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 XIII-я

Москва - 1983

gost.e-ecolog.ru

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

Москва-1983

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. (Председатель группы экспертов – М.А.Клисенко).

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

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

_____ А.И. Заиченко

6 августа 1981 г.
№ 2429-81

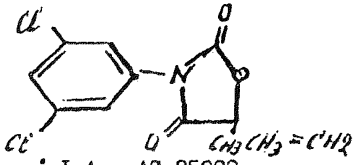
ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ РОНИЛАНА В РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ, ПОЧВЕ И ВОДЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ.

1. Краткая характеристика препарата

I.I. Ронилан.

I.2. 5-винил-5-метил-3-(3,5-дихлорфенил)-I,3-оксазолидиндион - 2,4.

I.3. Структурная формула



Молекулярная масса 286,I

I.4. ЬАС 35200

I.5. Химически чистое вещество представляет собой кристаллический порошок без запаха с температурой плавления I08°С. Плохо растворим в воде, хорошо в ацетоне, хлороформе, оензоле, этаноле. Препарат малотоксичен для теплокровных животных. $ДД_{50}$ для крыс составляет 9875 мг/кг. Выпускается в форме 50 и 75%-го смачивающегося порошка.

2. Методика определения ронилана.

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на извлечении ронилана из анализируемой про-

бы органическим растворителем, очистке экстракта с последующим определением тонкослойной или газожидкостной хроматографией.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

	ТСХ	ГЖХ
Минимальное детектируемое количество	I-2 мкг	I нг
Нижний предел определения	0,05 мг/кг	0,005 мг/кг
P - размах варьирования, %		
в растениях	70,0-90,0	75,0-90,0
в почве	80,0-95,0	90,0-95,0
в воде	8I,0-I00,0	8I,0-I00,0
$\bar{C}$ - среднее значение определения, %		
в растениях	78,6	93,0
в почве	87,5	97,0
в воде	89,5	89,5
S - стандартное отклонение, %		
в растениях	±9,0	±5,0
в почве	±8,7	±3,3
в воде	±7,9	±7,9
Доверительный интервал среднего при α = 0,95 и n = 5%		
для растений	78,6±9,0	93,0±5,0
для почвы	87,5±8,7	97,0±3,3
для воды	89,5±7,9	89,5±7,9

2.I.3. Избирательность метода.

Метод специфичен, другие препараты в данных условиях хроматографирования определению не мешают.

2.2. Реактивы и растворы

Ацетон, х.ч. ГОСТ 2603-79

н-Гексан, ч. МРТУ-6-09-3375-78 (перегнанный)

Хлороформ, х.ч. ТУ 6-09-4263-76

Этиловый спирт, х.ч. ТУ 6-09-77I0-77

Натрий сернокислый безводный, ч.д.а. ГОСТ 4I66-76

Пластинки "Silufol UV -254" Kavalier (ЧССР)

Азот особой чистоты

3% ХЕ-60 на хроматоне N-AW-DMCS (0,20 0,25 мм)

Натрий азотнокислый, ч. ГОСТ 4I97-66

Кислота соляная, х.ч. ГОСТ 3II8-67

α- нафтиламин, ч. ГОСТ 8827-74
О-толидин, ч. ТУ МХП 2626-51
Калий марганцевокислый, ч. ГОСТ 20490-75
Цинк сернокислый, х.ч. ГОСТ 4174-77
Калий железистосинеродистый, х.ч. ГОСТ 4207-75
Ронилан
Стандартный раствор ронилана в ацетоне - 1 мкг/мл для ГЖХ и 100 мкг/мл для ТСХ. Срок хранения 1 месяц.

2.2.1. Проявляющие реагенты

1. Свежеприготовленный 1%-ный раствор α -нафтиламина в этиловом спирте.

2. 160 мг О-толидина растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты, доводят дистиллированной водой до 500 мл и прибавляют 1 г йодистого калия; срок хранения проявляющего реактива не ограничен.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74
Мерные колбы на 100 мл ГОСТ 1770-74
Делительные воронки ГОСТ 8613-75
Водяная баня ТУ 46-22-603-75
Аппарат для встряхивания ТУ 64-21-1081-73
Микропипетки ГОСТ 1770-74
Круглодонные колбы на 250 мл со шлифом, ГОСТ 10394-72
Колбы конические со шлифом на 250 и 500 мл ТС ГОСТ 10394-72
Хроматограф "Цвет-106" или другой марки с детектором постоянной скорости рекомбинации.
Пробирки с делениями и шлифами на 10 мл.
Баллон
Секундомер
Микрошприц на 10 мкл МШ-10 ТУ 5Е-2.833.0.24
Камера для хроматографирования ГОСТ 10565-63
Камера для опрыскивания ГОСТ 10565-73
Воронки химические ГОСТ 8613-64
Пульверизатор стеклянный ГОСТ 1770-74
Источник УФ-света типа ПРК-4
Хроматографические стеклянные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм.

