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 — 1988

gost.e-ecolog.ru

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 ИМШиТМ им.Марциновского Е.И. и Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

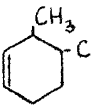
Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренко, А.А.Калинина (зам.председатель), М.А.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, М.В.Письменная, Г.А.Хохолькова, В.Е.Кривенчук.

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР
А.И.ЗАЙЧЕНКО
"22" мая 1985 г.
№3890-85

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПРЕПАРАТА 320-К В ЗЕРНЕ И ВОДЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

I. Краткая характеристика препарата

Препарат 320-К - новый отечественный гаметоцид для стерилизации пыльцы зерновых культур и подсолнечника. Действующее начало препарата - калиевая соль цис-2-метил-3-циклогексенкарбоновой кислоты.



$C_8H_{11}O_2K$ Мол.масса 178,264

В чистом виде соль 320-К - твердое вещество, белого цвета, весьма гигроскопичное, хорошо растворимое в воде, практически нерастворимое в органических растворителях.

$ЛД_{50}$ для белых беспородных мышей 1.417 г/кг, введение препарата в желудок белых крыс на уровне 1000 мг/кг массы тела не вызывало гибели животных.

ПДК в зерне и воде еще не установлены.

2. Методика определения препарата 320-К в зерне и воде тонкослойной хроматографией

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на превращении соли 320-К в кислоту 320 (цис-2-метил-3-циклогексенкарбоновую) и экстракции последней ацетоном, обработкой

измельчённого зерна смесью 0.1н HCℓ и ацетона. После упаривания ацетона кислоту 320 извлекают из водного слоя бензолом. Конечное определение проводят хроматографией на пластинках Silufol UV 254.

2.I.2 Метрологическая характеристика метода.

Диапазон измеряемых концентраций

0.I - 0.5 мг/кг в зерне

0.002 - 0.02 мг/кг в воде

Предел обнаружения 2 - I0 мкг в хроматографируемой пробе.

Предел обнаружения 0.I мг/кг в зерне и 0.002 мг/кг в воде.

Среднее значение определения стандартных количеств препарата $\bar{x}$ при $n=15$

85.0% в зерне

80.0% в воде

Стандартное отклонение S при $n=15$

± I0.0% для зерна

± 8.0% для воды

Относительное стандартное S_2

± I2.9 для зерна

± I0.3 для воды

Доверительный интервал среднего при $p=0.95$ и $n=5$

85.0 ± I2.9% для зерна

80.0 ± I0.3% для воды

Размах варьирования R

70 -I00% для зерна

70 - 95% для воды

2.I.3 Избирательность метода.

Метод селективен. Хлорорганические и фосфорорганические пестициды определению не мешают.

2.2 Реактивы и материалы.

Ацетон, ГОСТ 2603-71, осч

Бензол, ГОСТ 5955-75, осч

Диоксан, ГОСТ 10455-63, хч

Хлороформ, ТУ 6-09-4263-76, хч

Спирт этиловый 96%-ный, ТУ 6-09-1710-77

Муравьиная кислота, ГОСТ 5848-73, хч

Уксусная кислота, ГОСТ 18290-72, хч

Натрий углекислый кислый, ГОСТ 4283-79, хч

Натрий фосфорнокислый двузамещённый, ГОСТ 11773-76, хч

Магний сернокислый, ГОСТ 4523-77, хч

Соляная кислота, ГОСТ 3118-77, хч

Цис-2-метил-3-циклогексенкарбоновая кислота (320)

Индикаторная универсальная бумага, ТУ 6-09-1181-71

Бромкрезоловый синий индикатор, ТУ 6-09-1058-76, чда

Метиловый красный индикатор, ТУ 6-09-4070-75, чда

Стандартные растворы кислоты 320 в бензоле с содержанием 100 мкг (раствор А) и 10 мкг (раствор Б)

Спиртовой раствор бромкрезолового синего и метилового красного (раствор В)

Водный 0.1 М раствор натрия фосфорнокисл. двузамещ. (раствор Г)

Пластинки Silufol UV 254 15х15 см

0.1 н раствор соляной кислоты

5%-ный раствор бикарбоната натрия

2.3 Приборы, аппаратура и посуда.

