

**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

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 ИГиЛТМ им.Маршановского Е.И. и Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного
Государственного врача СССР

А.И.Зайченко

" 01 " _____ июля 1986 г.

№ 4122-86

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

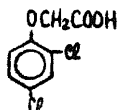
Характеристика анализируемого пестицида

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

Химическое название л.в.: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кисло-

та.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_8H_6O_3Cl_2$

Молекулярная масса: 221,04

Синонимы: гедонал, акваклин

Физические и химические свойства: кристаллическое вещество белого цвета, т.плавления $141^{\circ}C$. Трудно растворима в воде, хорошо - в диэтиловом эфире, спиртах, ацетоне, бензоле и других органических растворителях.

Оральная токсичность $LD_{50} = 375 \pm 1000$ мг/кг (для крыс)

ПДК в воздухе рабочей зоны $1,0$ мг/м³

Применяется в качестве гербицида в посевах зерновых культур.

Агрегатное состояние в воздухе - аэрозоль.

I. Характеристике 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-17 после выделения из воздушных проб адсорбцией на аэрозольный фильтр.

2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций от 0,0001 до 2,0 мг/м³.

Предел обнаружения, мкг, 0,0001

Предел обнаружения, мг/м³, 0,0001

Среднее значение определения стандартных количеств в пробе (б), %, 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 $p \ll I$ составляет, %, $89,5 \pm 7,1$

Среднее значение определения стандартных количеств и доверительный интервал среднего рассчитывался для концентраций 0,0001; 0,01; 2,0 мг/м³.

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.

II. 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-2MCS³ фр. 0,20-0,25 мм с 5% метилсиликона SE-30 или OV-17.

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

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

Кислота соляная, хч³, ГОСТ 3118-77

Эфир диэтиловый, ГОСТ 6262-79

Кислота серная, ч, ГОСТ 4204-77

Мочевина, ч, ТУ 6691-77

Калия гидроксид, осч, ГОСТ 6-01-301-74

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

Ш. Приборы и посуда

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

Колонка хроматографическая стеклянная размером 130 x 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
Фильтрдержатель
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 при-
ливают по каплям до появления желтой окраски), испарением раство-
рителя 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°C - 8+10 ч и 180°C - 2+3 ч.

IV. Условия отбора проб воздуха:

Воздух со скоростью 8-10 л/мин аспирируют через аэрозольный фильтр. Для анализа на уровне 0,1 мкг/м³ отбирают 250 л воздуха. Пробы можно хранить в течение трех суток.

V. Условия анализа

Аэрозольный фильтр извлекают из фильтродержателя, помещают в химический стакан и экстрагируют бензолом четырежды порциями по 15 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 1 мл гексана.

Условия хроматографирования

Условия хроматографирования	SE - 30	OV - 17
Рабочая шкала электрометра	10×10^{-10} а	10×10^{-10} а
скорость протяжки картограммы	200 мм/ч	200 мм/ч
длина колонки	1,5 м	2 м
внутренний диаметр колонки	3,5 мм	3,5 мм
сорбент	Хроматон N - AW - ДМС	
температура термостата колонок	180°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	140 мл/мин	150 мл/мин
линейность детектирования	0,0001-0,01 мкг	0,0001-0,01 мкг
абсолютное время удерживания метилового эфира 2,4-Д	2,17 мин	6,8 мин
объем раствора, вводимый в испаритель	1-4 мкл	1-4 мкл

Хроматографирование пробы проводят трижды, измеряют высоты пиков метилового эфира 2,4-Д, вычисляют среднее значение высоты. В этих же условиях хроматографируют 1-4 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/м³ вычисляют по формуле:

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

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;

V₁ - объем исследуемого раствора, вводимый в хроматограф, мл;

V₀ - общий объем исследуемого раствора, мл;

V₂₀ - 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

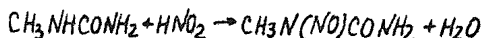
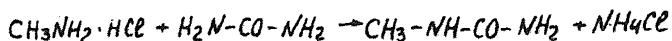
Пиленкова И.И., Фатянова А.Д.

