

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

Москва - 1984

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

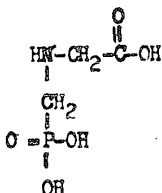
А.И. Занченко

" 24 " августа 1983 г.

№ 2854-83

ВРЕМЕННЫЕ

Методические указания

по хроматографическому измерению концентрации
раундапа в воздухе рабочей зоны

М.м. 370.

Раундап (синоним-глифосат, действующее начало - *N*-фосфонометилглицин) - белое кристаллическое вещество, T_m разложения 230°C . Растворимость в воде при 25°C - 1%. Плохо растворим в органических растворителях. Практически не летуч. При применении может находиться в воздухе в виде аэрозоля.

I. Характеристика метода

1. Определение основано на хроматографическом измерении раундапа в тонком слое ионообменной смолы пластинок "Фиксон 50Ж" с последующим обнаружением зоны локализации препарата с помощью раствора нингидрина.
2. Отбор проб проводится с концентрированием (фильтр АФ-ХА-20).
3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы - 1 мкг.
4. Предел измерения в воздухе - $0,5 \text{ мкг}/\text{м}^3$ (при отборе 2 л воздуха).
5. Диапазон измеряемых концентраций - $0,5 - 15 \text{ мкг}/\text{м}^3$.
6. Определение раундапа может соединиться, содержащее в своем составе первичные и вторичные аминогруппы, дающие цветную реакцию с нингидрином.
7. Граница суммарной погрешности измерения - 12%.

В. Ориентировочно безопасный уровень воздействия раундапа - $1,0 \text{ мг/м}^3$.

II. Реактивы, растворы, материалы

Раундап, хч

Вода бидистиллированная

Натрий тетраборнокислый, чда, ГОСТ 4199-76, 0,05М водный раствор (рН 9,18).

Нингидрин, чда, ТУ6-09-2737-73

Ацетон, х.ч., ГОСТ 2603-79

Кадмий уксуснокислый, чда, ГОСТ 5824-71

Уксусная кислота (девяная), хч, ГОСТ 61-75

Этиловый спирт, 96%, ТУ6-09-1710-77

Медь азотнокислая (II), хч, ТУ6-09-3757-74

Азотная кислота, хч, ГОСТ 4461-77

Ионообменная смола КУ-2-8, ГОСТ 20298-74

Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118-77, 25%-ный водный раствор

Стекловата

Пластинки хроматографические "Фиксикон" 50x8" (ВНР)

Ионообменная хроматографическая колонка с КУ-2-8: катионит КУ-2-8, с размером зерен 0,4-1,5мм, помещают в химический стакан емкостью 250мл, заливают бидистиллированной водой и оставляют на 24 часа для набухания. Воду затем сливают, а катионит заливают 25%-ной соляной кислотой и встряхивают на встряхивателе в течение 1 часа, затем промывают трижды бидистиллированной водой и осторожно переносят вместе с водой в хроматографическую колонку (высота столбика смолы 16-17см). Сверху катионит уплотняют тампоном из стекловаты. Через колонку пропускают 50мл 25%-ной соляной кислоты при скорости элюации 3-4мл/мин и промывают бидистиллированной водой до рН 7. Переведенный таким образом в H^+ -форму катионит готов для проведения хроматографических разделений.

Для регенерации катионита после хроматографического разделения, колонку заливают 10%-ным водным раствором едкого натра, оставляя его в контакте с катионитом в течение 30-40 минут. После этого раствор из колонки удаляют, а к катиониту прибавляют свежую порцию раствора щелочи. Такую обработку катионита проводят 2-3 раза. Затем катионит промывают бидистиллированной водой и переводят в H^+ -форму, как описано выше.

Повышенная доза: 0,05М раствор натрия тетраборнокислого в бидистиллированной воде.

Проявляющий реактив М1: 0,2%-ный раствор нингидрина в ацетоне. Стабилен в течение 1 месяца при хранении в холодильнике.

Проявляющий реактив М2: 1г калия уксуснокислого в смеси 50мл ледяной уксусной кислоты и 100мл воды. Стабилен в течение 1 месяца при хранении в холодильнике.

Проявляющий реактив 1а: 0,2% раствор нингидрина в этаноле и 3мл ледяной уксусной кислоты. Стабилен в течение 1 месяца при хранении в холодильнике.

Проявляющий реактив 2а: 1мл насыщенного водного раствора меди азотнокислой с 0,2мл 10%-ной азотной кислоты доводят до 100мл этиловым спиртом. Стабилен в течение 1 месяца при хранении в холодильнике.

Стандартный раствор раундапа в дистиллированной воде концентрации 1000мкг/мл. Готовят из хч препарата. Стабилен в течение 1 месяца, при хранении в холодильнике.

