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 XV-я

Москва — 1984 г.

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

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 - 1984 г

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 д.б.н. М.А.Клисенко).

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
Л.Г.Александрова, Д.Е.Тиренко, С.В.Лопатко (секретарь),
М.А.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, В.Е.Кривенчук,
М.В.Письменная (зам.председателя), Г.А.Хохолькова.

" Утверждаю"
Заместитель Главного
Государственного санитарного
врача СССР
А.И.Заиченко
"12" мая 1983г.
№ 2801-83

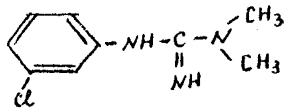
ВРЕМЕННЫЕ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФДН
В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ

I. Краткая характеристика препарата.

Активное вещество ФДН - N',N'-диметил- N -/3-хлорфенил/-гуанидин.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_{12}ClN_3$

Молекулярная масса: 197,67

Температура плавления: 132°С

В чистом виде ФДН - кристаллы белого цвета. Хорошо растворим в ацетоне, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, метаноле. Плохо растворим в воде, петролейном эфире. $ЛД_{50}$ для крыс 438мг/кг

ПДК в почве не установлена.

Выпускается в виде 50%-ного смачивающегося порошка. Помимо активного вещества ФДН состоит из 2% ДП-7, 3% ССБ и 45% трепела.

Применяется в практике сельского хозяйства для борьбы с мучнистороснными грибами, поражающими огурцы, сахарную свеклу, крыжовник, яблоки.

2. Методика определения ФДН

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на экстракции пестицида из анализируемой пробы

0,1н раствором соляной кислоты с последующим подщелачиванием его до pH=10-11 и экстракцией органическим растворителем. Очистку экстракта производят с помощью двумерной хроматографии

Обнаружение зон локализации ФДН производят реактивом Драгендорфа либо по реакции диазотирования продукта термического разложения ФДН нитритом натрия в солянокислой среде с последующим азосочетанием солей фенилдиазония с α-нафтолом.

Количественное определение производится путем сравнения интенсивности и размера пятен пробы и стандартных растворов.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода /n=5, p=0,95/

Нижний предел обнаружения ФДН с помощью реактива Драгендорфа-1,0-1,5 мкг; по реакции диазотирования и азосочетания -0,5-0,8мкг. Нижний предел определения препарата в почве - 0,08-0,1мг/кг.

Размах варьирования 65÷78=13%, средний процент определения заданных количеств пестицида 71%, стандартное отклонение 4,8%, относительное стандартное отклонение 6,8%, доверительный интервал среднего - 71±5,5%.

2.1.3. Избирательность метода.

Определению ФДН не мешает диурон, монурон, пропанид, арезин, амибен, дикуран, теноран, паторан, пиримин, триазин, прометрин, семерон, атразин, симазин, БМК.

Определению ФДН могут мешать азотсодержащие соединения, имеющие величину R_f близкую R_f ФДН.

2.2. Реактивы и растворы.

Алюминия окись II степени активности, МРТУ 6-09-426-75
Аммиак, х.ч., ч.д.а., ГОСТ 3760-79
Ацетон, х.ч., ТУ 6-09-3513-75
Бензол ч.д.а., ГОСТ 5955-75
н-Гексан, ч. , ТУ-6-09-3375-78, свежеперегнанный
Висмут основной азотнокислый, ч.д.а., ГОСТ 4110-75
Гипс/кальций сернокислый /$CaSO_4 \cdot 2H_2O$/, ч.д.а., ГОСТ 3210-77
В течение 2 суток прокаливают при 180° и просеивают через сито 100 меш.

Натрий едкий,х.ч.,ч.да,ч. ГОСТ 4328-77, 4н раствор
Натрий сернокислый безводный ч. ГОСТ 4166-76
Натрий азотистокислый х.ч., ТУ 38-10274-79
Калий иодистый,ч.д.а.,ГОСТ 4232-74
Кислота соляная х.ч.,ГОСТ 3118-77,отн.пл.1,19, 0,1н раствор
α-нафтол, ч.д.а,ч. ГОСТ 5838-79
Кислота серная,ч.д.а.,ГОСТ 4204-77,отн.пл.1,84,х.ч.,40%-ный и 20%-ный растворы
Хлороформ,ч.д.а.,ГОСТ 200-15-74
Этилацетат х.ч. ГОСТ 22300-76

Проявляющий реактив №1 /реактив Драгендорфа/ 850 мг азотнокислого висмута растворяют в 40 мл дистиллированной воды, прилива-ют 10 мл 40%-ного раствора серной кислоты и раствор, содержащий 8г иодистого калия в 30 мл воды.