2.4. Отбор проб.

Отбор проб производится в соответствии с Унифицированными правилами отбора проб для определения микроколичеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции, продуктах питания и объектах окружающей среды, утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 2051-79.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция

Вода. 200 мл воды помещают в делительную воронку. Ронилан экстрагируют тремя порциями хлороформа по 50 мл каждый раз в течение 5 минут. Объединенные экстракты фильтруют через слой безводного сернокислого натрия, отгоняют растворитель при температуре 40°С до объема 0,2-0,3 мл. Остаток удаляют в токе воздуха.

Почва. 100 г почвы помещают в коническую колбу с притертой пробкой и приливают 100 мл хлороформа. Препарат экстрагируют путем энергичного встряхивания колбы в течение одного часа. Растворитель отфильтровывают через слой безводного сернокислого натрия. Колбу и фильтр трижды промывают по 25 мл растворителя Экстракт удаляют в токе воздуха.

Растительный материал. Измельченную навеску (25г) растительного материала помещают в коническую колбу, приливают 150 мл ацетона и помещают на аппарат для встряхивания на 1 час. Ацетоновый экстракт отделяют от массы фильтрованием через бумажный фильтр со слоем безводного сульфата натрия. Колбу и фильтр трижды промывают по 25 мл ацетона. Объединенный экстракт упаривают до объема 20 мл. Затем в колбу приливают 80 мл дистиллированной воды и далее поступают так, как это описано при определении в почве.

Семена подсолнечника. 5 г измельченных семян помещают в коническую колбу, заливают 50 мл хлороформа и экстрагируют встряхиванием в течение одного часа. Экстракт отфильтровывают через слой безводного сернокислого натрия, пробу промывают трижды хлороформом по 20 мл. Растворитель отгоняют под вакуумом.

2.5.2. Очистка экстракта

К сухому остатку из почвы приливают 20 мл ацетона и 80 мл

дистиллированной воды, к ацетоновому раствору из растительного материала также приливают 80 мл воды. К сухому остатку из семян подсолнечнека приливают 20 мл этанола, хорошо перемешивают стеклянной палочкой в течение 10 минут и приливают 80 мл воды.

Для осаждения коэкстрактивных веществ в полученные растворы приливают 1 мл 30%-ного раствора сульфата цинка и 1 мл 15%-ного раствора железистосинеродистого калия, тщательно перемешивают и через 5-7 минут отфильтровывают через плотный бумажный фильтр в делительную воронку. Остаток на фильтре из семян подсолнечника промывают трижды по 10 мл водного раствора этанола (1:1 по объему). Пробы из почвы и растительного материала промывают 10 мл воды.

Ронилан экстрагируют хлороформом трижды по 5 минут, порциями по 50 мл. Экстракт объединяют, сушат безводным сернокислым натрием и концентрируют до объема 0,2-0,3 мл. Остаток удаляют в токе воздуха.

2.5.3. Идентификация и количественное определение ронилана

2.5.3.1. Условия хроматографирования в тонком слое.

Экстракты с помощью пипетки наносят на пластинку "Силуфол". Рядом с пробой наносят стандартные растворы ронилана содержащие 1, 5, 10 мкг препарата. Хроматографируют в системе растворителей н-гексан - ацетон - петролейный эфир (2:1:1) или н-гексан - ацетон (2:1 по объему). После того, как фронт растворителя поднимется на 12 см, пластинку вынимают из камеры, отмечают линию фронта растворителя и оставляют на несколько минут на воздухе для удаления паров растворителя. Далее пластинку выдерживают в УФ-свете в течение 20 минут, после чего ее помещают в камеру, на дно которой в стаканчик внесено 4-5 г кристаллического нитрита натрия. В стаканчик осторожно приливают 20 мл 20%-ной соляной кислоты. Камеру закрывают крышкой и выдерживают пластинку в течение 5 минут. Далее ее осторожно опрыскивают свежеприготовленным 1%-ным раствором α- нафтиламина. При наличии ронилана в пробе на хроматограмме проявляются четкие малиново-красные пятна на белом фоне с величиной $R_f = 0{,}55 \pm 0{,}05$ в системе н-гексан-ацетон-петролейный эфир (2:1:1), а в системе н-гексан-ацетон (2:1) - с величиной $R_f = 0{,}75 \pm 0{,}05$. Возможно проявление хроматограмм также следующим образом: после хроматографирования и высушивания пластинку в течение 20 минут облучают УФ-светом,

