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 XIII-я

Москва - 1983

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МСХ СССР

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

ЧАСТЬ XIII

Данные методики апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

Москва-1983

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. (Председатель группы экспертов – М.А.Клисенко).

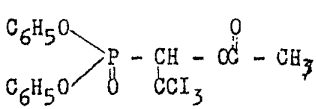
Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

" УТВЕРЖДАЮ "
Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР
А.И.ЗАИЧЕНКО
" 22 " октября 1981 г.
№ 2460 - 81

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ АФОСА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

I. Краткая характеристика препарата.

Афос - фосфорорганический фунгицид отечественного производства. Действующее вещество пестицида - О,О-дифенил-I-ацетокси-2,2,2-трихлорэтилфосфонат.



Мол.масса 423,5

Хорошо растворим в органических растворителях, в воде практически нерастворим. ОБУВ (расчетный) для афоса - I,7 мг/м^3. В воздухе рабочей зоны может находиться в виде аэрозоля и паров.

2. Основные положения.

2.I. Принцип метода.

Газожидкостная хроматография.

Определение основано на газожидкостной хроматографии с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР). Избирательность метода обеспечивается использованием неподвижных фаз различной полярности.

Тонкослойная хроматография.

Определение основано на хроматографии препарата в тонком слое силикагеля. Для обнаружения зон локализации на хроматограмме используется раствор азотнокислого серебра в ацетоне с последующим облучением УФ-светом или 0,5% раствор бриллиантовой зелени в ацетоне, с последующим нагреванием и активацией парами брома.

Отбор проб с концентрированием.

2.2 Метрологическая характеристика метода.

Предел обнаружения:
ГЖХ - 0,025 мкг в 5 мкл хроматографируемого объема;
ТСХ - 0,5 мкг.

Диапазон измеряемых концентраций:
ГЖХ - 0,005-0,1 мг/м^3
ТСХ - 0,05-0,2 мг/м^3

Граница суммарной погрешности при определении афоса в воздухе составляет:
для метода газожидкостной хроматографии - 18%
для метода тонкослойной хроматографии - 19,2%.

2.3 Определению не мешает наполнитель технического препарата.

2.4. Реактивы и растворы, газы, приборы.

2.4.1 Реактивы.

Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79
н-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78
Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6262-79
Натрий сернокислый безводный, ч., ГОСТ 4166-76
Силикагель ЛС 5/40 + 13% гипса (*Chemapol*, ЧССР)
Кальций сернокислый, ч.д.а., ГОСТ 3210-77
Носитель-хроматон N-A W (80-100 меш) с 5% SE-30 или 3% OV-17

2.4.2. Стандартный раствор афоса №1, содержащий 500 мкг/мл действующего вещества, готовят растворением 50 мг препарата в мерной колбе с притертой пробкой в 100 мл ацетона. Хранят в холодильнике не более 2-х месяцев.
Стандартный раствор №2, содержащий 5мкг/мл действующего вещества. Вносят в мерную колбу с притертой пробкой 1 мл стандартного раствора №1 и доводят до 100 мл ацетоном. Раствор хранят в холодильнике не более 2-х недель.
Раствор для проявления хроматограмм:
1) 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл 25%-ного аммиака, доводят до 100 мл ацетоном;
2) 0,5%-ный раствор бриллиантовой зелени в ацетоне.
Приготовление пластинок:
14г силикагеля смешивают с 1 г сернокислого кальция, прибавляют 40 мл воды. 5 г сорбционной массы наносят на 1 пластинку.

Азот газообразный, особой чистоты, с содержанием кислорода не более 0,003%, ГОСТ 9293-74

2.4.3. Приборы и посуда.
Электроаспиратор для отбора проб воздуха, ТУ 64-1-862-77
Ротационный вакуумный испаритель, МРТУ 42-2589-66
Колбы конические на 250-500, 100 мл, ГОСТ 10394-72
Колбы грушевидные на 50 мл, ГОСТ 10394-72
Воронки химические диаметром 6см, ГОСТ 8613-75
Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74
Пипетки на 0,1 и 1 мл, ГОСТ 20292-74
Фильтры бумажные обеззоленные синяя лента ТУ 6-09-1678-77
Камера хроматографическая ГОСТ 10565-75
Пульверизаторы стеклянные ГОСТ 19391-74
Стеклянные пластинки 9х12
Пластинки "Силуфол" (Chemapol, ЧССР)
Хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР)-марки "Цвет", "Газохром" и др.
Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренний диаметр 3 мм
Поглотитель Зайцева ТУ-25-111089-75

2.5 Условия отбора проб воздуха.