Эта смесь устойчива в течение 3-х месяцев. Непосредственно перед проявлением из указанной смеси берут 6 мл, прибавляют 6 мл 20%-ного раствора серной кислоты.

Проявляющий реактив №2. К смеси, состоящей из 46 мл дистиллированной воды и 4 мл конц. соляной кислоты, прибавляют 1г азотистокислого натрия.

Проявляющий реактив №3. 3г едкого калия растворяют в 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 0,5 г α-нафтола.

Проявляющие реактивы №2 и №3 готовят непосредственно перед обработкой пластинок.

Расход растворов для обнаружения на одну пластинку составляет примерно 5 мл.

Стандартный раствор ФДН /концентрация 500 мкг/мл/. 2,5 мг ФДН /х.ч./ растворяют в ацетоне в мерной колбе на 50 мл. Раствор стабилен в течение 3-х месяцев при хранении в холодильнике.

2.3. Посуда и приборы

Аппарат для встряхивания 64 ТУ-64-1-2451-72
Баня водяная ТУ 64-1-2850-76
Воронки делительные,емк.250,500 мл,ГОСТ 10054-75
Испаритель вакуумный ротационный, ИР-1М ТУ 25-11-917-74
Камера для опрыскивания ТУ-11-430-70
Камера для хроматографирования размером 150 х 200 мм
Колбы мерные,емк.50,100 мл, ГОСТ 1770-74
Колбы круглодонные, ГОСТ 10394-72,емк. 50,100,150 мл

Пластинки стеклянные размером 13-18 см
Пипетки емк. 1,5,10 мл, ГОСТ 1770-74
Пульверизатор стеклянный
Ступка фарфоровая
Сито капроновое, размер отверстий 70-90 мем.
Цилиндры мерные емк. 25,50,100,250 мл, ГОСТ 1770-74

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Приготовление пластинок

Стеклянные пластинки тщательно моют раствором хромовой смеси, промывают проточной водой, затем дистиллированной и сушат.

Пластинки, покрытые тонким слоем окиси алюминия готовят следующим образом. Взвешивают 50г окиси алюминия и 5г гипса, смешивают с 70 мл дистиллированной воды, взбалтывают. Полученную массу равномерно наносят на 8-10 пластинок. Сушат пластинки в течение суток при комнатной температуре, хранят в специальных стеллажах закрытого типа.

2.4.2. Отбор проб.

Пробы для анализа отбирают согласно унифицированным правилам отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов, утвержденным Зам. Главного государственного санитарного врача СССР за №2051-79 от 21.08.1979г.

2.4.3. Подготовка проб

25-50 г воздушно-сухой почвы, растертой и просеянной через сито с размером отверстий 1-2 мм, помещают в плоскодонную колбу с пришлифованной пробкой на 250 мл.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция.

Пробу почвы экстрагируют 50 мл 0,1н раствором соляной кислоты в течение 1 часа при периодическом встряхивании содержимого колбы. Экстракт декантируют. Экстракцию повторяют еще дважды в течение 30 мин каждый раз. Экстракты обьединяют, фильтруют через плотный бумажный фильтр /синяя лента/. К фильтрату добавляют 4н раствор NaOH /~ 2,5 мл/ до pH=10-11, после чего ФДН экстрагируют трих-

ды хлороформом порциями по 50 мл. Экстракты объединяют, фильтруют через слой безводного сернокислого натрия и упаривают до нескольких капель /~0,05мл/. Остаток наносят на пластинку, покрытую сорбентом и хроматографируют.

2.5.2. Хроматографирование.

