

**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.

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 био-препаратов 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 ИГиЛ им. Маршановского Е.И. и Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренко, **С.В.Донатко** (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

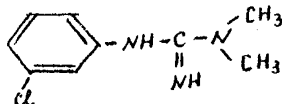
ВРЕМЕННЫЕ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФДН В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. 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°C

В чистом виде ФДН - кристаллы белого цвета. Хорошо растворим в ацетоне, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, метаноле. Плохо растворим в воде, петролейном эфире. ЛД₅₀ для крыс 438 мг/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 мучнисторосяными грибами, поражающими огурцы, сахарную свеклу, крыжовник, яблоки.

2. Методика определения ФДН

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на экстракции пестицида из анализируемой пробы

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

Обнаружение зон локализации ФДН производят реактивом Драгендорфа либо по реакции diaзотирования 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 / $n=5, r=0,95$ /

Нижний предел обнаружения ФДН с помощью реактива Драгендорфа-1,0-1,5 мкг; по реакции diaзотирования и азосочетания -0,5-0,8 мкг. Нижний предел определения препарата в почве - 0,08-0,1 мг/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 - $71\pm 5,5\%$.

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

n-Гексан, ч.д.а., 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 прокаливает при 180° и просеивает через сито 100 меш.

Натрий едкий, х.ч., ч.д.а, ч. ГОСТ 4328-77, 4н раствор
 Натрий сернистокислый 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. I, 19, 0, 1н раствор
 ℳ-нафтол, ч.д.а, ч. ГОСТ 5838-79
 Кислота серная, ч.д.а., ГОСТ 4204-77, отн.пл. I, 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 азотно-кислого висмута растворяют в 40 мл дистиллированной воды, прибавляют 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 ℳ-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 x 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 мкм.
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 Зап. 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 0,1N 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 объединяют, фильтруют через плотный бумажный фильтр /синяя лента/. К фильтрату добавляют 4н раствор NaOH /~ 2,5 мл/ до pH=10-11, после чего ФДН экстрагируют триж-

ды хлороформом порциями по 50 мл. Экстракты объединяют, фильтруют через слой безводного сернокислого натрия и упаривают до нескольких капель $\sim 0,05$ мл/. 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 /C=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, $d=14$ см составляет 50 мл.

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°C 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.

x/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/.

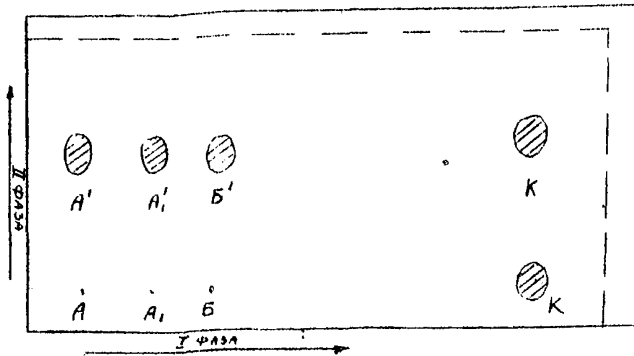


Рис. I

Тонкослойная хроматограмма стандартного раствора ФДН и анализируемой пробы

A, A₁ - точки нанесения стандартного раствора ФДН

A', A'₁ - зоны локализации вышеуказанных растворов ФДН после двумерного хроматографирования

B - точка нанесения пробы,

B' - зона локализации пробы после двумерного хроматографирования,

K - зоны локализации коэкстрактных веществ.

Содержание препарата в анализируемой пробе в мг/кг можно рассчитать по формуле:

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

где А - количество мкг стандартного раствора препарата

S_1 - площадь пятна стандартного раствора, мм²

S_2 - площадь пятна пробы, мм²

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

ГАМОИДОРГАНИЧЕСКИЕ 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	14
4. Методические указания по определению остаточных количеств далапона в воде, почве, моркови, винограде и в хлопковых семенах тонкослойной хроматографией	19
5. Методические указания по определению ДД и ДДБ 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 пентадина методом газожидкостной хроматографии в семенах и зеленой массе люпина и люпина .	43
8. Временные методические указания по определению сумицидина в корневых клубнеплодах, 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

ФОСФОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению фосфорорганических пестицидов (дифос, ДДВФ, хостаквик, цианокс, циодрин) в почве хромато-энзимным методом 74

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Временные методические указания по определению бутылкап-такса 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 ^{ДР 40 ДРС} газожидкостной хроматографией 90
3. Временные методические указания по определению дефолианта дронпа 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 лигурона и лирониона 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 моче 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 рубигина 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 объектах 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 томилола в воде, почве и растительном материале методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 211
19. Временные методические указания по определению ФДН / КI, КI -диметил-КI-(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 феномедифама (бетанала) в воде, почве, сахарной свекле и биологических средах 244

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- I. Временные методические указания по определению перофала в яблоках и почве методом тонкослойной хроматографии 257
2. Временные методические указания по определению действующего вещества препарата пликтран и его метаболитов (окись дихлоргексилолова, циклогексилолованная 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 № 1020

Типография ВАСХНИЛ