Воздух, содержащий афос в виде паров и аэрозоля, аспирируют со скоростью не более 0,5 л/мин через бумажный фильтр "синяя лента," помещенный в фильтродержатель и последовательно соединенный аллонж с пенополиуретановой крошкой. Для определения I/2 ОБУВ достаточно отобрать 10 л воздуха.

Длительность хранения проб - одни сутки.

2.5.1 Подготовка и условия анализа.

Бумажные фильтры, содержащие аэрозоль, из фильтродержателя переносят в коническую колбу и заливают 40 мл ацетона. Встряхивают колбу I час. Экстракцию повторяют трижды, экстракты переносят в колбу для отгонки растворителей. Пенополиуретановую крошку из аллонжа переносят в коническую колбу, заливают 20 мл смеси гексан:ацетон (3:1). Время экстракции не более 5 мин.. Экстракцию повторяют дважды. Экстракт переносят в колбу для отгонки растворителя через слой сернокислого натрия безводного. Экстракты объединяют, отгоняют растворитель под вакуумом до объема 0,1-0,2 мл, досуха испаряют на воздухе. Сухой остаток растворяют в I мл ацетона и аликвотную часть (5 мкл) вводят в хроматограф.

2.6 Определение методом газожидкостной хроматографии.

Ввод проб в хроматограф через самоуплотняющуюся мембрану.

Объем вводимой пробы - 5 мкл.

Шкала электрометра - $20 \cdot 10^{-12}$ а

Условия анализа приведены в таблице I.

Таблица I.

Условия анализа методом газожидкостной хроматографии.

Хроматографические параметры:	Неподвижная фаза	
	SE-30	OV-17
Количество жидкой фазы, %	5	3
Температура колонки, °С	140	140
Температура испарителя, °С	200	200
Температура детектора, °С	230	230
Скорость газа-носителя, мл/мин	70	70
Скорость диаграммы, мм/час	360	360
Время удерживания, мин	1,1	2,7
Линейный диапазон детектирования, нг	0,1-20	0,5-25

Определение методом тонкослойной хроматографии.

Экстракт после определения методом ГЖХ доупаривают до 0,2-0,3 мл и 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. Колбочку с экстрактом 2-3 раза смывают небольшими порциями эфира, который также наносят в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см от пробы наносят стандартные растворы, содержащие 3, 5 или 10 мкг действующего вещества препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, в которую налита смесь растворителей гексан: ацетон в соотношении 2:1. Время насыщения камеры 15-20 минут. Край пластинки не должен быть погружен в раствор не более, чем на 0,5 см. После поднятия фронта подвижного растворителя на 10 см пластинку вынимают и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения подвижного растворителя. Затем пластинку обрабатывают одним из проявляющих реактивов.

1) Раствором азотнокислого серебра в ацетоне и помещают под источник УФ-света на 5 минут до появления пятен серо-черного цвета. Нижний предел обнаружения 0,5 мкг в пробе.

2) 0,5%-ным раствором бриллиантовой зелени и помещают пластинку в сушильный шкаф на 10 минут при температуре 30°С, затем в пары брома на 1 минуту. Препарат проявляется в виде сине-зеленых пятен на светло желтом фоне. **Окраска устойчива в течение 5мин.** Нижний предел обнаружения 3 мкг в пробе.

Таблица 2.

Величины R_f в системе гексан:ацетон (2:1)

Пластинки	R_f
Силуфол	0,50 ± 0,05
Силикагель	0,41 ± 0,05

2.8 Обработка результатов анализа.

2.8.1 Метод газожидкостной хроматографии.