III. Приборы и посуда

Денситометр БЛАН-170, модель 714

Аспирационное устройство, ТУ 64-1-362-77

Фильтродержатели

Фильтры АФА-ХА-20

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, на 100, 1000мл

Колбы конические, ГОСТ 10394-72, на 50мл

Колбы круглодонные, ГОСТ 10394-72, на 250мл

Стаканы химические, ГОСТ 10394-72, на 100, 250мл

Пипетки, ГОСТ 20292-74, на 0,1, 1, 2, 5мл с делениями

Баня водяная, ТУ 46-22-606-75

Ротационный испаритель, ТУ 25-11-917-76, тип ИР-1М

Камера для хроматографирования, ГОСТ 1065-75

Ванна термостатируемая для хроматографической камеры

Пульверизаторы стеклянные, ГОСТ 19391-74

Хроматографическая колонна (внутренний диаметр 1,5см, высота 30см).

Камера для опрыскивания

Микроприц МШ-10

Шкаф сушильный

Вентилятор или фен

Встряхиватель, ТУ 64-1-1081-73, тип АБУ-1

IV. Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 2л/мин аспирирует через фильтр АФА-ХА-20. Для определения 1/2 ОБУВ раундала достаточно отобрать 2л.

V. Условия анализа

Фильтры переносят в коническую колбу на 50мл и экстрагируют трижды по 10мл бидистиллированной воды. Экстрагируют глифосат при периодическом встряхивании в течение 10-15 минут. Объединенные экстракты вводят в хроматографическую колонку непосредственно на поверхность катионита. Открывают кран колонки и собирают элюат в химический стакан на 100мл. После того, как экстракт войдет в слой смолы, промывают колонку еще 50мл бидистиллированной воды и собирают в тот же стакан. Переносят содержимое стакана в круглодонную колбу на 250мл, ополаскивают стакан еще 10-15мл бидистиллированной воды и переносят в ту же колбу. Подсоединяют колбу к прибору для отгонки растворителя под вакуумом и, нагревая на водяной бане не выше 40°C, отгоняют воду, при этом температуру бани медленно поднимают до 40°C. Сухой остаток растворяют в минимальном количестве бидистиллированной воды и количественно наносят микрошприцем или микропипеткой, последний предпочтительнее, на пластинку "Фиксигон 50x8" на 2см от нижнего края пластинки не повреждая слоя смолы и пятном не более 0,5см в диаметре, подсушивая распыленной струей воздуха. Пластинку помещают в хроматографическую камеру с 1см слоем 0,05М раствора натрия тетраборнокислого в бидистиллированной воде. Хроматографическую камеру предварительно помещают в термостатируемую водяную ванну (50°C). Термостатирование осуществляют на все время развития хроматограммы восходящим способом. Хроматографическую камеру в ванну устанавливают под небольшим наклоном, чтобы конденсирующиеся на крышке камеры водяные капли стекали с нее по стенке камеры, не попадая на хроматографическую пластинку. Для этого достаточно подложить под одну из сторон камеры стеклянный валик ϕ 1см.

После окончания хроматографирования (около 90минут), пластинку высушивают на воздухе и обрабатывают проявляющими растворами. Проявление проводят двумя возможными вариантами; 1). обрабатывают пластинку смесью проявляющих растворов 1 и 2 (5:1 по объему); высушивают на воздухе, а затем в сушильном шкафу 5мин при температуре 110°C; 2). обрабатывают пластинку проявляющим реактивом Та, высушивают на воздухе и в сушильном шкафу 5 мин, при температу-

ре HNO_3 , а затем обрабатывают проявляющим реактивом 2а.

Расход всех реактивов для обработки хроматограмм должен быть минимальным, а струя растворов - рассеянной. Раундап проявляется в виде розовато-красных пятен на светло-желтом фоне пластинки ($R_f - 0,82$).

Содержание вещества в пробе находят по калибровочному графику, отражающему зависимость площади пятна от концентрации раундапа в пробе [$S_{\text{пл}}^2 = f(c)$]. Для построения калибровочного графика поступают следующим образом. На ряд пластинок наносят стандартные растворы раундапа с содержанием 1; 2; 5; 10; 20; 30 мкг вещества. Развивают и обрабатывают хроматограммы, как описано выше. Затем в отраженном свете при помощи денситометра БИАН-170 снимают денситограмму площади пятен и строят график зависимости площади пятна от концентрации раундапа. Линейная зависимость функции $S_{\text{пл}}^2 = f(c)$ сохраняется в пределах 1 - 30 мкг.

Определяя денситометрически площадь исследуемого пятна, по графику находят содержание раундапа в пробе.

Концентрацию раундапа в воздухе (X) в мг/м^3 рассчитывают по формуле

$$X = \frac{y}{V_{20}}, \text{ где:}$$

y - количество раундапа найденное в пробе, мкг;

V_{20} - объем пробы воздуха, отобранного для анализа и приведенного к стандартным условиям, л.

VI. Требования безопасности

Соблюдать правила предосторожности необходимые при работе с ядовитыми, взрыво- и легковоспламеняющимися веществами.

VII. Разработчики.

Бунятыан В.А., Геворкян А.А.,
Армянский филиал ВНИИГИТТОКС-а, г. Ереван

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
Бутилдиактаса	52
Бутокарбоксима	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, сумицидин)	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
---	-----

Азотосодержащие 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