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

Часть 17-я

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

Москва — 1988

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

Часть 17-я

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

Москва - 1988г.

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Агропрома 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 Госагропрома СССР

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного
Государственного врача СССР
_____ А.И.Заиченко
"01" июля 1986 г.
№ 4122-86

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

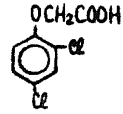
ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ 2,4-Д В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Характеристика анализируемого пестицида

Название по номенклатуре СЭВ, ИСО, ГС: 2,4-Д

Химическое название д.в.: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_8H_6O_3Cl_2$

Молекулярная масса: 221,04

Синонимы: гедонал, аквакилин

Физические и химические свойства: кристаллическое вещество белого цвета, т.плавления 141°С. Трудно растворима в воде, хорошо в диэтиловом эфире, спиртах, ацетоне, бензоле и других органических растворителях.

Оральная токсичность $ЛД_{50}$ = 375÷1000 мг/кг (для крыс)

ПДК в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м^3

Применяется в качестве гербицида в посевах зерновых культур.

Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

I. Характеристика метода

I. Метод основан на газохроматографическом определении 2,4-Д в виде метилового эфира с использованием детектора по захвату электронов на неподвижной фазе SE-30 или OV - I7 после выделения из воздушных проб адсорбцией на аэрозольный фильтр.

2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций от 0,000I до 2,0 мг/м^3.

Предел обнаружения, мкг, 0,000I

Предел обнаружения, мг/м^3, 0,000I

Среднее значение определения стандартных количеств в пробе ($\bar{c}$), %, 89,5.

Число параллельных определений, n, 8

Стандартное отклонение, S , %, 8,5

Относительное стандартное отклонение, ΔS , 0,09

Доверительный интервал среднего при P = 0,95 и n = I составляет, %, 89,5 $\pm$ 7,I

Среднее значение определения стандартных количеств и доверительный интервал среднего рассчитывался для концентраций 0,000I; 0,0I; 2,0 мг/м^3.

3. Избирательность метода

Определению не мешают пестициды группы феноксиалканкарбоновых кислот (2,4-ДП, 2,4,5-Т, 2М-4Х и др.), ХОП, симм.триазины и др.

П. Реактивы, растворы, материалы

2,4-Д кислота, 98,5%-ная

Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78

Толуол, чда, ТУ 5789-78

Бензол, чда, ГОСТ 5955-75

Насадка для хроматографической колонки: хроматон N-AW-DMCS фр.0,20-0,25 мм с 5% метилсиликона SE-30 или OV -I7.

Азот особой чистоты газообразный, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором.

Метиламин, 25%-ный водный раствор, ч, ТУ 6-09-2088-77

Кислота соляная, хч", ГОСТ 3II8-77

Эфир диэтиловый, ГОСТ 6262-79

Кислота серная, ч, ГОСТ 4204-77

Мочевина, ч, ТУ 6691-77

Калия гидроксид, осч, ГОСТ 6-0I-30I-74

Натрий азотистокислый, хч, ГОСТ 4197-74
Нитрозометилмочевина (получение см. приложение I)
Диазометан (получение см. приложение 2)
Фильтр аэрозольный АФА-ХА-20 или АФА-ВП-20

III. Приборы и посуда

Хроматограф с детектором по захвату электронов типа "Цвет" "Газохром" и др.

Колонка хроматографическая стеклянная размером 130 х 0,35 см
Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106
Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917-74
Аспирационное устройство, ТУ 64-1-862-77
Фильтродержатель
Колбы грушевидные для отгонки растворителя, ГОСТ 10394-72
Колбы мерные, цилиндры, мензурки, ГОСТ 1770-74
Пипетки различной емкости, ГОСТ 20292-74
Стаканы химические емкостью 50 мл, ТУ 25-11-944-74

Подготовка к определению.

Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор 2,4-Д № 1 с концентрацией 1000 мкг/мл готовят растворением 0,0500 г в 50 мл толуола. Раствор устойчив в течение недели.

Стандартный раствор 2,4-Д № 2 с концентрацией 1 мкг/мл готовят разбавлением 0,1 мл стандартного раствора № 1 до 100 мл толуолом. Раствор устойчив в течение недели.

Стандартный раствор метилового эфира 2,4-Д с концентрацией 0,1 мкг/мл (по 2,4-Д) готовят метилированием 1 мл стандартного раствора 2,4-Д № 2 диазометаном (эфирный раствор диазометана приливают по каплям до появления желтой окраски), испарением растворителя досуха и растворением остатка в 10 мл гексана. Раствор устойчив в течение недели.

Подготовка хроматографической колонки.

