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 1983

№ 2800-83

ВРЕМЕННЫЕ

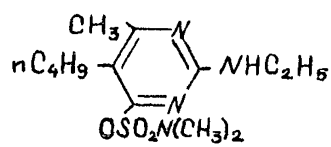
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИМРОДА В ПОЧВЕ, ВОДЕ, ОГУРЦАХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

I.I. Краткая характеристика анализируемого пестицида

Нимрод (ПП 588) выпускается фирмой Ай-Си-Ай (Англия) в виде 25% концентрата эмульсии (JF 4260) и 25% порошка (JF 4262).

Действующее вещество: 5-бутил-2-этиламино-6-метилпиримидил-4-диметил-сульфамат. Общее название: бупиримат.

Структурная формула:



Мол масса 316. Точка плавления: 50-51°С.

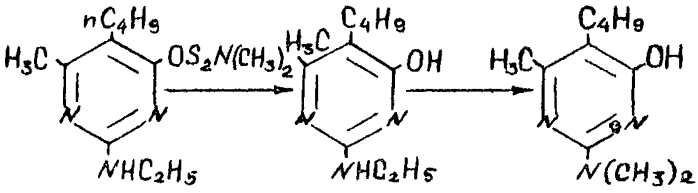
Внешний вид: бледнокоричневое восковидное твердое вещество.

Растворимость: почти нерастворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей.

нестабилен при повышенных температурах.

Токсичность для теплокровных: острая оральная $ЛД_{50}$ для крыс приблизительно 4000 мг/кг; для кроликов - 2000-4000 мг/кг.

В растениях бупиримат разлагается до этиримола и диметиримола, которые имеют более низкую токсичность для теплокровных:



бупиримат этиримол диметиримол

I.2. Область применения пестицида

Нимрод – фунгицид для борьбы с мучнисторосяными грибами. Обладает защитным куративным и отчасти системным действием.

2.Методика определения нимрода

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на извлечении препарата из исследуемой пробы одним из органических растворителей и последующем хроматографировании на пластинках "Силуфол" или алюминиевых, скрепленных гипсом в системах: н-гексан : этилацетат (70 :30) и н-гексан : ацетон : аммиак (66 : 30 : 4; 66 : 27 : 7).

Проявители:

I) 0,4% бромфеноловый синий в ацетоне и 3% водный раствор азотнокислого серебра смешать поровну (I : I).

2) Реагент Драгендорфа* готовится из двух компонентов:

Примечание * – Реагент Драгендорфа хороший проявитель, но если опрыскиваются пластинки "Силуфол", то концентрацию следует определить в течение первых минут , затем из-за присутствия крахмала и серной кислоты пластинка обугливается и чернеет.

а) 0,85 г азотнокислого висмута растворяют в 50 мл смеси воды и 40% H_2SO_4 и берут 10 мл для смешивания

б) 8 г калия йодистого растворяют в 20 мл воды

Смешивают растворы а и б. К 6 мл полученной смеси прибавляют 25 мл 1-2% серной кислоты.

2.1.2. Метрологическая характеристка метода

Диапазоны определяемых концентраций - 1-30 мкг в пробе.

Предел обнаружения: для воды - 0,025 мг/л; почвы - 0,1 мг/кг и огурцов - 0,1 мг/кг.

Размах варьирования: в воде от 7 до 10%; в почве - от 5 до 10%; в огурцах - от 5 до 15%.

Среднее значение определения стандартных количеств пестицида: в воде - 85%; в почве - 80% и в огурцах - 75%.

Число параллельных определений - 6.

Стандартное отклонение: для воды - 1,8; почвы - 3,2; огурцов - 1,65.

Относительное стандартное отклонение: для воды - 2,12; для почвы - 4,0; для огурцов - 2,2.

Определению могут мешать симтриазиновые соеди нения (карагард), имеющие близкие значения R_f .

2.2. Реактивы, растворы

Алюминий окись П степени активности, чда,

Ацетон, осч, ТУ 6-09-3513-75

Аммиак, чда, ГОСТ 3760-64

Бромфеноловый синий, водорастворимый индикатор, чда, ТУ 6-09-3719-74

Висмут азотнокислый, чда, ГОСТ 10216-62

н-Гексан, хч, ТУ 6-09-3375-78

Калий йодистый, чда, ГОСТ 4232-65

Кальций сернокислый, 2-х водный, чда, ГОСТ 3210-66

Натрий сернокислый безводный, хч, ГОСТ 4166-76

Петролейный эфир, ч,

Серебро азотнокислое, чда, ГОСТ 1277-75

Серная кислота, чда, ГОСТ 4204-66

Стандартный раствор нимрода в петролейном эфире: 100 мг кристаллического нимрода растворяют в мерной колбе в 100 мл петролейного эфира (маточный раствор). 10 мл маточного раствора переносят в мерную колбу и доводят до 100 мл петролейным эфиром (рабочий раствор). В 1 мл рабочего раствора содержится 100 мкг нимрода, 0,1 мл - 10 мкг и 0,01 мл - 1 мкг. Хранить в колбе с притертой пробкой, в холодильнике до 1-2 месяцев.

Уксусная кислота (10% раствор), чда, ГОСТ 61-69

Хлороформ, ГОСТ 20015-74

Хлористый кальций, ч, ГОСТ 4460-66

Этиловый спирт ректификат, ТУ 19П-39-69

Этиловый эфир уксусной кислоты, хч, ГОСТ 22300-76.

