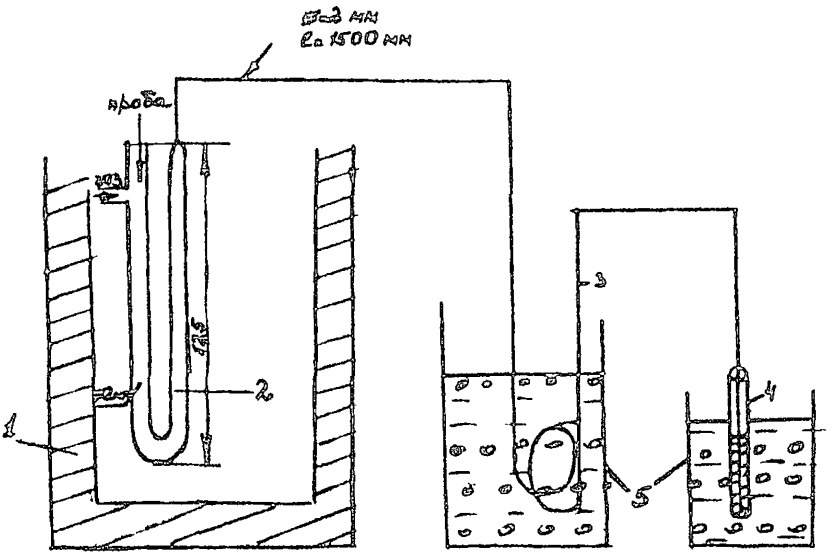


Рис.2. Схема установки для водоотгонки

1. Печь с регулятором температуры
2. Колонна отгонная с насадкой
3. Холодильник
4. Приемник экстракта
5. Охлаждающая баня

3. Техника безопасности

Необходимо соблюдать общие правила техники безопасности при работе с химическими реактивами, токсическими веществами и едкими газами.

4. Разработчики

Белобородова Н.Ф., Бергман Н.Г., Просмушкина Л.В. (Среднеазиатский региональный научно-исследовательский институт им.В.А.Бугаева, г.Ташкент), Шейнина Р.И. (СРЕДАЗНИИПИЩЕПРОМ, г.Ташкент).

gost.e-ecolog.ru