

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 XIV-я

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.

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ :

Л.Г. Александрова, Д.В. Гиренко, А.А. Калинина (секретарь),
М.А. Клисенко (председатель), Г.И. Короткова, Г.А. Хохоль-
кова (зам. председателя), В.Е. Кривенчук.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

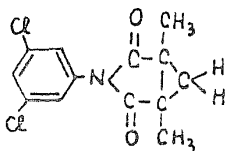
А.И.ЗАИЧЕНКО

" 12 " мая 1983 г.

№ 2784-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по хроматографическому измерению концентрации сумилекса
в воздухе рабочей зоны



М.н. 284, I

Сумилекс (дициклин, действующее начало N-(3,5-дихлорфенил)-1,2-диметилциклопропан-1,2-дикарбоксимид) - белое кристаллическое вещество с температурой плавления 166°C. Трудно растворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей таких, как ацетон, ксилол, диэтиловый эфир, гексан. Стабилен к свету, температуре, влаге. Выпускается в виде 50% смачиваемого порошка. Летучесть при 20°C 0,005 мг/м³. При применении может находиться в виде аэрозоля.

I. Характеристика метода

1. Определение основано на хроматографировании сумилекса в тонком слое сорбента с последующим обнаружением зоны локализации пестицида с помощью аммиака серебра после УФ-облучения или по реакции азосочетания.

2. Отбор проб проводится с концентрированием (бумажный

фильтр "синия лента", фильтр "АФА-ХА").

3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы—0,2—1 мкг.

4. Предел измерения (расчетный) в воздухе—0,04 → 0,2 мг/м³ при отборе 5 л воздуха.

5. Диапазон измеряемых концентраций—0,04—2,0 мг/м³ (реагент аммиакат серебра), 0,2—2,0 мг/м³ (реакция азосочетания).

6. Определению не мешают ХОП, ФОП.

7. Граница суммарной погрешности измерения—± 18,5 %.

8. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны ориентировочно 1 мг/м³.

П. Реактивы, растворы, материалы

Сумилекс, 50% смачивавшийся порошок

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-79

Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78

Диэтиловый эфир, хч, ГОСТ 6262-79

Хлороформ, чда, ГОСТ 20015-74

Кислота соляная, хч, ГОСТ 3118-77, 0,1н. раствор и 1 н. раствор

Кислота серная, хч, ГОСТ 4204-77, 25% раствор

Калий адкий, чда, ГОСТ 9286-78, 30% раствор в 50% этаноле

Натрий азотистокислый, хч, ГОСТ 5197-74

I-Нафтол, чда, ГОСТ 5835-79

I-Нафтиламин, чда, ГОСТ 8827-74

N-(I-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид, ч, ТУ 6-09-2544-72

Кислота азотная, хч, ГОСТ 4461-77

Силикагель марки КСК или КСС, размер частиц 100 мк., для приготовления сорбционной массы. Испытание силикагеля: 3-5 г силикагеля промывают 5-10 мл диэтилового эфира, эфир упаривают до 0,2-0,5 мл и наносят на хроматографическую пластинку. Далее хроматографируют так, как описано для пестицида. Эфирный экстракт не должен содержать веществ, проявляющихся на хроматограмме аналогично сумилексу. Если силикагель содержит примесей, мешающие определению, его следует очистить. Для этого заливают его на 18-20 ч соляной

кислотой (1:1), промывают водой и кипятят с разведенной азотной кислотой (1:1) в течение 2-3 ч. Промывают горячей водопроводной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (проба лакмусовся бумажкой или метилоранжем) и до удаления в промывных водах следов хлоридов (проба азотнокислым серебром). Смлякагель после промывки сушат, периодически помешивая в шкафу при температуре 130° в течение 6 ч, дробят и просеивают через сито 100 мк; или капроновую ткань. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Гипо или кальций сернокислый, безводный, хч, ГОСТ 3210-77
 Этанол, хч, ГОСТ 18300-72, 50% раствор
 фильтры аэрозольные АФА-ХА-18 или АФА-ХА-20
 фильтры бумажные, беззольные, "синия лента", ТУ 6-09-1678-77
 Подвижная фаза: смесь гексан-хлороформ (1:3) или гексан-ацетон (3:1).

Проявляющий реактив № 1- аммиакат серебра. 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды. Прибавляют 5 мл аммиака (плотность 0,9 г/см³) и доводят объем смеси до 100 мл ацетоном. Раствор хранят на холоде. Срок хранения до 5 дней.

Реактивы для проведения реакции азосочетания:

№ 2 - раствор азотистокислого натрия. К 45 мл воды приливают 5 мл конц. соляной кислоты и растворяют в смеси 1 г азотистокислого натрия. Применяют свежеприготовленным.

№ 3 - раствор I-нафтола. 2,8 г едкого щелочия растворяют в 50 мл воды и прибавляют 0,1 г I-нафтола. Применяют раствор свежеприготовленным.

№ 4 - раствор I-нафтиламина. 1 г I-нафтиламина растворяют в 50 мл гцетона. Перед опрыскиванием смешивают с 1н. раствором соляной кислоты в соотношении 1:1.

