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 са-
нитарного врача СССР

_____А.И.Заиченко

"27" ноября 1984

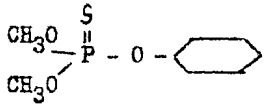
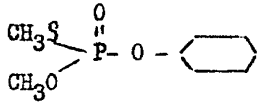
№ 3149-84

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЦИКЛОФОСА В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

I. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТА

Циклофос – отечественный акарицид. Технический продукт представляет собой смесь тионного и тиольного изомеров диметилциклогексилтиофосфата. Химические формулы, некоторые физические константы и биологические свойства следующие:

	тионный изомер	тиольный изомер	Технический продукт:
			смесь тион – 25%
			тиол – I5%
Молекулярная масса	224,26	224,26	–
Температура кипения в ^{0}С/мм.рт.ст.	80/0,0I	I2I/0,0I	I05–II5/0,0I
n_D^{20}	I,4845	I,4880	I,4860–I,4890
d_4^{20}	I,I320	I,I6I0	I,II5–I,I20
$ЛД_{50}$ для белых мышей, в мг/кг	945	3I0	380–II80

2.МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИКЛОФОСА В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ЖИВОТНЫХ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на извлечении циклофоса из биопробы органическим растворителем (ацетоном), очистке экстракта выпариванием жиров, перераспределением его из водно-ацетонового раствора в гексан и последующем определении газожидкостной хроматографией с термоионным детектором (ТИД).

Циклофос обнаруживается и регистрируется на хроматограмме сигналами тион-тиол-изомеров.

Время удерживания тион-изомера - I минута, а тиол-изомера - I,5 минуты.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Метрологическая характеристика ГЖХ -метода количественного определения циклофоса в продуктах животноводства приведена в таблице.

2.I.3. Избирательность метода

Прочие фосфорорганические пестициды определению не мешают.

2.2. Реактивы, растворы и материалы

Ацетон х.ч, ТУ 6-09-I707-77,н-гексан х.ч. ТУ 6-09-452I-77.
Натрия сульфит безводный,ч.д.а.,ГОСТ 6-09-I832-79.
Стандартный раствор циклофоса I мкг/мл в ацетоне.
Азот особой чистоты - 97,5%:O_2-2,5%,ГОСТ 9293 - 75.
Водород электролитический - системы газоснабжения типа СГС-2,ТУ 6-09-I550-044-72.

Таблица

Метрологическая характеристика ГЖХ-метода количественного определения циклофоса в продуктах животноводства ("тиол" - тиольный изомер, "тион" - тионный изомер)

Анализируемый объект	Экстрагент	Циклофос Задано мг/кг	Число повторностей	обнаружено, % тион	обнаружено, % тиол	S_r, % тион	S_r, % тиол	$S_{откл}$, % тион	$S_{откл}$, % тиол	(C ± ΔC) % тион	(C ± ΔC) % тиол
Мышцы	Ацетон	5	4	85,9 82,2 76,5 80,5	33,0 34,9 30,I 32,3	3,9	2,0	4,8	6,I	8I,3 ± 6,2	32,6 ± 3,I
		I0	4	73,6 85,2 85,9 83,5	30,6 35,9 3I,I 40,2	5,7	4,7	6,9	I3,7	82,I ± 9,I	34,3 ± 7,5
Печень	Ацетон	5	3	77,I 8I,9 79,0	35,6 40,2 3I,8	2,4	2,4	3,0	6,7	79,3 ± 6,0	35,9 ± 6,0
		I0	4	89,0 74,5 82,3 8I,0	40,7 50,I 39,0 52,4	5,9	6,7	I7,2	I4,7	8I,7 ± 9,4	45,5 ± I0,6

Чувствительность метода - 0,05 мг/кг (мг/л). Предел обнаружения в мясе - 0,5 мкг в пробе. Объем рабочего раствора, вводимого в испаритель хроматографа - I-2 мкг (0,2-0,4 нг).

Воздух от компрессора с внутренним давлением ГСВ-0,6/12 модели 155-265.

Твердая фаза - носитель-целит- 545 (70-100 меш).

Стандартные жидкие фази: SE-30 (диметилсилоксановый каучук), ПЭГ-600 (полиэтиленгликоль), QF-1 (полиметилтрифторпропилсилоксан)

Спирт этиловый гидролизный, ГОСТ 59-62-67.

Стандартний раствор циклофоса в ацетоне 1-5 нг/мкл.

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф марки "ЦВЕТ-106" или аналогичный прибор, снабженний термоионним детектором ДТИ-2,722.063.

Компрессор К-10,ГОСТ 8318-57.

Микроизмельчитель тканей РТ-2,220 Б, 150-В-А,ТУ 64-11505-72.

Вытяжной шкаф типа ЛФ - 116/А.

Хроматографическая колонка стеклянная 900 х 2,8 мм.

Делительные воронки емк. 250 мл., ГОСТ 8613-75.

Микрошприц емк.10 мкл. МШ-10.,ТУ 5Е2.833.024.

Склянки с притертой пробкой на 100 мл.

Пипетки от 0,1 до 10 мл.,ГОСТ 20292-74.

Цилиндры мерные от 50 до 100 мл, ГОСТ 50/2-75.

Шкаф сушильный электрический 2В-151,ТУ 64-1-1411-76.

Пробирки с притертой пробкой 5-20 мл 14/27.

Фарфоровые чашки ,ГОСТ 9147-73.