а затем хроматограмму на 5-7 минут помещают в камеру, насыщенную парами хлора.

Для получения хлора на дно эксикатора насыпают 7-10 г перманганата калия и добавляют 15-20 мл концентрированной соляной кислоты. После улетучивания паров хлора пластинку опрыскивают раствором О-толидина. При этом ронилан обнаруживается в виде синих пятен на светло-желтом фоне.

2.5.3.2. Условия газожидкостного хроматографирования.

Ронилан можно определить на хроматографе с детектором по захвату электронов (постоянной скорости рекомбинации). Для этого может быть использована колонка с 3% ХЕ-60 на хроматоне N-AW (0,20-0,25 мл) длиной 100 см и внутренним диаметром 3 мм. Температура колонки 190°С; детектора - 190°С; испарителя - 220°С. Расход газа носителя (азот) - 40 мл/мин; воздуха - 200 мл/мин. Рабочая шкала электрометра - 1×10^{-10}; скорость протяжки ленты - 200 мм/час. Время удержания - 6,25 мин.

Очищенный сухой остаток растворяют в 3-х мл ацетона, переносят в градуированную пробирку и доводят объем ацетона до 10 мл. В колонку вводят микрошприцем 2-5 мкл раствора.

2.6 Обработка результатов.

Содержание пестицида в пробе при определении методом ТСХ расчитывают по формуле:

$$X = \frac{A}{P},$$

где X - содержание препарата в пробе, мг/кг, мг/л;
A - количество препарата, найденное в пробе, мкг;
P - навеска или объем пробы, г, мл.

Содержание пестицида в пробе при определении методом ГЖХ расчитывают по формуле:

$$X = \frac{H_2 \cdot V_1 \cdot C_1 \cdot V_3}{H_1 \cdot V_2 \cdot P}$$

где X - содержание препарата в пробе, мг/кг, мг/л;
C_1 - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;
H_1 и H_2 - высоты пиков стандартного и анализируемого растворов, мм;

$У_I$ и $У_2$ – объемы стандартного и анализируемого растворов вводимых в хроматограф, мкл;

$У_3$ – объем экстракта пробы, мл;

$Р$ – навеска или объем анализируемой пробы, г, мл.

3. Требования безопасности.

Соблюдать требования безопасности обычно рекомендуемые для работы в химических лабораториях с органическими растворителями и УФ-светом.

4. Настоящие методические указания подготовлены:

Кандидатом с.-х. наук Красных А.А.
Кандидатом с.-х. наук Шустровым В.С.
Кулинцовой Э.В.
(Всероссийский НИИ защиты растений, пос. Рамонь Воронежской обл., ВНИИЗР).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

I. Временные методические указания 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 ГЖХ. I2

3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и блоках методом ТСХ. 23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЖХ и ТСХ. 29

2. Временные методические указания по определению бомстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 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. 6I

6. Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ. 67

7. Временные методические указания по определению офунака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водоемов. 76

8. Временные методические указания по определению протиофоса в растительном материале, почве и воде методами ГЖХ и ТСХ. 82

9. Временные методические указания по определению селекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 91

10. Временные методические указания по определению хлорофоса энзимно-хроматографическим методом в листьях белладонны и траве мяты перечной. 98

11. Методические указания по определению в зерне и продуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззараживания зерна и зернохранилищ, хроматографическими методами. 105

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению остаточных количеств 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 ровраля методом ТСХ в воде,почве,томатах,картофеле,винограде,виноградном соке и вине. 168

7. Временные методические указания ронилана в растительной продукции,почве и воде ТСХ и ГЖХ. 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

I. Временные методические указания по определению гранилбутирата методом ГЖХ 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 ГЖХ. 211

4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

5. Временные методические указания по определению омайта 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

М- 71958 от 20.I.83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ

gost.e-ecolog.ru