№ 5 - раствор N-(I-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорида. 2% раствор N-(I-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорида перед опрыскиванием смешивают с 1 н. соляной кислотой в соотношении 1:1.

Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760-79

Стандартный раствор сумидека в диэтиловом эфире концентрации 100 мкг/мл готовят, при отсутствии химически чистого вещества, из 50% смачивающегося порошка растворением 20 мг его в 100 мл эфира. Фильтруют. Растворы устойчивы в течение месяца при хранении на холоде.

Ш. Приборы и посуда

Аспирационное устройство

Фильтродержатели

Испаритель ротационный марки ИР-1М, с набором колб,

ТУ 2811-917-74

Колбы грушевидные для отгонки растворителя, ГОСТ 13394-72

Колбы мерные, цилиндры, ГОСТ 1770-74

Пипетки, микропипетки, ГОСТ 20292-74

Стаканы химические емкости 50-100 мл, ГОСТ 13394-72

Стекланные капилляры для нанесения проб на пластинку

Хроматографическая камера

Камера для обработки хроматограмм

Пульверизаторы стекланные

Пластинки для хроматографии "Силуфол", размером 150x150 мм

Встрякиватель (Шутель -аппарат или др.)

Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля. 35 г силикагеля смешивают с 2 г гипса, растирают в фарфоровой ступке, приливают небольшими порциями 90 мл дистиллированной воды. Полученную однородную массу наносят тонким слоем на 10 пластинок размером 9 x 12 см. Сушат при комнатной температуре 8-10 ч. Хранят в эксикаторе.

Кварцевая лампа - источник УФ-света типа ОКН-11, 0-139 и др.

1У. Условия отбора проб воздуха

5 л исследуемого воздуха со скоростью 5 л/мин протягивают через фильтр АФА-ХЛ или бумажный "синяя лента". Пробы можно хранить на холоде в течение недели.

У. Условья анализа

Фильтр извлекают из фильтродержателя, помещают в химический стакан или бутылочку с крышкой, заливают 6 мл эфира и оставляют на 30 мин или встряхивают 15 мин. Экстракт сливают в колбу прибора для отгонки растворителей. Сюда приливают промывные порции эфира, которые получают встряхивая дважды фильтр с 5 мл эфира в течение 1 минуты. Фильтр тщательно отжимают. Отгоняют растворитель до объема раствора 0,2–0,3 мл. Наносят на хроматографическую пластинку на линию старта, посередине. Слева и справа от пробы наносят стандартные растворы сумилекса, содержащие от 0,2 до 10 мкг пестицида в зависимости от предполагаемого содержания его в пробе воздуха и от применяемого проявляющего реагента. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, куда предварительно наливают подвижную фазу. Край пластинки должен быть погружен в растворитель не более, чем на 0,5 см. Элюируют хроматограмму на высоту 10 см. Затем пластинку вынимают из камеры и подсушивают на воздухе в вытяжном шкафу до удаления следов растворителей. Далее обрабатывают одним из проявляющих реагентов.

Если используют для анализа хроматографические пластинки "Силуфол", то для проявления зоны локализации сумилекса можно применить реактив № 1. Для этого пластинку помещают под ультрафиолетовую лампу на расстоянии 10–12 см на 5 мин. Затем опрыскивают проявляющим реактивом № 1 и после удаления следов аммиака снова помещают под УФ-свет. Через 0,5–1 мин проявляются черно-коричневые пятна сумилекса. Минимально определяемое количество пестицида 0,2 мкг.

Для проведения реакции азосочетания проводят щелочной гидролиз. Для этого пластинку обрабатывают 30% раствором едкого калия в 50% этаноле, осторожно увлажняя поверхность, и помещают на 20 мин в сушильный шкаф при температуре 150°C. Охлажденные пластинки оп-

рыскивают реактивом № 2, а через 1-2 мин реактивом № 3 или № 4, или № 5. При этом в зоне локализации сумилекса проявляется окрашенное пятно сиреневого (№ 5, предел обнаружения 0,5 мкг), оранжево-желтого (№ 3, предел обнаружения 1 мкг), темнорозового (№ 4, предел обнаружения 1 мкг) цвета.

Если используют для анализа пластинки со слоем силикагеля КСК, то сумилексо проявляют реактивом № 1 (порядок применения такой же, как для "Силуфола") или с помощью реакции азосочетания после кислотного гидролиза. Для этого пластинки обрабатывают 25% раствором серной кислоты и помещают в сушильный шкаф на 20 мин. Через 20 мин после охлаждения на воздухе обрабатывают реактивом № 2. Через 1-2 мин - одним из реактивов № 3, 4, 5. Тотчас проявляется пятно, окрашенное в желто-оранжевый цвет (№ 3), темнорозовый (№ 4) и сиреневый (№ 5) цвет. Минимально определяемое количество сумилекса 1 мкг.

Величина R_f 0,4-0,6. Экстрактивные вещества фильтров не проявляются или имеют другую величину R_f , определению пестицида не мешают. Окраска пятен устойчива несколько дней.