Хроматографическую колонку заполняют насадкой, состоящей из хроматона с нанесенной на него в количестве 5% неподвижной фазой SE-30, устанавливают в термостат хроматографа и стабилизируют в токе газа-носителя при температурах 200°С - 8+10 ч и 180°С - 2+3 ч.

IУ.Условия отбора проб воздуха:

Воздух со скоростью 8-I0 л/мин аспирируют через аэрозольный фильтр. Для анализа на уровне 0,I мкг/м^3 отбирают 250 л воздуха. Пробы можно хранить в течение трех суток.

У.Условия анализа

Аэрозольный фильтр извлекают из фильтродержателя, помещают в химический стакан и экстрагируют бензолом четырежды порциями по I5 мл по 3-4 мин. Экстракты сливают в отгонную колбу. Бензол отгоняют досуха (ротационный испаритель, ток воздуха). В сухой остаток приливают эфирный раствор диазометана до появления желтой окраски, испаряют растворитель в токе воздуха. Сухой остаток растворяют в I мл гексана.

Условия хроматографирования

Условия хроматографирования	SE - 30	OV - I7
Рабочая шкала электрометра	I0 x I0^{-I0}a	I0 x I0^{-I0}a
скорость протяжки картограммы	200 мм/ч	200 мм/ч
длина колонки	I,5 м	2 м
внутренний диаметр колонки	3,5 мм	3,5 мм
сорбент	Хроматон N- AW -ДМCS	
температура термостата колонок	I80°C	200°C
испарителя	225°C	220°C
детектора	230°C	220°C
расход газа через колонку	40 мл/мин	50 мл/мин
через детектор	I40 мл/мин	I50 мл/мин
линейность детектирования	0,000I-0,0I мкГ	0,000I-0,0I мкГ
абсолютное время удерживания метилового эфира 2,4-Д	2,I7 мин	6,8 мин
объем раствора, вводимый в испаритель	I-4 мкл	I-4 мкл

Хроматографирование пробы проводят трижды, измеряют высоты пиков метилового эфира 2,4-Д, вычисляют среднее значение высоты. В этих же условиях хроматографируют I-4 мкл стандартного раствора метилового эфира 2,4-Д. Хроматографирование также проводят трижды, вычисляют среднее значение высоты пика.

Обработка результатов анализа

Содержание 2,4-Д в воздухе (X) в мг/м^3 вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot H_{пр} \cdot V_0}{H_{ст} \cdot V_1 \cdot V_{20}},$$

где: G – количество 2,4-Д в хроматографируемом объеме стандартного раствора метилового эфира 2,4-Д, мкг;

$H_{пр}$, $H_{ст}$ – средняя высота пика на хроматограмме растворов исследуемого и стандартного соответственно, мм;

V_1 – объем исследуемого раствора, вводимый в хроматограф, мл;

V_0 – общий объем исследуемого раствора, мл;

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

VI. Требования безопасности

Соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях, а также правила устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях (отделениях, отделах) санитарно-эпидемиологических учреждений системы МЗ СССР № 2455-81 от 20.10.81.

VII. Разработчики

Пиленкова И.И., Фатьянова А.Д.

Всесоюзный научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений ВНИТИГ, г.Уфа.

Приложение I

Получение нитрозометилмочевины

Для получения нитрозометилмочевины во взвешенную литровую круглодонную колбу помещают 200 г 24%-ного водного раствора метиламина (метиламин используется либо в виде водного раствора, либо в виде хлоргидрата) и добавляют при охлаждении 155 мл концентрированной соляной кислоты до кислой реакции (индикатор метилрот). Затем приливают такое количество воды, чтобы вес содержимого колбы достиг 500 г и прибавляют 300 г мочевины. Затем содержимое колбы осторожно кипятят с обратным холодильником 2 часа 45 мин и энергично- 15 минут. Раствор в колбе охлаждают до комнатной температуры, растворяют в нем 110 г 95%-ного азотистокислого натрия и охлаждают до 0°С. В 2-х литровом стакане готовят смесь 600 г льда и 100 г концентрированной серной кислоты, охлаждая содержимое стакана смесью льда и соли. В этот стакан при перемешивании приливают содержимое круглодонной колбы (холодный раствор метилмочевины и нитрита натрия) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0°С. Получение нитрозометилмочевины происходит по следующим реакциям:

$$CH_3NH_2 \cdot HCl + H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 \rightarrow CH_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + NH_4Cl$$

$$CH_3NHCONH_2 + HNO_2 \rightarrow CH_3N(NO)CONH_2 + H_2O$$

Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде мелких кристаллов, которые немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера и хорошо отсасывают под вакуумом. Затем кристаллы на фильтре размешивают до образования пасты с 50 мл холодной дистиллированной воды, отсасывают и сушат в вакуумэксикаторе. Выход нитрозометилмочевины 66-72% (105-115) от теоретического. Полученную таким образом нитрозометилмочевину можно хранить в холодильнике длительное время. При температуре выше 20°С ее не следует хранить более 1 часа. При температуре 30°С нитрозометилмочевина может разложиться без взрыва, но с выделением газообразных продуктов.

