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 г.

№ 2494-83

Временные методические указания по определению метирама в растительных образцах(яблоках,огурцах,томатах)газохроматографическим методом

I. Краткая характеристика препарата

I.I. Метирам

I.2. Смешанная полимерная соль аминного комплекса цинк-*N*, *N'* - этилен-бис-дитиокарбамата и *N*, *N'*-поли - I,2-этилен-бис-(тиокарбамоил)-дисульфида.

I.3. $$\left[\begin{matrix}[(-S-CS-NH-CH_2-CH_2-NH-CS-S-)^2 \cdot Zn(NH_3)^{2+}] \\ (-S-CS-NH-CH_2-CH_2-NH-CS-S-)_I\end{matrix}\right]_x^3$$

x / I.

$C_{16}H_{33}N_{11}S_{16}Zn_3$ Мол. масса мономера 1088,6

I.4. Полинал, полирам-комби

I.5. В чистом виде твердое вещество светлокоричневого цвета, т.пл. 120°С(с разложением). В воде и большинстве органических растворителей практически нерастворим; относительно хорошо растворим в слабых водных растворах щелочей.Выпускается в виде 75% с.п.

ПДК в воздухе рабочей зоны 0,2 мг/м^3; в атмосферном воздухе:максимальная разовая доза 0,002 мг/м^3;среднесуточная (расчетная) доза 0,0005 мг/м^3,МДУ в продуктах питания I мг/кг.Используется путем опрыскивания в период вегетации для борьбы с болезнями пшеницы (ржавчина),сахарной овеклы и табака (пероноспороз), картофеля(альтернариоз и фитофтороз), томатов (комплекс болезней), лука(пероноспороз), яблони и груши (парша), виноградной лозы (милдью, краснуха). Сохраняемость в почве при нормах расхода I,8--6 кг/га I-6 месяцев.

2. Методика определения метирама

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на кислотном разложении метирама в присутствии двухлористого олова, выделении образующегося этилендиамина (ЭДА) из реакционной смеси колоночной ионообменной хроматографией, взаимодействии ЭДА с трифторуксусным ангидридом с последующим определением трифторацетата ЭДА газожидкостной хроматографией с электроно-захватным детектором (ЭЗД).

2.I.2. Метрологическая характеристика метода.

Минимально детектируемое количество	I0 нг
Нижний предел определения (чувствительность метода)	0,2 мг/кг
R - размах варьирования (%)	75,4-8I,3
C - среднее значение определения (%)	78,I
S' - стандартное отклонение (%)	6,7
Доверительный интервал среднего при p=0,95 и n=5) (%)	78,I^{+} 8,3

2.I.3. Избирательность метода.

Системные фунгициды беномил,ридомил, БМК и курдат определению не мешают. Анализу мешают этиленбис-дитиокарбаматы, образующие этилендиамин при кислотном разложении(цинеб,

полимарцин, манеб).

2.2. Реактивы и растворы.

Натрий гидроокись, хч., ГОСТ 4328-77

Натрий углекислый, хч., ГОСТ 4201-79

Олово двухлористое, чда, ГОСТ 36-78
Соляная кислота, хч., ГОСТ 3118-77

Кальций хлористый, ч, ГОСТ 4460-77, прокаленный

Трифторуксусный ангидрид, ч, ТУ 6-09-4135-75
(очищенный по п. 2.4.3.1.)
Этилендиамин дигидрохлорид, ч., ТУ 6-09-10-645-77

Бензол, хч., ГОСТ 5955-75

Полистирольный катионит КРС-8.п (80-120 мкм), ТУ 6-09-10-151-79
Натрий хлористый, хч, ГОСТ 4233-77
Натрий углекислый, хч, ГОСТ 4201-79 , насыщенный раствор.
Натрий хлористый, 1М раствор
Натрия гидроокись, 0,2н., 1н. и 2н. растворы
Фосфор пятиокись, чда, ТУ 6-09-4173-76

Соляная кислота, 1н. раствор
Олово двухлористое, раствор в 1н. HCl, 1 мг/мл.
Стандартная суспензия метирама в дистиллированной воде, 100 мкг/мл устойчива при хранении в холодильнике в течение месяца; перед анализом следует встряхивать 5 мин., 100 мл. достаточно для проведения 90-95 контрольных определений.