Из пятен на хроматограммах стандартов выбирают пятно сумилекса близкое по окраске и площади соответствующему пятну на хроматограмме пробы. Измеряют с помощью прозрачной или промасленной миллиметровой бумаги площади этих пятен.

Концентрацию сумилекса (X) в $\text{мг}/\text{м}^3$ в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot S_{\text{пр}}}{S_{\text{ст}} \cdot V_{20}}, \text{ где:}$$

G - количество препарата на хроматограмме стандарта, мкг;

$S_{\text{пр}}$ - площадь пятна пробы, мм^2 ;

$S_{\text{ст}}$ - площадь пятна на хроматограмме стандарта, мм^2 ;

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

Количественную оценку можно провести с помощью денситометра

"БМАН-170". Для анализа хроматограмм, обработанных реактивом № I, используют светофильтр № I (фиолетовый), скорость каретки 60 мм в мин, гистографа 30 мм/мин. Градуировочную шкалу строят в интервале концентраций сумилекса 0,25-10 мкг. Измеряют на электрофореграммах площади пиков (или вырезают и взвешивают на аналитических весах), соответствующие определенным концентрациям и строят градуировочный график зависимости "Площадь-концентрация" ($\frac{M_{\text{пика}}}{\text{концентрация}}$). Концентрации сумилекса на хроматограмме пробы определяют по градуировочному графику после определения площади ($M_{\text{пика}}$) пика на электрофореграмме пробы.

Концентрации в воздухе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A}{V_{20}} \text{ где:}$$

X - концентрация сумилекса, мг/м³;

A - концентрация сумилекса, найденная по градуировочному графику; мкг;

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.

VII. Разработчики.

Александрова Людмила Георгиевна, Белашова Ирина Гурьевна / Киевский НИИ гигиены труда и профзаболеваний, г.Киев)

СО Д Е Р Ж А Н И Е

I. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ:

	стр.
Агелона и ситрина	3
Актеллика и примипида	8
Алара	13
Бензоилпропэтила и этилового эфира N-3,4- дихлор- фенилаланина	17
Беномила и БМК	22
Бентазона	30
Биоресметрина	35
Болстара	40
Бронокота	48
Бутилдиэптакса	52
Бутокарбоксива	59
Гидрела	63
ГМК-Na	66
Даконила	70
Диавинона, эптама, гамма-изомера ГХЦ, феномедидифама, ленапила, фосфамида и пиразона	77
Дигидрела	89
Диквата	93
Зоокумарина	97
Карбофурана	100
Крочетона	104
Менида и 3-хлор-4-метиленилина	108
Метазина и компонентов гибридной смеси "карагард"	113
Мятака	118
Офунака	124
Пликтрана	128
Ратпидана	132
Раундана	138
Ровраля	143
Розалина	148
Синтетических пиретроидов (амбуш, депис, рипкорд, сумипидин)	154
Стомпа	161

	стр.
Сумилекса	166
Томиллона	173
Триморфамида	180
Фекама-трибуфона	186
Фталана	192
Препарата 242 . . . и металилхлорида (МХ)	200
Хостаквика	206
Эдила	210

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

Хлорорганические пестициды

Методические указания по определению остаточных количеств гексахлорана (линдана) в сушеном картофеле полярографическим методом	213
--	-----

Фосфорорганические пестициды

Методические указания по определению дифоса (абата) в продуктах животного происхождения методом тонкослойной хроматографии	218
--	-----

Методические указания по определению метафоса, фосфамида и хлорофоса в сушеных овощах и плодах (картофель, морковь, петрушка, яблоки, груши, слива) методами тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии	223
---	-----

Временные методические указания по определению метилнитрофоса, фенилтроексона и п-нитрокрезола в лесной растительности и почве тонкослойной хроматографией	241
---	-----

Методические указания по определению трихлорметафоса- З и его метаболитов в биоматериале методом газо- жидкостной хроматографии	252
---	-----

Азотоудержающие пестициды

	стр.
Методические указания по хроматографическому определению бутораббоксима в почве, воде и растительном материале	260
Методические указания по определению . . . ИМК-Ма, гидрела, дигидрела методом спектрофотометрии в воде, растительном материале (томаты, блоки, свекла)	267
Временные методические указания по определению лонтрела в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии	275
Временные методические указания по определению паврлана методом газо-жидкостной хроматографии в почве, табаке и в табачном дыме	285
Временные методические указания по определению розалина в растительных объектах, воде и почве хромато-спектрофотометрическим методом	296
Методические указания по определению трефлана в воде, почве, томатах и капусте методом УФ-спектрофотометрии с использованием тонкослойной хроматографии	305
Методические указания по фотометрическому определению эдила в воде, растительном масле, семенах подсолнечника, траве	311
Методические указания по определению остаточных количеств пинбеа в сушеных овощах и плодах фотометрическим методом	317

Биопрепараты

Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата вириин-диприона на растительных объектах ИФ-методом	325
Временные методические указания по определению остаточных количеств биопрепарата вирин-КШ на растительных объектах иммуно-флюоресцентным методом	331