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
врача СССР

А.И.Заиченко

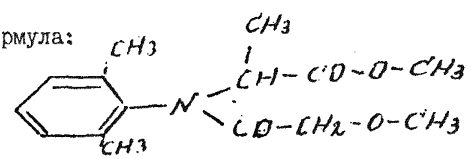
6 августа 1981 г.
№ 2426-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ по определению ридомила методом хроматографии в воде, почве, растительном метериале

I. Краткая характеристика препарата

Ридомил, металаксил, ЦГА-48988 (действующее начало - рацемат *N*-(2,6-диметилфенил)-*N*-(2-метоксиацетил)- аланинметиловый эфир.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{21}NO_4$

Молекулярная масса - 297,34

Химически чистое вещество - белые кристаллы, т.пл.71-72°С, летучесть незначительная (0,003 мг/м^3 при 20°С). В воде малорастворим (0,71% при 20°С), растворим в большинстве органических растворителей. Стабилен при условии хранения.

Ридомил - малотоксичный препарат ($ЛД_{50}$ для крыс 1433 мг/кг). Выпускается в виде 10, 25 и 50%-ного смачивающегося порошка, 5%-ных гранул. Используется в качестве специфического системного фунгицида избирательного действия для борьбы с фитофторозом картофеля, томатов, мильдью виноградной лозы, ложной мучнистой росой и корнеедом овощных и сахарной свеклы.

ДСК и ПДК не установлены.

2. Методика определения ридомила в воде, почве и растительном материале хроматографическим методом

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на экстракции препарата органическими растворителями, очистке экстракта и последующем определении методами ТСХ и ГЖХ.

2.I.2. Метрологическая характеристика методов определения ридомила в воде, почве и растительном материале (первый результат для ТСХ, второй - ГЖХ)

Метрологические параметры	Анализируемый объект		
	Вода	Почва	Раст.матер.
Диапазон определяемых концентраций, мг/л, мг/кг	0,0I-0,5 0,00I-0,I	0,I-0,5 0,0I-0,I	0,I-0,5 0,0I-0,I
Предел обнаружения, мкг	I 0,I	I0 I	I0 I
Предел обнаружения, мг/л, мг/кг	0,0I 0,00I	0,I 0,0I	0,I 0,0I
Среднее значение % обнаружения, при n=5	97 98	79 82	82,4 96
Стандартное отклонение, σ	3,6 2,2	9,2 5,36	5,36 4,9
Относительное стандартное отклонение, %, σ_z	3,7I 3,24	II,6 6,59	6,5 5,I
Доверительный интервал интервал среднего, %	±4,55 ±2,78	±II,5 ±6,7I	±6,76 ±6,I9

при α=0,95 n=5

2.I.3. Избирательность метода

Метод специфичен в присутствии ДДТ, ГХЦГ, ДДЕ, а также препаратов, применяемых как и ридомил при борьбе с ложной мучнис-

той росой (Каратан, Акрекс).

2.2. Реактивы и материалы

Ридомил, х.ч.
Хлороформ, ТУ 6-09-4263-76
Крахмал ГОСТ 10163-76
Гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78
Ацетон, ч.д.а. ГОСТ 2603-79
Эфир диэтиловый (мед), фарм.
Метилен хлористый, х.ч. ТУ 6-09-2662-77
метиловый спирт, х.ч. ГОСТ 6995-77
Соляная кислота, конц., х.ч. ГОСТ 3118-77
Уксусная кислота, ледяная, х.ч. ГОСТ 61-75
Калий марганцовокислый, х.ч. ГОСТ 20490-75
О-Толидин, ч. ТУ 6-09-2232-75
Калий иодистый, о.с.ч. 3-4 ТУ 6-09-3909-75
Натрий углекислый кислый, х.ч. ГОСТ 4201-79
Натрий сернокислый безводный, ч.д.а. ГОСТ 4166-76
Натрий хлористый, ч.д.а. ГОСТ 4233-77
Пластинки хроматографические "Силуфол" (ЧССР)
Наполнители для ГЖХ колонок:
1 газ-хром Q с 3% карбовакса 20М, силанизированный (0,16-0,18мм)
2 хроматон N-AW силанизированный ГМДС с 5% ХЕ-60 (0,20-0,25мм)
3 хроматон N-Super с 3% ОУ-225 (0,2-0,25 мм)
Газообразный азот в баллонах с редуктором
Газообразный водород в баллонах с редуктором
Стандартные растворы ридомила в гексане с содержанием 1 мкг/мл и 100 мкг/мл.