Стандартные растворы этилендиамина дигидрохлорида в насыщ. растворе натрия кислого углекислого: 12,5; 25; 50; 75 и 100 мкг/мл; устойчивы в течение дня; готовятся непосредственно перед анализом.
Гелий (или азот) особой чистоты, газообразный, ГОСТ 9293-74; 4 % ПЭГА (полиэтиленгликольадипат), ТУ 6-09-4544-77 на хроматоне N- AW-DMCS (0,16- 0,20 мкм).

3% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,16-0,20 мкм)
Стекловата обезжиренная
Фильтры бумажные, белая и синяя ленты, ТУ 6-09-1678-77

2.3. Приборы и посуда.

Хроматограф газовый Цвет-106 или аналогичный прибор, снабженный ЭЗД
Колбы конические плоскодонные со шлифом на 100 мл, ГОСТ 10394-72
Колба круглодонная двухгорлая со шлифами на 250 мл, ГОСТ 10394-72
Воронка капельная с пришлифованной пробкой на 100 мл, ГОСТ 8613-73
Трубка хлоркальциевая со шлифом
Термометр со шлифом с верхним пределом шкалы 100°С.
Насадка перегонная Кляйзена со шлифами и отводом для хлоркальциевой трубки
Баня водяная любого типа, например, ТУ 64-I-2850-76
Холодильник обратный со шлифом
Воронка Бюхнера диаметром 7 см., ГОСТ 9147-69
Колба Бунзена на 100 мл, ТУ 25-II-135-69
Пипетки на 0,1; 1 и 2 мл., ГОСТ 1770-74
Цилиндры мерные с притертой пробкой на 25 мл, ГОСТ 1770-74
Пробирки градуированные с пробкой на 5 мл, ГОСТ 1770-74
Эксикатор вакуумный, ГОСТ 6371-73
Насос водоструйный, ГОСТ 10396-75
Микрошприц на 10 мкл, тип МШ-10, ТУ 5Е2,833.024
Секундомер, ГОСТ 16820-71

2.4. Ход анализа.

2.4.1. Отбор проб

Пробы для анализа отбирают в соответствии с утвержденными МЗ СССР. Методическими указаниями по отбору проб для определения остатков пестицидов №2051-79 от 21.08.79 г.

2.4.2. Подготовка проб и кислотное разложение

Образцы растительного материала нарезают небольшими кусочками и пробу 10 г отвешивают в коническую колбу со шлифом емкостью 100 мл. Приливают 25 мл свежеприготовленного солянокислого раствора двухлористого олова, присоединяют обратный

холодильник и смесь кипятят I час. Колбу охлаждают и реакционную смесь фильтруют с отсосом на воронке Бюхнера с двумя дисками бумажных фильтров.

2.4.3. Ионообменная хроматография.

2.4.5. Подготовка смолы

20 мл смолы промывают суспендированием в 30 мл 2н.NaOH, взятой в количестве, достаточном для обеспечения сильно щелочной реакции смеси. Смоле дают осесть, мелкие частицы и надосадочную жидкость удаляют отсасыванием. Суспендирование с последующей декантацией повторяют при использовании в качестве промывной жидкости 30 мл Iн. NaOH и дистиллированной воды. Смолу превращают в H^+-форму суспендированием в 40 мл I н. HCI, кислоту удаляют, смолу переводят в Na^+- форму с помощью раствора 20 мл 2 н.NaOH, смесь оставляют на ночь, смолу промывают водой (40 мл) и затем дважды по 40 мл 0,2н.NaOH. Измеряют объем осевшей смолы, прибавляют равный объем 0,2н. NaOH и смесь хранят в плотно закрытой банке.

2.4.3.2. Подготовка колонки

Используют стеклянную колонку (I8 x I,5 см) с краном и небольшой пробкой из стекловаты, расположенной таким образом, чтобы обеспечить минимальный "пустой" объем. В заполненную наполовину водой колонку вносят 6 мл 50%-ной суспензии смолы КРС-8 п в 0,2 н.NaOH, после осаждения смолы через колонку пропускают со скоростью 30 мл /час последовательно I5 мл Iн. NaOH, I5 мл Iн,HCI и воду до нейтральной реакции элюента. Колонку заполняют свежей смолой после очередного анализа.

2.4.3.3. Хроматографическое выделение этилендиамина.