Всесоюзный научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений ВНИИГ, 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°C. 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°C. Получение нитрозометилмочевины происходит по следующим реакциям:

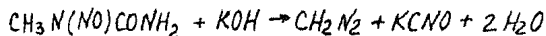


Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде мелких кристаллов, которые немедленно отфильтровывают на воронке Бюхнера и хорошо отсасывают под вакуумом. Затем кристаллы на фильтре размешивают до образования пасты с 50 мл холодной дистиллированной воды, отсасывают и сушат в вакуумэкситаторе. Выход нитрозометилмочевины 66–72% (I05–I15) от теоретического. Полученную таким образом нитрозометилмочевину можно хранить в холодильнике длительное время. При температуре выше 20°C ее не следует хранить более I часа. При температуре 30°C нитрозометилмочевина может разложиться без взрыва, но с выделением газообразных продуктов.

Приложение 2

Получение диазометана

Схема реакции:



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

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°C. 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 <u>актеллика</u> и <u>базудина</u> 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) | 21 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 примипида в растительном материале и в почве с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии | 21 ноября 1985 г. №4028-85 | 24 |
| 5. | Методические указания по определению сульфидифоса в мясе, молоке и кормах методом тонкослойной хроматографии | 3 января 1985 г. №3198-85 | 33 |
| 6. | Методические указания по определению остаточных количеств <u>хлорофоса</u> 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. №3684-85 51
9. Временные методические указания по хроматографическому определению ДЦ в воде
22 мая 1985 г. №3876-85 57
10. Временные методические указания по определению модауна 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 ГЖ 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.

14. Временные методические указания по определению остаточных количеств фюзиллада в свекле методом газожидкостной хроматографии
22 мая 1985 г. №3875-85 88
15. Временные методические указания по определению регулятора роста растений ЭБЭ-5 в воде, растительном материале методом ТСХ
21 ноября 1985 г. №4031-85 93
16. Методические указания по определению остаточных количеств хлорорганических пестицидов и продуктов их разложения (α-изомера ГХЦП, γ-изомера ГХЦП, гептахлора, альдрина, кельтана, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в воде хроматографическими методами при совместном присутствии I июля 1986 г. №4120-86 99
- Азотсодержащие пестициды
17. Временные методические указания по определению ацетала в воде, почве, картофеле, зерне и зеленой массе кукурузы и сои методами ГХ и ТСХ
21 ноября 1985 г. №4029-85 II3
18. Методические указания по определению дифенамида в воде в воде методом тонкослойной хроматографии
21 ноября 1985 г. №4033-85 I23
19. Методические указания по определению карахола и его метаболита бензоилпропкислоты в почве методом газожидкостной хроматографии
31 июля 1984 г. №3072-84 I27

стр.

20. Временные методические указания по определению лентаграма в растительной продукции, почве и воде ТСХ
12.04.85 г. №3253-85 I36
21. Методические указания по определению монуро-на и диурона в чае методом газожидкостной хроматографии 3 января 1985 г. №3187-85 I42
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 I48
23. Временные методические указания по определению раундапа в воде методом ТСХ (дополнение к №2434-81)
21 ноября 1985 г. №4034-85 I56
24. Временные методические указания по определению соналена в воде, почве и зеленой массе сои хроматографическими методами
3 января 1985 г. №3200-85 I62
25. Временные методические указания по определению соналена в маслах подсолнечника, репса и клещевины ГЖХ 22 мая 1985 г. №3894-85 I67
26. Временные методические указания по определению стомпа методом ГЖХ в табаке
12 апреля 1985 г. №3252-85 I71
27. Методические указания по определению тилга в растениях, почве, воде методом газожидкост-

- ной хроматографии
3 января 1985 г. № 3190-85 179
28. Методические указания по определению триадимифона (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. № 4057-85 196
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

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 АКГ-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 геранилизовалерлата 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
1 июля 1986 г. №4122-86 247
40. Временные методические указания по определению дактама 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
1 июля 1986 г. №4127-86 275
44. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ленапила в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4125-86 279
45. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций динурона в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4020-85 284
46. Временные методические указания по хроматографическому и газохроматографическому измерению концентраций донтрежа 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 микала 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 ромулида 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 бензоксазолон и 3-оксиметил-6-хлорбензоксазолон в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4019-85 345

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