Приложение 2

Получение диазометана

Схема реакции:

$$CH_3N(NO)CONH_2 + KOH \rightarrow CH_2N_2 + KCNO + 2H_2O$$

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 3 мл 50%-ного водного раствора едкого кали и 10 мл диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 5°С, после чего при взбалтывании прибавляют 1 г нитрозометилмочевины.

Колбу присоединяют к холодильнику, нижний конец которого снабжен алонжем с отводом, проходящим через резиновую пробку и погруженным в слой эфира на дне приемника; приемник охлаждают смесью льда и соли.

Реакционную колбу погружают в водяную баню, нагретую до 50°С. Эфир в колбе доводят до кипения. Время от времени содержимое колбы перемешивают.

Отгонку прекращают, как только дистиллат станет бесцветным. Ни в коем случае не следует отгонять весь эфир.

Метилирование проб диазометаном проводят следующим образом: к сухому остатку пробы приливают небольшими порциями эфирный раствор диазометана до прекращения обесцвечивания, затем взбалтывают и выпаривают на воздухе досуха.

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

Фосфорорганические пестициды

I. Временные методические указания по определению актеллика и базудина в чае с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии
22 мая 1985 г. №3888-85 3

2. Временные методические указания по определению актеллика в биологическом материале хроматографическими методами (дополнение к №2085-79)
2I ноября 1985 г. №4038-85 II

3. Методические указания по определению дифоса (абата) в продуктах растениеводства методом тонкослойной хроматографии (дополнение к №1350-75 от 22.09.75 г.)
22 мая 1985 г. №3886-85 I9

4. Методические указания по определению примицида в растительном материале и в почве с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии
2I ноября 1985 г. №4028-85 24

5. Методические указания по определению сульфидофоса в мясе, молоке и кормах методом тонкослойной хроматографии
3 января 1985 г. №3198-85 33

6. Методические указания по определению остаточных количеств хлорофоса в картофеле хроматоэнзимным методом (дополнение к №3185-85 от 03.01.85 г.)
22.05.85 г. №3895-85 39

стр.

Хлорорганические пестициды

7. Временные методические указания по определению блазера в воде, почве, сое и зеленых листьях методом хроматографии в тонком слое
27 ноября 1984 г. №3156-84 43

8. Временные методические указания по определению дилора в меде методом тонкослойной хроматографии
22 мая 1985 г. №3884-85 51

9. Временные методические указания по хроматографическому определению ДД в воде
22 мая 1985 г. №3876-85 57

10. Временные методические указания по определению иодауна в воде и почве газожидкостной хроматографией
21 ноября 1985 г. №4030-85 60

11. Методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в воде хроматографическими методами
21 ноября 1985 г. №4035-85 64

12. Временные методические указания по определению триаллата методом газожидкостной хроматографии в воде, почве и зерне пшеницы
21 ноября 1985 г. №4032-85 73

13. Временные методические указания по определению методами ГЖХ и ТСХ аналога ювенильного гормона п-хлорфенилового эфира гераниола в зерне пшеницы, почве, воде и зеленых листьях
12 апреля 1985 г. №3254-85 81

стр.

I4. Временные методическиему указания по определению остаточных количеств фозилада в свекле методом газожидкостной хроматографии

22 мая I985 г. №3875-85 88

I5. Временные методические указания по определению регулятора роста растений ЭБФ-5 в воде, растительном материале методом ТСХ

2I ноября I985 г. №403I-85 93

I6. Методические указания по определению остаточных количеств хлорорганических пестицидов и продуктов их разложения (α-изомера ГХЦГ, γ-изомера ГХЦГ, гептахлора, альдрина, кельтана, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в воде хроматографическими методами при совместном присутствии I июля I986 г. №4I20-86 99

Азотсодержащие пестициды

I7. Временные методические указания по определению ацетала в воде, почве, картофеле, зерне и зеленой массе кукурузы и сои методами ГЖХ и ТСХ

2I ноября I985 г. №4029-85 II3

I8. Методические указания по определению дифенамида в воде в воде методом тонкослойной хроматографии

2I ноября I985 г. №4033-85 I23

I9. Методические указания по определению карахола и его метаболита бензоилпропкислоты в почве методом газожидкостной хроматографии

3I июля I984 г. №3072-84 I27

стр.