Приготовленный и сконцентрированный экстракт при помощи стеклянного капилляра количественно переносят на хроматографическую пластинку, покрытую тонким слоем сорбента. Справа от пробы наносят стандартные растворы ФДН микропипеткой в количестве 10-20 мкл, что соответствует 5-10 мкг /С=500 мкг/мл/. Точки нанесения пробы, стандартных растворов, направления хроматографирования приведены на рис.1. Производят двумерное хроматографирование. I подвижная фаза-диэтиловый эфир+этилацетат=1:1; II фаза -этилацетат+аммиак=18:0,4 R_f ФДН=0,55[x]. Объем подвижной фазы на камеру размером h =20 см, ℓ =14 см составляет 50мл.

После окончания хроматографирования пластинку сушат и обрабатывают реактивом №1 /реактивом Драгендорфа/. При наличии ФДН появляются красные пятна на светло-желтом фоне.

Возможен другой способ проявления хроматограмм. После окончания хроматографирования пластинку помещают в сушильный шкаф, нагретый до 170-180°С на 30-40 мин. После охлаждения пластинку обрабатывают реактивом №2/нитрит натрия в солянокислой среде/, затем реактивом №3 /раствор α-нафтола в щелочной среде/. При наличии ФДН появляются красные пятна на белом фоне.

2.6. Обработка результатов анализа.

Количественное определение производится путем сравнения площади пятен проб и стандартных растворов. Измерение площади осуществляется с помощью миллиметровой бумаги. Пропорциональная зависимость между площадью пятна и концентрацией препарата наблюдается до 10 мкг. При большем содержании на пластинку наносят часть раствора.

х/Примечание. Величина R_f препарата зависит от некоторых факторов активности слоя сорбента, концентрации аммиака и др. В случае отклонения величины R_f от указанной выше необходимо поменять соотношение компонентов второй подвижной фазы /если R_f низкое--добавить аммиак и, наоборот, если высокое - убавить/.

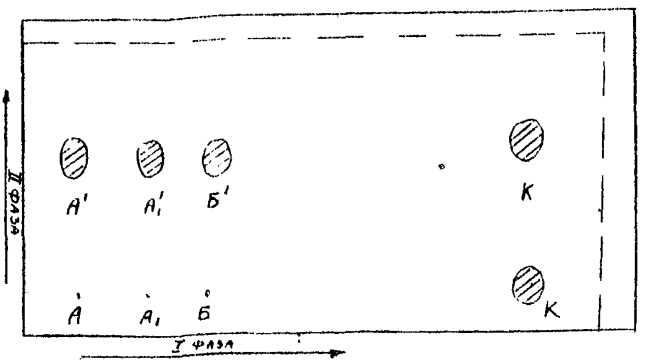


Рис. I

Тонкослойная хроматограмма стандартного раствора ФДН и анализируемой пробы

А, $А_I$ - точки нанесения стандартного раствора ФДН

А', $А'_I$ - зоны локализации вышеуказанных растворов ФДН после двумерного хроматографирования

Б - точка нанесения пробы,

Б' - зона локализации пробы после двумерного хроматографирования,

К - зоны локализации коэкстрактивных веществ.

Содержание препарата в анализируемой пробе в мг/кг почвы рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot S_2 \cdot 100}{P \cdot S_1 \cdot R}$$

где A - количество мкг стандартного раствора препарата
S_1 - площадь пятна стандартного раствора, мм^2
S_2 - площадь пятна пробы, мм^2
P - вес пробы, взятый на анализ в г.
R - процент определения, найденный предварительно,%

2.7. Требования техники безопасности.

Соблюдать требования техники безопасности, обычно рекомендуемые для работы с органическими растворителями, концентрированными кислотами.

3. Настоящая методика разработана во ВНИИГИНТОКСе г.Киев, Н.И.Киселевой, М.А.Клисенко, С.И.Гнед

При разработке методических указаний использована дерново-подзолистая, торфяная и черноземная / с содержанием 3% гумуса/ почва.