Колбы мерные от 10 до 150 мл, ГОСТ 22524-77.

Фильтры обеззоленные, ТУ 6-09-1678-72.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Отбор,хранение и доставка проб

Отбор проб мяса и органов убойных животных проводят выборочно от 3 животных при партии 100 голов. От каждой туши по 0,2-0,5 кг. Согласно действующих нормативов ГОСТ 3622-68.

2.4.2. Подготовка стеклянной колонки

Для приготовления неподвижной фазы твердый носитель целит-545 (массой 10 г) равномерно покрывают комбинированным составом неподвижных фаз состоящим из 0,3 г SE-30; 0,12 г ПЭГ-6000 и 0,075 г QF - 1, растворенных в 25-45 мл ацетона, который удаляют в вакууме при тщательном перемешивании, а затем сорбент сушат на воздухе.

Колонку заполняют приготовленным сорбентом, уплотняя его при воздействии вибрации от постукивания в вакууме.

Заполненные колонки кондиционируют в термостате хроматографа при 50°С и расходе азота 10-12 мл/мин в течение 18 часов, периодически устраняя мертвые зоны, образующиеся от уплотнения сорбента под влиянием высоких давлений и температур , а затем окончательно стабилизируют в условиях рабочего режима.

2.5. Описание определения

2.5.1. Экстракция циклофоса из проб

Навеску органа или ткани массой 10 г тщательно размельчают на микроизмельчителе РТ-2, переносят в склянку с притертой пробкой, заливают 30 мл ацетона, активно перемешивают стеклянной палочкой и помещают в холодильник на 30 минут. Охлажденный экстракт гомогената фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку. Склянку ополаскивают 10 мл ацетона, смывом промывают гомогенат на фильтре, объединяя его с основной частью. К фильтрату добавляют 30 мл дистиллированной воды, 30 мл н-гексана, энергично встряхивают в течение одной минуты и ставят в штатив для разделения слоев. Если расслоение происходит медленно, то в делительную воронку добавляют каплями до 5 мл 96% спирта. После разделения слоев нижний мутный отбрасывают , верхний сливают в фарфоровую чашку, добавляют в нее 1 г безводного сульфата натрия и упаривают потоком воздуха в вытяжном шкафу до 2-3 мл.

Экстракт переносят пипеткой в пробирку с притертой пробкой, остаток ополаскивают 2-3 мл гексана, смыв присоединяют к основному концентрату и доводят объем до 5 мл. Полученный экстракт вводят в испаритель хроматографа от I до 3 мкл.

2.5.2. Условия хроматографирования

Хроматограф "Цвет -106" с ТИД.

Температурный режим термостата - 180°С, испарителя -220°С.

Расход азота - 22 мл/мин, водорода - 16-18 мл/мин и воздуха -180-200 мл/мин.

Хроматографическая колонка стеклянная 900 х 2,8 мм, заполненная целитом -545 (80-100 меш) покрытым смешанным составом стандартных неподвижных фаз, состоящим из SE-30; 1,2% ПЭГ- 6000 и 0,75% QF -1. В колонку через испаритель хроматографа вводят 1-2 мкл (0,2 или 0,4 нг) стандартного раствора или экстракта анализируемой пробы. Рабочая шкала электрометра-2 10^{-10} А. Скорость протяжки ленты самописца - 20 мм/час.

2.5.3. Обработка результатов анализа.

Количественное определение проводят методом соотношения сумм высот пиков изомеров циклофоса исследуемого экстракта и стандартного раствора.

Содержание циклофоса в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{H_x \; C_{ст} \; У \; K_{разб.}}{H_{ст} \; У_a \; A}$$, где :

C_x -содержание пестицида в анализируемой пробе, мг/кг (сумма изомеров), $Cx = \Sigma$ (C_x этола + C_x этона).

H_x - высота пика на хроматограмме пробы, в мм (сумма изомеров),
$H_x = \Sigma (H_x$ тиола + H_x тиона).

$C_{ст}$ - содержание препарата в хроматографируемом объеме стандартного раствора, мкг (сумма изомеров), $C_{ст} = \Sigma (C_{ст}$ тиола+ $C_{ст}$ тиона).

У - общий объем анализируемого экстракта, в мл .

$K_{извл.}$ -коэффициент извлечения препарата (например, при 80% извл. = 1,25, т.е. $\frac{100\%}{80\%} = 1{,}25$).

$H_{ст}$ - высота пика на хроматограмме стандарта, мм, (сумма изомеров), $H_{ст} = \Sigma (H_{ст}$тиола + $H_{ст}$ тиона).

$У_а$ - хроматографируемый объем пробы, в мл.

А - масса пробы, в г (или объем , в мл).

3. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Следует соблюдать предосторожности принятые для работы с фосфорорганическими пестицидами.

Правила устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях системы МСХ и МЗ СССР № 2455-81 от 20.10.81.

4. РАЗРАБОТЧИКИ :

Б.А.Королев, Н.И.Иванов (ВНИИВЗА, г.Тюмень), В.Н.Кусов, В.И.Барабанов, В.А.Талан, И.М.Шермергорн, В.М.Макушенко (КВИ, г.Казань).

5. АПРОБАТОРЫ :

М.Байрамов,Тур. НИИ животноводства и ветеринарии, Ашхабад, 05.02.83; М.С.Вигдергауз, ИОФХ им. А.Е.Арбузова,КФАН СССР, Казань. 06.01.81 г.

gost.e-ecolog.ru