20. Временные методические указания по определению лентаграна в растительной продукции, почве и воде ТСХ
12.04.85 г. №3253-85 136

21. Методические указания по определению монурона и диурона в чае методом газожидкостной хроматографии 3 января 1985 г. №3187-85 142

22. Временные методические указания по определению набу в воде, почве, капусте, сое и зеленых листьях методом хроматографии в тонком слое 22 мая 1985 г. №3880-85 148

23. Временные методические указания по определению раундапа в воде методом ТСХ (дополнение к №2434-81)
21 ноября 1985 г. №4034-85 156

24. Временные методические указания по определению соналена в воде, почве и зеленой массе сои хроматографическими методами
3 января 1985 г. №3200-85 162

25. Временные методические указания по определению соналена в маслах подсолнечника, репса и клещевины ТСХ 22 мая 1985 г. №3894-85 167

26. Временные методические указания по определению стомпа методом ТСХ в табаке
12 апреля 1985 г. №3252-85 171

27. Методические указания по определению тилта в растениях, почве, воде методом газожидкост-

ной хроматографии
3 января 1985 г. № 3190-85 179

28. Методические указания по определению триадимефона (байлетона) методом ТСХ в воде
22 мая 1985 г. № 3892-85 184

29. Методические указания по определению фенмедифама и десмедифама в воде природных водоемов ТСХ
21 ноября 1985 г. № 4036-85 189

Прочие пестициды

30. Временные методические указания по определению остаточных количеств арилона по бензолсульфонамиду в зернах хлопка, почве и воде тонкослойной хроматографией
21 ноября 1985г. № 4037-85 196

31. Методические указания по определению гидразида малеиновой кислоты в табаке колориметрическим методом
12 апреля 1985г. №3251-85 204

32. Методические указания по определению диметилсульфоксида и его метаболита диметилсульфона методом газожидкостной хроматографии в сахарной свекле, картофеле и зеленой массе
28 мая 1986 г. № 4119-86 211

33. Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата 320-К в зерне и воде тонкослойной хроматографией
22 мая 1985 г. № 3890-85 217

34. Временные методические указания по определению ДРХ-4189 (ГЛИН) в воде, почве, растительном материале методом газожидкостной хроматографии
22 мая 1985г. № 3885-85 225

стр.

Методические указания по определению пестицидов в воздухе

35. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетала и его продукта II-хлорметил-2-метил-6-этилхлорацетанилида в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4027-85 230

36. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций препаративной формы АМГ-80А-84 в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4025-85 235

37. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций смеси геранилгексаноата и геранилоктаноата в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4024-85 239

38. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентрации геранилизовалерата в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4026-85 243

39. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций 2,4-Д в воздухе рабочей зоны I июля 1986 г. №4122-86 247

40. Временные методические указания по определению дактала в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом 22 мая 1985 г. №3882-85 254

41. Методические указания по хроматографическому измерению концентрации диметилсульфата в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4021-85 260

стр.

42. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций дозанекса, 3-хлор-4-метоксианилида, 3-хлор-4-метоксинитробензола в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4017-85 266

43. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций ивина в воздухе рабочей зоны
I июля 1986 г. №4127-86 275

44. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ленацила в воздухе рабочей зоны
I июля 1986 г. №4125-86 279

45. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций линурона в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4020-85 284

46. Временные методические указания по хроматографическому и газохроматографическому измерению концентраций лонтрела в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4016-85 288

47. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций метоксихлора, анизола и хлорала в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4022-85 298

48. Временные методические указания по фотометрическому и хроматографическому измерению концентраций инкала в воздухе рабочей зоны
22 мая 1985 г. №3881-85 307

стр.

49. Временные методические указания по измерению концентрации в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами
22 мая 1985 г. №3887-85 315

50. Методические указания по газохроматографическому измерению концентрации пентахлорнитробензола в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4041-85 322

51. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентрации ресина в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4126-86 327

52. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентрации ромунида в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4018-85 331

53. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций триадимефона (байлетона) в воздухе рабочей зоны
22 мая 1985 г. №3893-85 335

54. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций хостаквика в воздухе рабочей зоны 1 июля 1986 г. №4124-86 340

55. Методические указания по хроматографическому измерению концентрации фозалона и полупродуктов его производства бензоксазолона и 3-оксиметил-6-хлорбензоксазолона в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4019-85 345

Стр.

56. Временные методические указания по фотометрическому измерению концентрации препарата **ЭБФ-5** в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. № 4023-85 350

57. Методические указания по определению **лепидоцида** на обработанных им растениях иммунофлюоресцентным методом
22 мая 1985 г. № 3891—85 355

Л-39603 от 12.02.88. Зак. 1327. Тир. 2000 экз. Объем 23 п. л.
[illegible]×84/16 Ротапринт

gost.e-ecolog.ru

Москва. Типография ВАСХНИЛ