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки. Для этого перед и после анализа проб вводят в хроматограф по 5 мкл стандартного раствора препарата А2, имеющего

высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из 5 определений. Если при введении в хроматограф аликвотной части (5 мкл) конечного экстракта получают слишком большие пики или происходит "зашкаливание", что свидетельствует о наличии большого количества анализируемого вещества, готовят более разбавленные растворы, добавляя в конечный раствор пипеткой дополнительное замеренное количество гексана.

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

$$X = \frac{q \cdot h_2 \cdot V_2}{h_1 \cdot V_1 \cdot V_{20}}, \quad \text{где}$$

q – количество препарата в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг

h_1 – высота пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, мм

h_2 – высота пика препарата в анализируемом растворе, введенного в хроматограф, мм

V_1 – объем раствора пробы, введенный в хроматограф, мл

V_2 – объем раствора пробы, мл

V_{20} – объем пробы воздуха, приведенный к стандартным условиям по формуле:

$$V_{20} = \frac{V \cdot 293 \cdot P}{(273 + t^\circ) \cdot 101{,}3}, \quad \text{где}$$

V – объем отобранного воздуха при t °С, в месте отбора проб, мл

P – атмосферное давление, кПа

t °С – температура воздуха в месте отбора проб.

2.6.2 Метод тонкослойной хроматографии.

Количественное определение проводят путем сравнения интенсивности окраски и измерения площади пятна пробы и того стандарта, площадь которого наиболее близка по величине к площади пятна пробы.

Количество препарата в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{\lambda \cdot B}{C \cdot V_{20}}, \quad \text{где}$$

X – количество препарата, мг/м^3

λ – количество препарата, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг

B – общий объем пробы, мл
C – объем пробы, взятый для хроматографирования, мл
– объем исследуемого воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле, данной в 2.6.I.

3. Техника безопасности.

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

4. Методика разработана З.А.Лейка, Д.Б.Гиренко (ВНИИГИНТОКС, Киев).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

I. Временные методические указания указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДД, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии. I

2. Методические указания по определению ХОП и симтриазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГЖХ. I2

3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и блоках методом ТСХ. 23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЖХ и ТСХ. 29

2. Временные методические указания по определению бомстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 36

3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита- аминометилфосфоновой кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале. 46

4. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ. 54

5. Временные методические указания по определению каунтора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ. 6I

6. Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ. 67

7. Временные методические указания по определению офунака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водоемов. 76

8. Временные методические указания по определению протиофоса в растительном материале, почве и воде методами ГЖХ и ТСХ. 82

9. Временные методические указания по определению селекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 91

10. Временные методические указания по определению хлорофоса энзимно-хроматографическим методом в листьях белладонны и траве мяты перечной. 98

11. Методические указания по определению в зерне и продуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззараживания зерна и зернохранилищ, хроматографическими методами. 105

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению остаточных количеств акрекса, диносеба, каратана, ДНОКа в воде, почве и растительном материале хроматографическими методами. 119

2. Временные методические указания по определению байгона методом ГЖХ в молоке. 138

3. Временные методические указания по определению барнона в воде, почве, растениях методом ГЖХ. 148

4. Методические указания по определению кронетона в воде,почве,корнеклубнеплодах и растительном материале ТСХ. 154

5. Временные методические указания по определению ридомила методом хроматографии в воде,почве,растительном материале. 160

6. Временные методические указания по определению ровраля методом ТСХ в воде,почве,томатах,картофеле,винограде,виноградном соке и вине. 168

7. Временные методические указания ронилана в растительной продукции,почве и воде ТСХ и ГЖХ. 175

8. Временные методические указания по определению эвисекта в растительной продукции,почве и в воде ТСХ. 182

9. Временные методические указания по определению этиримола в растительной продукции,почве и воде ТСХ. 188

ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Временные методические указания по определению гранилбутирата методом ГЖХ и ТСХ в почве,воде,корнеплодах и листьях сахарной свеклы. 195

2. Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и цитрусовых методом газовой хроматографии. 206

3. Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГЖХ. 211

4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

5. Временные методические указания по определению омайта методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях. 224

6. Методические указания по определению хлората магния в почве, воде, растениях (подсолнечнике, луке) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами. 230

7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов ювенильного гормона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ. 247

Дополнения 258

М- 71958 от 20.I.83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ

gost.e-ecolog.ru