Фильтрат пропускают через колонку с катионитом со скоростью 25-30 мл/час и после адсорбции ЭДА колонку промывают I5 мл IM раствора хлористого натрия. Когда уровень промывного раствора достигнет поверхности смолы, кран колонки закрывают и оттянутый кончик колонки помещают в градуированную пробирку емкостью 5 мл. В колонку вносят 2 мл насыщенного раствора натрия кислого углекислого и начинают элкирование ЭДА: в колонку добавляют элюент и собирают 5 мл элюата.

2.4.4. Трифторацетилирование

2.4.4.I. Очистка трифторуксусного ангидрида

В двухгорлую круглодонную колбу вместимостью 250 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 50 г сухой пятиокиси фосфора и постепенно (в 3-4 приема), встряхивая колбу, из капельной воронки прибавляют 50 мл трифторуксусного ангидрида. В случае сильного разогревания колбы, обусловленного присутствием в реактиве большого количества трифторуксусной кислоты, колбу охлаждают холодной (ледяной) водой. Смесь выдерживают на водяной бане при 40°С 4 часа, оставляют на ночь и трифторуксусный ангидрид перегоняют при атмосферном давлении с насадкой Бунзена, собирая фракцию с т.кипения 39-45° С. Реактив хранят в герметично закрытой темной склянке.

2.4.4.2 Проведение реакции.

В градуированную пробирку емкостью 5 мл вносят 50 мкл концентрированной соляной кислоты и прибавляют 200 мкл элюата. Смесь испаряют досуха в вакуум-эксикаторе, содержащем твердую гидроокись натрия. Параллельно испаряют порцию (200 мкл) стандартного раствора ЭДА в насыщенном растворе бикарбоната натрия. К остаткам прибавляют по I00 мкл перегнанного трифторуксусного ангидрида, пробирки закрывают и оставляют на I час при обычной температуре. Избыток трифторуксусного ангидрида удаляют в вакуум- эксикаторе, к остаткам прибавляют по 50 мкл насыщенного раствора бикарбоната натрия, пробирки встряхивают трифторацетат ЭДА экстрагируют 0,4 мл бензола при встряхивании. Для газо-жидкостной хроматографии используют порции экстрактов по 2 мкл.

2.4.5. Условия определения газо-жидкостной хроматографией.

Хроматограф Цвет-I06 или другой модели с ЭЗД

Скорость протяжки ленты самописца 0,2 см/мин.

Рабочая шкала электрометра $20 \cdot 10^{-12}$

Стеклянная колонка длиной в 250 см и внутренним диаметром 3 мм, заполненная примерно I5 мл хроматона N-AW-DMCS (0,I6 - 0,20 мкм) с 4% ПЕГА

Температура испарителя, колонки и ЭЗД соответственно 200, 180 и 200° С.
Скорость гелия (или азота) 60 мл/мин.
Время удерживания трифторацетата ЭДА 5,5 мин
В хроматограф вводят 2 мкл рабочего раствора. Линейность детектирования сохраняется в пределах 20-200 нг.

2.5. Обработка результатов анализа.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартами по высоте хроматографических пиков. Содержание метирама в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$C = \frac{H_{пр} \cdot C_{ст} \cdot У}{H_{ст} \cdot У_{а} \cdot А} \text{ мг/кг , где:}$$

$H_{пр}$ – высота пика трифторацетата ЭДА в анализируемой пробе, мм;

$H_{ст}$ – высота пика трифторацетата ЭДА в стандартном растворе, мм;

$C_{ст}$ – содержание метирама, соответствующее содержание в стандартном растворе, нг (количество метирама вдвое превышает количество ЭДА);

$У_{а}$ – объем вводимой в хроматограф аликвоты, мкл (2 мкл);

У – общий объем конечного рабочего раствора, мл (0,4);

А – навеска анализируемой пробы, г (10г)

2.6. Альтернативная колонка для газо-жидкостной хроматографии.

Колонка стеклянная длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненная хроматоном N-А W-DMCS (0,16-0,20 мкл) с 3% SE-30. Температура испарителя, колонки и детектора соответственно 220, 200 и 240 °С; скорость газо-носителя 50 мл/мин. Время удерживания трифторацетата ЭДА 3,5 мин.

3. Требования безопасности

Общепринятые установленные требования техники безопасности при работе с ЛВЖ, кислотами, вредными химическими

веществами, электроприборами, сосудами под давлением и вакуумом.

4. Разработчики

Жемчужин С.Г, Карлова Л.В, Матюхина Е.Н, Сафонова Л.Н.- ВНИИФ, пос.Голицыно, Московская область.

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