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 XIУ-я

Москва - 1984

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.

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ :

Л.Г. Александрова, Д.В. Гиренко, А.А.Калинина (секретарь), М.А. Клисенко (председатель), Г.И. Короткова, Г.А. Хохолькова (зам. председателя), В.Е. Кривенчук.

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного государственного
санитарного врача СССР
А.И. Заиченко
" 22 " октября 1981 г. № 2478-81

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ФОТОМЕТРИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭДИЛА В ВОДЕ, РАСТИТЕЛЬНОМ МАСЛЕ, СЕМЕНАХ ПОДСОЛНЕЧНИКА, ТРАВЕ

I. Краткая характеристика препарата

Препарат эдил представляет собой 50 % водный раствор солей I,I-диметил-дипиридилия. Структура этих солей в настоящее время точно не установлена.

2. Методика определения эдила в воде, растительном масле, семенах подсолнечника, траве

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на извлечении действующего вещества эдила из растительных продуктов раствором трихлоруксусной кислоты, выделении его из полученных экстрактов и воды с помощью катионита КУ-2, элюировании из катионита насыщенным водным раствором хлорида аммония и колориметрическом определении после восстановления гидросульфитом натрия.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций - 2,0 - 20 мкг в колориметрируемом объеме

Нижний предел определения в воде - 0,0I - 0,02 мг/л

Нижний предел определения в растительных продуктах - 0,20 - 0,25 мг/кг

Размах варьирования при определении в воде 9° - 76 %

Размах варьирования при определении в растительных продуктах 70 - 85 %

Среднее значение определения в воде - 93 %

Стандартное отклонение $\pm 0,59$ при n=4

Доверительный интервал среднего при P=0,95 и n=4 $93 \pm 2,3$ %

Среднее значение определения в растительных продуктах - 79 %

Стандартное отклонение $\pm$ 0,78 при n=5

Доверительный интервал среднего при P=0,95 и n=5 79±5,0 %

2.1.3. Определению мешают другие дипиридилиевые гербициды, однако совместно они не применяются.

2.2. Реактивы и растворы

Стандартный раствор эдила. Для приготовления стандартного раствора с концентрацией действующих веществ 50 мкг/мл 10 мг эдила растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Хранить раствор следует в затемненном месте в холодильнике. Раствор годен к употреблению в течение 5 дней.

Аммоний хлористый, хч, ГОСТ 3773-72, 2,5 % водный раствор, насыщенный водный раствор

Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118-77, 2 н водный раствор

Натр едкий, хч, ГОСТ 4328-77, 1 н, 2 н водные растворы

Гидросульфит натрия, ГОСТ 246-41

Восстанавливающий реактив. Растворяют 1 г гидросульфита натрия в 100 мл 1 н раствора едкого натра. Используют свежеприготовленный раствор (в течение 1 часа после приготовления).

Натрий хлористый, хч, ГОСТ 4233-77, насыщенный водный раствор

Калий железистосинеродистый, хч, ГОСТ 4207-65

Трихлоруксусная кислота, ч, ТУ 6-09-1926-77, 10 % водный раствор

Фенолфталеин

Фильтры бумажные беззольные, красная лента, размер 11 - 15 см

Вата стеклянная

Катионит КУ-2-8, ГОСТ 20298-74, натриевая форма. Подготовку катионита производят следующим образом. Товарный образец катионита (величина зерен 0,2 - 0,5 мм) помещают в химический стакан, заливают пятикратным по объему количеством насыщенного раствора хлористого натрия и оставляют для набухания на 24 часа. После этого раствор сливают декантацией, катионит переносят в делительную воронку, на дно которой предварительно помещают комок стеклянной ваты, и промывают 2 н раствором соляной кислоты до полного удаления ионов трехвалентного железа (проба с железистосинеродистым калием). После промывания кислотой уровень жидкости в воронке спускают до верхнего слоя катионита и отмывают катионит от избытка кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Для перевода очищенного катионита в натриевую форму его обрабатывают в делительной воронке 2 н раствором едкого натра. Обычно скорость пропускания раствора щелочи через катионит составляет 1 мл/мин. Обработку катионита щелочью заканчивают, когда концентрация едкого нат-

ра в вытекающем из воронки растворе будет равна концентрации в исходном (контролируют титрованием 2 н соляной кислотой). После пропускания раствора щелочи жидкость в воронке спускают до верхнего слоя катионита и промывают катионит дистиллированной водой. Полноту отмывания катионита от щелочи проверяют по фенолфталеину. Отмытый от щелочи катионит переносят на воронку Бюхнера, отфильтровывают, подсушивают на фильтровальной бумаге до такого состояния, чтобы зерна свободно отделялись друг от друга. Подготовленный таким образом катионит может длительное время храниться в банке с притертой пробкой.