2.3. Приборы и посуда

Аппарат для встряхивания проб, АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73

Вата гигроскопическая

Весы равноплечие ручные (ВР-1; ВР-20; ВР-100), ГОСТ 359-54

Воронки химические, ГОСТ 8613-75

Воронки делительные ВД-3-250, ГОСТ 8613-75

Камера для хроматографирования (любой сосуд с притертой крышкой), ГОСТ 10565-74

Колбы плоскодонные на 500 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы конические на ... 150-250 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы мерные на 100 и 200 мл, ГОСТ 1770-74

Микропипетки для нанесения проб и стандартов 0,1-0,2 мл, ГОСТ 20292-74

Опрыскиватель

Палочки стеклянные

Пластинки стеклянные для нанесения сорбента, размером 90х120 мм

Пластинки "Силуфол" UV-254, Kavalier (ЧССР)

Прибор для отгонки растворителей (ротационный испаритель ИР-1М) , ТУ 25-11-917-74

Сито капроновое 100 меш

Сито с отверстиями 0,5 мм

Ступки фарфоровые

Эксикатор, ГОСТ 6371-77

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Приготовление хроматографических пластинок

Взвешивают 50 г окиси алюминия, предварительно просеянного через капроновое сито (100 меш), 5 г гипса (кальций сернокислый) тщательно растирают в ступке, переносят в коническую колбу на 250 мл, добавляют 75 мл воды и ставят на аппарат для встряхивания на 15-20 мин. Полученную сорбционную массу наносят на чистые пластинки (тщательно вымытые и протертые спиртом). Этого количества хватает на 9-10 пластинок.

Хроматографические пластинки сушатся в горизонтальном положении в течение 18-20 часов при комнатной температуре. До употребления они хранятся в эксикаторе над хлористым кальцием.

2.4.2. Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколи-

честв пестицидов", утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.1979 за № 2051-79.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция из исследуемых проб

Вода. Препарат экстрагируют из 200 мл воды н-гексаном или петролейным эфиром по 20-25 мл трижды, каждый раз встряхивая пробы по 15-20 мин. на аппарате для встряхивания. Экстракты объединяют, фильтруют через слой безводного сернокислого натрия (50-70 г) в колбу для отгонки растворителя и выпаривают досуха с помощью ротационного испарителя. Затем колбу обмывают небольшими порциями (0,2-0,3 мл) растворителя трижды и наносят на пластинку.

Почва. 100 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с отверстиями 0,5 мм, помещают в плоскодонную колбу на 500 мл, заливают ацетоном до покрытия пробы и ставят на 2 часа на аппарат для встряхивания. Экстракты отфильтровывают через бумажный фильтр со слоем безводного сульфата натрия (30-50 г), почву трижды промывают (по 25 мл). Объединенные и высушенные безводным сернокислым натрием экстракты выпаривают на ротационном испарителе, остаток смывают гексаном (0,1-0,3 мл) трижды и переносят на хроматограмму.

Если почвы богаты гумусом, можно извлекать сразу гексаном.

Огурцы. 50 г измельченной растительной массы помещают в колбу, заливают петролейным эфиром или гексаном до покрытия пробы и ставят на аппарат для встряхивания на 2 часа или оставляют на ночь. Трижды экстрагируют по 25 мл, экстракты объединяют в одну колбу, проводя через безводный сернокислый натрий (50-70 г) и выпаривают. Сухой остаток снимается тем же растворителем (0,2-0,3 мл) и наносится на хроматограмму. Слегка пигментированные растворы не мешают обнаружению препарата.

2.5.2. Хроматографирование

Подготовленные пробы количественно наносят на хроматографические пластинки так, чтобы диаметр пятна не превышал I-I,5 см.

Колбочки с препаратом 3-4 раза обмывают небольшими порциями (по 0,I-0,3 мл) соответствующего растворителя и также наносят на пятно. Рядом капают стандарты в 2-х или 3-х концентрациях (5, I0, 20 мкг).

Готовые пластинки помещают в хроматографические камеры, в которые залита одна из рекомендуемых смесей, покрывающая дно камеры на I-I,5 см. Время подъема растворителя 20-25 минут. Когда фронт растворителя поднимется на I0 см, пластинку вынимают и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения подвижного растворителя. Пластинку обрабатывают проявляющим реактивом. На каждую пластинку требуется от 4 до 6 мл проявителя.

Зоны локализации препарата обнаруживаются в виде синих пятен на серо-желтом фоне пластинки при опрыскивании БФС и ярко-оранжевых пятен на золотистом фоне пластинки, если обработка проводится реагентом Драгендорфа.

R_f нимрода на пластинке "Силуфол" в подвижных фазах: н-гексан - этилацетат (3,5 + I,5) составляет 0,43-0,45; н-гексан - ацетон - аммиак (I0,0 + 4,5 + 0,5) - 0,55-0,60.

На пластинках из окиси алюминия соответственно: R_{f_1} - 0,4 и R_{f_2} - 0,68.

2.6. Обработка результатов анализа

Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски, размера пятен испытуемых и стандартных растворов.

Расчет анализов проводят по формуле

$$X = \frac{A}{B} \cdot$$ где:

X – содержание препарата в пробе , мг/кг или мг/л;

A – количество препарата, найденное путем визуального сравнения со стандартным раствором;

B – навеска анализируемой пробы, г или мл.

3. Техника безопасности

Соблюдаются требования безопасности, обычно рекомендуемые для работы с химическими растворителями и концентрированными кислотами.

4. Разработчики

Баканова Н.В, АрмНИИЗР, г.Ереван

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