Гомогенизатор тканей типа РТ-1

Магнитная мешалка типа ММ 2А (Чехословакия)

Ротационный вакуумный испаритель типа Unipan-350 (Польша)

Весы аналитические типа ВЛА - 200М

Микрошприц на 10 мкл типа МШ-10, ТУ 2-833-106

Колбы мерные ГОСТ 1770-74 ёмкостью 100 мл

Колбы плоскодонные с притёртыми пробками ГОСТ 10394-72 на 100мл

Колбы круглодонные с притёртыми пробками ГОСТ 10394-72 ёмкостью 100 мл и 20 мл

Воронки Бюхнера, ГОСТ 9147-81

Пипетки, ГОСТ 1770-74 на 1мл и 10мл

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74 на 100мл, 50мл и 10мл

Камеры хроматографические , ГОСТ 10565-75

Воронки делительные, ГОСТ 10054-75 на 250 мл и 1500 мл

Пульверизатор стеклянный , ГОСТ 10391-74

Пробирки калиброванные, ГОСТ 10394-72 на 5 мл

2.4 Подготовка к определению.

2.4.1 Приготовление стандартных растворов кислоты 320 в бензоле.

Для приготовления стандартного раствора А в мерной колбе ёмкостью 100 мл взвешивают 100 мг кислоты 320 с точностью ± 0,0002 г. Содержимое колбы растворяют в 30 мл бензола и затем доводят объём раствора до метки тем же растворителем. Для приготовления раствора Б из раствора А пипеткой отбирают 10 мл, переносят в мерную колбу ёмкостью 100 мл и добавлением бензола доводят объём раствора до метки.

Растворы А и Б при хранении при комнатной температуре стабильны в течение года.

2.4.2 Приготовление растворов для проявления хроматограмм.

Для приготовления раствора В в мерной колбе на 100 мл взвешивают 20 мг бромфенолового синего и 60 мг метилового красного, растворяют красители в 50 мл спирта и прибавлением спирта доводят объём раствора до метки.

Раствор красителей при хранении в течение месяца в холодильнике стабилен.

Для приготовления раствора Г в мерной колбе на 100 мл растворя-

от : г $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ в 50 мл воды и доводят объем раствора до 100 мл.

Раствор Г стабилен при хранении при комнатной температуре в течение года.

Раствор для проявления хроматограмм опрыскиванием готовят непосредственно перед употреблением смешиванием равных объёмов растворов В и Г.

2.5 Отбор проб.

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с утвержденными Министерством здравоохранения СССР "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов внешней среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051/79 от 21.VIII.79 г).

Из партии зерна, подлежащей анализу, отбирают 11 г (при необходимости зерно предварительно подсушивают) измельчают с помощью гомогенизатора тканей и отбирают навеску массой 10 г.

2.6 Проведение определения.

Навеску измельчённого зерна (10 г) помещают в коническую плоскодонную колбу ёмкостью 100 мл, добавляют 10 мл 0.1 н HCl и 20 мл ацетона. Кислоту 320 экстрагируют перемешиванием в течение часа на магнитной мешалке. Экстракт отделяют от зерна фильтрованием на воронке Бюхнера с бумажным фильтром, собирая в круглодонную колбу ёмкостью 100 мл. Экстракцию ацетоном (порциями по 20 мл) повторяют ещё два раза. Из объединенного экстракта с помощью ротационного вакуумного испарителя упаривают ацетон (на поверхности водного остатка появляются жирные пятна). Водный остаток переносят в делительную воронку ёмкостью 250 мл, колбу дважды смывают подкисленной до pH=3 водой (порциями по 5 мл) и дважды бензолом (порциями по 5 мл). Сливы также переносят в делительную воронку. Далее водный слой отделяют и трижды

