

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИ-
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШ-
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

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

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 био-препаратов 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 ИМПТИ им. Маршановского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

" УТВЕРЖДАЮ "

Заместитель Главного Государствен-
ного санитарного врача СССР

А.И. ЗАЙЧЕНКО

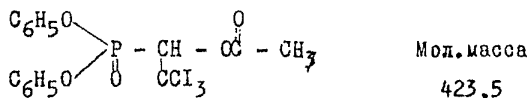
" 22 " октября 1981 г.

№ 2460 - 81

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ АФОСА
В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКО-
СТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

1. Краткая характеристика препарата.

Афос - фосфорорганический фунгицид отечественного произ-
водства. Действующее вещество пестицида - О,О-дифенил-1-ацеток-
си-2,2,2-трихлорэтилфосфонат.



Хорошо растворим в органических растворителях, в воде практи-
чески нерастворим. ОБУВ (расчетный) для афоса - 1,7 мг/м³. В
воздухе рабочей зоны может находиться в виде аэрозоля и паров.

2. Основные положения.

2.1. Принцип метода.

Газожидкостная хроматография.

Определение основано на газожидкостной хроматографии с де-
тектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР). Избиратель-
ность 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/м³

ТСХ - 0,05-0,2 мг/м³

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

n-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78

Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6262-79

Натрий селенистый безводный, ч., ГОСТ 4166-76

Силикагель ЛС 5/40 + 13% гипса (Светлол, СССР)

Кальций селенистый, ч.д.а., ГОСТ 3210-77

Носитель-хроматон Л-А V (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 5 мкг/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:

14 г 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 6 см, ГОСТ 8613-75

Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74

Шпатели на 0,1 и 1 мл, ГОСТ 20292-74

Фильтры бумажные обеззоленные синия лента ТУ 6-09-1678-77

Камера хроматографическая ГОСТ 10555-75

Пульверизаторы стеклянные ГОСТ 19391-74

Стеклянные пластинки 9x12

Пластинки "Силуфол" (Снегирев, СССР)

Хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДКР) - марка "Цвет", "Газохром" и др.

Колонка стеклянная, длиной 1 м, внутренний диаметр 3 мм

Почтовый ящик Запорова ТУ-25-111069-75

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 1/2 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 1 час. Экстракции 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.. Экстракции 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 1 мл ацетона и алиquotную 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 - 20-10⁻¹² а

Условия анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Условия анализа методом газожидкостной хроматографии.

Хроматографические параметры:	Неподвижная фаза	
	SВ-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, см/час	760	360
Время удерживания, мин	1,1	2,7
Динамический диапазон детектирования, нг	0,1-20	0,5-25

Определение методом тонкослойной хроматографии.

Экстракт после определения методом ГХХ 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°C, затем в пары брома на 1 минуту. Препарат проявляется в виде сине-зеленых пятен на светло-желтом фоне. Окраска устойчива в течение 5 мин.

Нижний предел обнаружения 3 мкг в пробе.

Таблица 2.

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

Пластинки	R_f
Видуфол	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, измеряют

высоту пиков и вычисляют среднее арифметическое из 5 определений. Если при введении в хроматограф алиquotной 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 измеренное количество гексана.

Концентрацию препарата в мг/л^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, введенном 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 $t^{\circ}\text{C}$, в месте отбора проб, мл

P - атмосферное давление, кПа

$t^{\circ}\text{C}$ - температура воздуха в месте отбора проб.

2.6.2 Метод тонкослойной хроматографии.

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

Количество препарата в пробе рассчитывают по формуле:

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

λ - количество препарата, мг/л^3

B - количество препарата, найденное в анализируемом объеме раствора, мкг

- В – общий объем пробы, мл
С – объем пробы, взятый для хроматографирования, мл
– объем исследуемого воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям по формуле, данной в 2.6.1.

3. Техника безопасности.

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

4. Методика разработана Э.А.Лейка, Д.Б.Гиренко (ВНИИГНГОКС, Кислв).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

	Стр.
1. Временные методические 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 ГЛХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблочках методом ТСХ.	23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению азота в воздухе рабочей зоны методами ГЛХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению ботвы в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЛХ.	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.	61

6. Методические указания по определению метилмеркапто-
фоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хме-
ля ГЖХ и ТСХ. 67
7. Временные методические указания по определению офу-
нака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водое-
мов. 76
8. Временные методические указания по определению протио-
фоса в растительном материале, почве и воде методами
ГЖХ и ТСХ. 82
9. Временные методические указания по определению се-
лекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ
и ГЖХ. 91
10. Временные методические указания по определению хлоро-
фоса энзимно-хроматографическим методом в листьях
белладонны и траве мяты перечной. 98
11. Методические указания по определению в зерне и про-
дуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззаражи-
вания зерна и зернохранилищ, хроматографическими мето-
дами. 105

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению остаточных коли-
честв 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 роваля методом ТСХ в воде, почве, поматах, картофеле, винограде, виноградном соке и вине. 168
7. Временные методические указания ронилана в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЭХ. 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

1. Временные методические указания по определению геранилбутирата методом ГЭХ 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 ГЭХ. 211
4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Временные методические указания по определению омаита 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 |

Л- 71958 от 20. I. 83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873

Типография ВАСХНИЛ