

**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 1983
№ 2800 - 83

ВРЕМЕННЫЕ

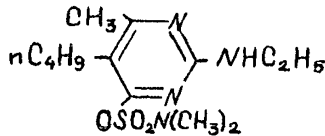
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ НИМРОДА В ПОЧВЕ,
ВОДЕ, ОГУРЦАХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

I. I. Краткая характеристика анализируемого пестицида

Нимрод (ПН 568) выпускается фирмой Ай-Си-Ай (Англия) в виде 25% концентрата эмульсии (ЖФ 4260) и 25% порошка (ЖФ 4262).

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

Структурная формула:



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

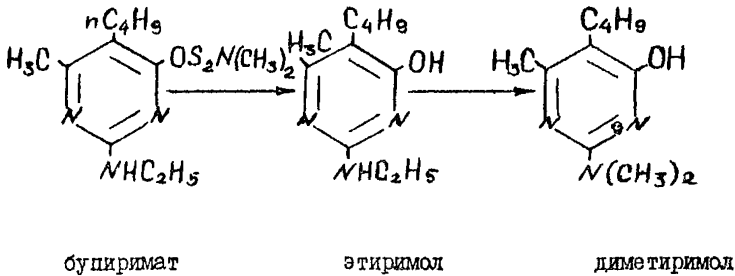
Внешний вид: бледнокоричневое восковидное твердое вещество.

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

нестабилен при повышенных температурах.

Токсичность для теплокровных: острая оральная ЛД₅₀ 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:



1.2. Область применения пестицида

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

2. Методика определения нимрода

2.1. Основные положения

2.1.1. 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:

- 1) 0,4% бромфеноловый синий в ацетоне и 3% водный раствор азотнокислого серебра смешать поровну (1 : 1).
- 2) Реагент Драгендорфа^ж готовится из двух компонентов:

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

а) 0,85 г азотнокислого вислута 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 характеристика 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 соединения (карагад), имеющие близкие значения R_f .

2.2. Реактивы, растворы

Алюминий окись II степени активности, чда,

Ацетон, осч, ТУ 6-09-5513-75

Аммиак, чда, ГОСТ 3760-64

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

Висмут азотнокислый, чда, ГОСТ 10216-62

n-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, АБУ-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 ЭЦ-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 90x120 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 6371-73

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 сернистый) 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, проводят 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.

Подготовленные пробы количественно наносят на хроматографические пластинки так, чтобы диаметр пятна не превышал 1-1,5 см.

Колбочки с препаратом 3-4 раза обмывают небольшими порциями (по 0,1-0,3 мл) соответствующего растворителя и также наносят на платно. Рядом капают стандарты в 2-х или 3-х концентрациях (5, 10, 20 мкг).

Готовые пластинки помещают в хроматографические камеры, в которые залита одна из рекомендуемых смесей, покрывающая дно камеры на 1-1,5 см. Время подъема растворителя 20-25 минут. Когда фронт растворителя поднимется на 10 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 БЭС 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 + 1,5) составляет 0,43-0,45; н-гексан - ацетон - аммиак (10,0 + 4,5 + 0,5) - 0,55-0,60.

На пластинках из окиси алюминия соответственно: R_{f1} - 0,4 и R_{f2} - 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

$$X = \frac{A}{B} \cdot \text{где:}$$

- 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

Балянова Н.В, АрмНИИЭР, г.Ереван

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 далафона 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 сульфакса 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 ташигарена 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