экстрагируют бензолом (объём бензола каждый раз равен объёму водного слоя). Объединённый бензольный экстракт энергично перемешивают 10 минут на магнитной мешалке с 5%-ным раствором $NaHCO_3$, прибавляя последний в количестве необходимом для того, чтобы pH смеси был 9-10. После обработки водный слой отделяют на делительной воронке, а бензольный слой промывают 3 раза водой (объём воды равен 1/4 объёма бензольного слоя). Воду от промывки объединяют с водным слоем. Суммарный водный слой подкисляют 0.1 н HCl до pH 3 и трёхкратно экстрагируют бензолом (объём бензола каждый раз равен объёму водного слоя). Объединённый бензольный экстракт сушат над прокалённым $MgSO_4$, далее сушитель отфильтровывают, промывают сухим бензолом, который после промывки объединяют с бензольным экстрактом. Полученный бензольный раствор упаривают сначала с помощью ротационного вакуумного испарителя а затем струёй воздуха до объёма 0.5 мл и с помощью капилляра количественно наносят на пластинку Silufol UV254.

Для обнаружения препарата 320-К в воде пробу воды - 1 литр помещают в делительную воронку ёмкостью 1500 мл, воду подкисляют конц. HCl до pH 3 и экстрагируют кислоту 320 бензолом трижды порциями по 100 мл. Бензольный экстракт сушат над прокалённым сульфатом магния, фильтруют порциями через бумажный фильтр в круглодонную колбу ёмкостью 20 мл. Далее поступают , как описано выше для зерна

Условия хроматографирования.

Сконцентрированный до 0.2-0.5 мл экстракт с помощью стеклянного капилляра количественно с помощью бензола переносят на пластинку Silufol UV 254 размером 15x15 см. Справа и слева на пластинку наносят серию стандартных растворов кислоты 320 с содержанием последней 1,2,3,4 и 5 мкг. Серию стандартных растворов кислоты 320 получают следующим образом: в градуированные пробирки на 5 мл пипеткой последовательно помещают 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5 мл стандартного раствора Б, что соответствует 1, 2, 3, 4 и 5 мкг кислоты 320. В последних трёх пробирках концентрируют раствор до 0.2-0.3 мл струёй воздуха.

Затем из каждой пробирки капилляром количественно с помощью бензола переносят стандарты на хроматографическую пластинку.

Хроматограмму развивают в системе бензол:диоксан:хлороформ:муравьиная кислота (5:I:2:0,02) или в системе бензол:диоксан:хлороформ:уксусная кислота (IO:2:5:0,02). Хроматограмму сушат на воздухе, а затем обрабатывают опрыскиванием из пульверизатора проявителем, приготовленным непосредственно перед обработкой смешением равных объемов растворов В и Г. Кислота 320 проявляется на хроматограмме в виде красного пятна на зеленом фоне, R_f в первой системе 0,39±0,I, а во второй 0,64±0,4.

2.7. Обработка результатов анализа.

Количественное определение препарата 320-К проводят методом соотношения со стандартами по площади и плотности пятна кислоты 320.

Содержание препарата 320-К в мг/кг или в мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V \cdot 178{,}264}{P \cdot V_a \cdot 140{,}184}, \text{ где}$$

A - количество кислоты 320, найденное в пробе путем сравнения со стандартами, мкг

P - навеска зерна в г или объем анализируемой воды в мл

178,264 - мол. вес препарата 320-К

140,184 - мол. вес кислоты 320

V - конечный объем раствора, мл

V_a - объем аликвоты, взятой для хроматографирования, мл

3. Требования безопасности.

Необходимо соблюдать правила безопасности, принятые для работы

с легко воспламеняющимися жидкостями и концентрированными кислотами.

4. Настоящая методика разработана сотрудниками Института биоорганической химии им.Шемякина АН СССР Егоровым И.В. и Граменицкой В.И.