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф "Цвет-106" или аналогичный прибор, снабженный термоионным детектором.
Ртутно-кварцевая лампа ПРК-2 или ПРК-4, ТУ 16-535-280-74
Испаритель ротационный, ТУ 25-11-917-74, тип ИР-1М
Водоструйный насос стеклянный ГОСТ 10696-75
Колбы конические на 250, 500 мл ГОСТ 10394-72
Колбы мерные на 100 мл ГОСТ 1770-74
Воронки делительные на 1 л ГОСТ 861-75
Воронка Бюхнера ГОСТ 9147-73

Камера для хроматографирования ГОСТ 1065-66
Камера для опрыскивания
пипетки на 0,1, 1, 5 мл ГОСТ 20292-74
Пульверизатор стеклянный ГОСТ 19391-65
Стеклянная хроматографическая колонка 1000 х 3 мм
Микрошприц МШ-10 с ценой деления 0,2 мкл
Стеклянная хроматографическая колонка 20 х 1,6 см

2.4. Подготовка к определению

Проявляющие реагенты.

1) Приготовление проявляющего о-толидинового реактива:
160 мг о-толидина растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты, доводят объем водой до 500 мл, после чего прибавляют 1 г калия иодистого.

2) а) 1% водный раствор йодистого калия;
б) 3% раствор крахмала (ГОСТ 10163-76);
в) Этиловый спирт 96%.

Перед опрыскиванием смешивают растворы "а", "б" и "в" в соотношении 5:5:2.

Камера хлора: смешивают равные части 1,5% раствора калия марганцовокислого и 10%-ной соляной кислоты.

Подготовка хроматографической колонки: колонка заполняется общепринятым в хроматографировании способом. Колонка кондиционируется в течение 46 часов при температуре испарителя 250°С при скорости азота 100 мл/мин.

Подготовка хроматографической колонки для очистки: к 100 г кислой окиси алюминия прибавляют 19 мл воды, встряхивают и оставляют на ночь. Окись алюминия помещают в колонку 20 х 1,6 см (высота столбика 10 см), промывают гексаном (100 мл) и заливают гексаном.

2.4. Отбор проб

Отбор проб проводится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов" утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 2051-79, 21.08.1979 г.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция

Вода. 100 мл воды помещают в делительную воронку, добавляют 3 г натрия углекислого кислого (pH 7) и трижды экстрагируют хлороформом по 50, 50, 30 мл. Объединенные экстракты высушивают над безводным сернокислым натрием и отгоняют растворитель при температуре 30-35°С. Остаток растворяют в хлороформе (ТСХ) или ацетоне (ГЖХ) и анализируют далее.

Почва и растительный материал. 100 г почвы или растительного материала помещают в коническую колбу на 500 мл, добавляют 2-3 г натрия углекислого кислого (pH 7), заливают метанолом (200 мл и экстрагируют на механическом встряхивателе в течение 2 часов или оставляют на ночь.

Проверяют pH, который должен быть больше 7, в противном случае добавляют еще натрия углекислого кислого. Экстракт фильтруют через воронку Бюхнера и далее очищают его перераспределением между двумя несмешивающимися жидкостями и на колонке с окисью алюминия.