СОДЕРЖАНИЕ

ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

стр

1. Временные методические указания по газохроматографическому определению альфа-3 в почве, воде и растительном материале I
2. Временные методические указания по определению даконила в растительной продукции, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией 8
3. Временные методические указания по определению дактала в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии I4
4. Методические указания по определению остаточных количеств далапона в воде, почве, моркови, винограде и в хлопковых семенах методом тонкослойной хроматографией I9
5. Методические указания по определению ДД и ДДЭ в почве методом газожидкостной хроматографии 27
6. Временные методические указания по фотоэлектроколориметрическому определению глифтора в органах и тканях животных 35
7. Методические указания по определению пентацина методом газожидкостной хроматографии в семенах и зеленой массе люпина желтого. 43
8. Временные методические указания по определению сумицидина в корнеклубнеплодах, молоке, растениях, почве методом газожидкостной хроматографии. 52
9. Временные методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в мясе, органах и тканях животных хроматографическими методами 58
10. Методические указания по определению тиодана в растительных маслах методом газожидкостной хроматографии 65
11. Временные методические указания по определению остаточных количеств тотрила в луке зеленом, репчатом методом тонкослойной хроматографии 69

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Методические указания по определению фосфорорганических пестицидов (дифос,ДДВФ,хостаквик,цианокс,циодрин) в почве хроматоэнзимным методом 74

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Временные методические указания по определению бутилкантакса в почве,воде и растительном материале методом газожидкостной хроматографии 83
2. Временные методические указания по определению остаточных количеств дифенамида в почве, растениях и эфирных маслах методом газожидкостной хроматографией 90
3. Временные методические указания по определению дефолианта дроппа методом хроматографии в тонком слое в волокнах, листьях,семенах хлопчатника и в почве 96
4. Временные методические указания по определению остаточных количеств картоцида (фитона) в картофеле,огурцах,томатах луке,свекле и воде методом тонкослойной хроматографии. 102
5. Временные методические указания по определению КН-77 в воде методом тонкослойной хроматографии 107
6. Временные методические указания по определению линурона и дипрониона в луке зеленом,репчатом методом тонкослойной хроматографии 113
7. Временные методические указания по определению метирама в растительных образцах (яблоках,огурцах, томатах) газохроматографическим методом 121
8. Временные методические указания по определению митака в растительном материале, почве, воде, органах, тканях и молоке животных методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 129
9. Временные методические указания по определению нимрода в почве,воде,огурцах методом тонкослойной хроматографии 136

10. Временные методические указания по определению роданида натрия в семенах подсолнечника и воде методом тонкослойной хроматографии. 144
11. Временные методические указания по определению рубигана в яблоках и огурцах хроматографическим методом 149
12. Временные методические указания по определению остаточных количеств сангора в воде,почве и в растительных объектах методом газожидкостной хроматографии 155
13. Временные методические указания по определению стомпа в воде,почве и растительных соъектах методами газожидкостной,тонкослойной хроматографии и УФ-спектрофотометрии 167
14. Временные методические указания по определению сумилекса в воде,почве,семенах подсолнечника и биосредах методом тонкослойной хроматографии 183
15. Временные методические указания по определению остаточных количеств суффикса в почве хроматографическими методами 193
16. Временные методические указания по определению ТИ-78 в клубнях картофеля и воде 199
17. Методические указания по определению остаточных количеств тачигарена в почве тонкослойной хроматографией 205
18. Временные методические указания по определению томилона в воде,почве и растительном материале методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 211
19. Временные методические указания по определению ФДН / N,N -диметил-N-(3-хлорфенил)-гуанидина / в почве методом тонкослойной хроматографии 218
20. Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурон,которан,монурон,диурон,арезин, линурон,паторан,малоран) в почве, растительном материале и овощах методом газожидкостной хроматографии 225
21. Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурона,которана,монурона,диурона,дикурана,дозанекса,тенорана,фалорана,арезина,линурона,паторана,малорана) в воде, почве,растительной массе,овощах методом тонкослойной хроматографии 254
22. Методические указания по хроматографическому определению фенмедифама (бетанала) в воде,почве,сахарной свекле и биологических средах 244

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Временные методические указания по определению перопала в яблоках и почве методом тонкослойной хроматографии 257
2. Временные методические указания по определению действующего вещества препарата пликтран и его метаболитов (окись дициклогексилолова, циклогексилоловянная кислота) в воде, почве и растительном материале хроматографическим методом и неорганического олова в тех же средах спектрофотометрическим методом 263

РАЗНОЕ

I. Методические указания . Общие требования к методикам измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны 273

Л - 64298 от 200385, Тираж 2000 экз., Заказ № 1929

Типография ВАСХНИЛ

gost.e-ecolog.ru