5. Методические указания апробированы во ВНИИХСЗР (Новикова К.Ф.) и в институте органической химии им.Зелинского (Громова Г.П.).

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

Фосфорорганические пестициды

I. Временные методические указания по определению актеллика и базудина 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)
2I 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 примицида в растительном материале и в почве с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии
2I ноября 1985 г. №4028-85 24

5. Методические указания по определению сульфидофоса в мясе, молоке и кормах методом тонкослойной хроматографии
3 января 1985 г. №3198-85 33

6. Методические указания по определению остаточных количеств хлорофоса 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. №3884-85 51

9. Временные методические указания по хроматографическому определению ДД в воде
22 мая 1985 г. №3876-85 57

10. Временные методические указания по определению иодауна 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 ГЖХ 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.

I4. Временные методическиему указания по определению остаточных количеств фозилада в свекле методом газожидкостной хроматографии

22 мая I985 г. №3875-85 88

I5. Временные методические указания по определению регулятора роста растений ЭБФ-5 в воде, растительном материале методом ТСХ

2I ноября I985 г. №403I-85 93

I6. Методические указания по определению остаточных количеств хлорорганических пестицидов и продуктов их разложения (α-изомера ГХЦГ, γ-изомера ГХЦГ, гептахлора, альдрина, кельтана, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в воде хроматографическими методами при совместном присутствии I июля I986 г. №4I20-86 99

Азотсодержащие пестициды

I7. Временные методические указания по определению ацетала в воде, почве, картофеле, зерне и зеленой массе кукурузы и сои методами ГЖХ и ТСХ

2I ноября I985 г. №4029-85 II3

I8. Методические указания по определению дифенамида в воде в воде методом тонкослойной хроматографии

2I ноября I985 г. №4033-85 I23

I9. Методические указания по определению карахола и его метаболита бензоилпропкислоты в почве методом газожидкостной хроматографии

3I июля I984 г. №3072-84 I27

стр.

20. Временные методические указания по определению лентаграна в растительной продукции, почве и воде ТСХ
12.04.85 г. №3253-85 136

21. Методические указания по определению монурона и диурона в чае методом газожидкостной хроматографии 3 января 1985 г. №3187-85 142

22. Временные методические указания по определению набу в воде, почве, капусте, сое и зеленых листьях методом хроматографии в тонком слое 22 мая 1985 г. №3880-85 148

23. Временные методические указания по определению раундапа в воде методом ТСХ (дополнение к №2434-81)
21 ноября 1985 г. №4034-85 156

24. Временные методические указания по определению соналена в воде, почве и зеленой массе сои хроматографическими методами
3 января 1985 г. №3200-85 162

25. Временные методические указания по определению соналена в маслах подсолнечника, репса и клещевины ТСХ 22 мая 1985 г. №3894-85 167

26. Временные методические указания по определению стомпа методом ТСХ в табаке
12 апреля 1985 г. №3252-85 171

27. Методические указания по определению тилта в растениях, почве, воде методом газожидкост-

ной хроматографии
3 января 1985 г. № 3190-85 179

28. Методические указания по определению триадимефона (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. № 4037-85 196

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

стр.

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 АМГ-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 геранилизовалерата 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 I июля 1986 г. №4122-86 247

40. Временные методические указания по определению дактала 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
I июля 1986 г. №4127-86 275

44. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ленацила в воздухе рабочей зоны
I июля 1986 г. №4125-86 279

45. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций линурона в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4020-85 284

46. Временные методические указания по хроматографическому и газохроматографическому измерению концентраций лонтрела 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 инкала 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 ромунида 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 бензоксазолона и 3-оксиметил-6-хлорбензоксазолона в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4019-85 345

Стр.

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

Л-39603 от 12.02.88. Зак. 1327. Тир. 2000 экз. Объем 23 п. л.
[illegible]×84/16 Ротапринт

gost.e-ecolog.ru

Москва. Типография ВАСХНИЛ