2.5.2. Распределение и очистка

Метанольный экстракт переносят в делительную воронку на 1 л, добавляют 200 мл воды и 20-30 г натрия хлористого. Трижды экстрагируют водно-метанольный экстракт метиленом хлористым порциями по 80 мл встряхиванием. Фракции с метиленом хлористым собирают, фильтруют, выпаривают досуха при температуре 30-35°С. Сухой остаток растворяют в 10 мл гексана и количественно переносят на хроматографическую колонку с окисью алюминия, залитую гексаном. Колбу дважды ополаскивают по 5 мл гексана и также переносят на колонку. Промывают колонку 100 мл гексана, затем 30 мл смеси гексана и диэтилового эфира (1:1). Оба элюата отбрасывают, а активный компонент элюируют из колонки дополнительными 80 мл смеси гексана и диэтилового эфира (1:1). Собранный элюат выпаривают на ротационном испарителе и хроматографируют.

2.5.3. Идентификация и количественное определение методом ТСХ

После отгонки растворителя, пробу с помощью ацетона коли-

чественно наносят на пластинку "Силуфол". Хроматографирование проводят в системе гексан-ацетон в соотношении 2:1. После высушивания пластинку подвергают УФ-облучению в течение 15-20 минут затем помещают в камеру хлора на 5 минут. После проветривания пластинки, ее опрыскивают раствором о-толидина. При наличии в пробе ридомила препарат проявляется темно-фиолетовым пятном на сером фоне с R_f 0,42±0,02.

2.5.4. Идентификация и определение методом газожидкостной хроматографии

Сухой остаток в колбе растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют аликвоту.

Условия хроматографирования:

Длина колонки	1 м	1 м	1 м
Диаметр колонки	3 мм	3 мм	3 мм
Твердый носитель	Газ-хром Q	Хроматон N-AW	Хроматон
Жидкая фаза	3% карбовакса 20М	5% ХЕ-60	3% ОУ-225
Температура колонки	210°С	210°С	180°С
Температура испарителя	230°С	250°С	240°С
Газ-носитель	азот		азот
Детектор	термоионный		
Скорость газа-носителя на выходе из колонки	40 мл/мин	26 мл/мин	25 мл/мин
Скорость потока водорода	40 мл/мин	26 мл/мин	15-18
Скорость потока воздуха	400 мл/мин	240 мл/мин	170
Скорость диаграммной ленты		240 мм/час	
Рабочая шкала электрометра		$2 \cdot 10^{-10}$ а	$\sim 2 \cdot 10^{-10}$
Объем вводимой пробы		2 мкл	
Линейность детектирования		1 - 25 нг	
Время удерживания	1 мин 38 сек	6 мин 25 сек	10,1 мин
Время анализа	5 мин		10 мин

2.6. Обработка результатов анализа

Количественная оценка хроматограмм в тонком слое проводится путем сравнивания площадей и интенсивности окраски пятен проб и стандартного раствора. Содержание препарата вычисляют по формуле:

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

где: X - содержание препарата в пробе, мг/л, мг/кг;
A - количество препарата в анализируемом объеме (навеске), найденное на хроматограмме, мкг;
P - количество пробы, взятой для анализа, мл или мг.

Количественное определение вещества в пробе, выявленное методом ГЖХ проводится путем соотношения со стандартом по площади пика по формуле:

$$X = \frac{6 \cdot S_2 \, V_2}{S_1 \cdot V_1 \cdot P},$$

где: X - количество препарата в пробе, мг/л, мг/кг;
S - площадь пика стандартного раствора, мм^2;
6 - количество вещества в стандартном растворе, введенном в хроматограф, нг;
- площадь пика пробы, введенной в хроматограф, мм^2;
V_1 - объем экстракта пробы, введенный в хроматограф, мкл;
V_2 - общий объем экстракта перед введением в хроматограф, мл;
P - общий объем или навеска анализируемой пробы, мл, г.

3. Требования безопасности

При проведении исследований соблюдать правила предосторожности, необходимые при работе с ядовитыми, взрывоопасными и легковоспламеняющимися веществами.

Указания подготовлены:
Бунятян Ю.А., Мурадян А.Г., Армянский филиал ВНИИГИНТОКС,а, г. Ереван
Ипатова Т.Н., Горкун Г.А., филиал ВИЗР,
Горенштейн Р.С.,ВНИИС,г.Одесса.

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