Универсальная индикаторная бумага, ТУ 6-09-1181-71

2.3. Приборы и посуда

Весы аналитические

Весы технические

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 ПМ

Скальпель

Воронки делительные, ГОСТ 8613-64, вместимостью 250, 1000 мл

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50, 100 мл

Цилиндры измерительные, ГОСТ 1770-74, вместимостью 50, 250 мл

Колбы конические с пришлифованными пробками вместимостью 50, 250, 500 мл

Пипетки, ГОСТ 1770-74, вместимостью 1, 5, 10 мл с делениями на 0,01 и 0,1 мл

Микропипетки, ГОСТ 1770-74, вместимостью 0,1, 0,2 мл

Воронки простые конусообразные, ГОСТ 8613-64, диаметр 5 – 10 см

Хроматографическая колонка - стеклянная бюретка со стеклянным краном на 25 мл (длина 50 см, внутренний диаметр 0,9-1,0 см).

3,5 г воздушно-сухого очищенного катионита КУ-2 в натриевой форме заливают в стакане водой, оставляют на 4 – 5 часов и переносят в бюретку, на дно которой предварительно помещают комок обезжиренной стеклянной ваты. Воду в колонке спускают до верхнего уровня смолы. Затем через катионит пропускают последовательно 20 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия и 50 мл дистиллированной воды со скоростью 5 мл/мин. Воду в колонке снова спускают до верхнего уровня смолы. Подготовленная таким образом колонка готова для использования. Для каждого определения следует готовить новую колонку.

Аппарат для встряхивания

2.4. Подготовка к определению

Пробы для анализа отбирают в соответствии с утвержденными методическими указаниями.

Пробу травы измельчают скальпелем или ножницами.

2.5. Ход анализа

2.5.I. Извлечение пестицида из проб

I. Вода. 250 – 500 мл исследуемой воды пропускают через колонку с КУ-2 со скоростью 5 – 7 мл/мин. После этого колонку промывают I50 мл 2,5 % водного раствора хлорида аммония со скоростью 3 – 4 мл/мин. и элюируют препарат насыщенным водным раствором хлорида аммония со скоростью Iмл/мин. Собирают первые 50 мл элюата в мерную колбу на 50 мл. Содержимое колбы перемешивают.

2. Растительное масло. 25 г масла помещают в делительную воронку, приливают 50 мл I0 % раствора ТХУ с температурой 50-60°С и энергично встряхивают в течение 2 – 3 минут. После четкого разделения фаз нижний слой отделяют в другую делительную воронку, экстракцию повторяют 3 раза. Объединенные, в другой делительной воронке экстракты, и охлажденные до комнатной температуры промывают 50 мл н-гексана. После четкого разделения фаз нижний слой отделяют в колбу, гексан в воронке промывают 30 мл I0 % ТХУ, промывные воды объединяют с экстрактом в колбе и пропускают через колонку с КУ-2. Дальнейший ход анализа аналогичен определению эдила в воде.

3. Семена подсолнечника, трава. 25 г семян или 20 г измельченной травы помещают в коническую колбу, заливают I0 % раствором ТХУ, чтобы покрыть, и проводят извлечение препарата на аппарате для встряхивания в течение I5 минут. Экстракцию повторяют 3 раза. Каждый раз экстракт фильтруют через складчатый бумажный фильтр, предварительно смоченный раствором ТХУ. После фильтрования экстракта фильтр дважды промывают I0 % раствором ТХУ, объединяют промывные воды с основным экстрактом и пропускают полученный раствор через КУ-2 аналогично анализу воды и т.д.

2.5.2. Колориметрирование и построение калибровочного графика

На одно определение берут 20 мл элюата, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, приливают 4 мл восстанавливающего реактива, перемешивают и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора (голубой цвет) на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 ПМ со свето-

тофильтром № 8 в 5-сантиметровых кюветах против раствора, содержащего 20 мл насыщенного раствора хлорида аммония и 4 мл восстанавливающего реактива. Ввиду нестабильности окраски фотометрируемого раствора измерение оптической плотности проводят в течение первых 3 - 5 минут. Для измерения берут две порции элюата по 20 мл. Содержание действующего вещества эдила определяют по предварительно построенному калибровочному графику.

Для построения графика в ряд конических колб с притертой пробкой берут по 10 мл насыщенного водного раствора хлорида аммония, вносят туда по 0,05, 0,1 , 0,2 , 0,3 , 0,4 мл стандартного раствора эдила, что соответствует 2,5, 5, 10, 15, 20 мкг действующего вещества. Доводят объем в каждой колбе до 20 мл насыщенным раствором хлорида аммония, приливают по 4 мл восстанавливающего реактива и измеряют оптическую плотность растворов как описано выше. Калибровочный график строят в координатах "оптическая плотность - количество действующего вещества эдила в 20 мл насыщенного водного раствора хлорида аммония".

2.5.3. Проведение холостого опыта

Холостые опыты выполняют как описано в 2.5.1., 2.5.2 в отсутствии эдила.

2.6. Обработка результатов

Содержание действующего вещества эдила в колориметрируемом объеме определяют по калибровочному графику.

Содержание действующего вещества эдила в пробе вычисляют по формуле

$$X = \frac{A \cdot 50}{B \cdot 20}$$, где:

X - количество действующего вещества эдила в пробе, мг/кг (мг/л);

A - количество действующего вещества эдила, найденное по калибровочному графику, мкг;

B - навеска (объем) анализируемого образца, г (мл);

50 - общий объем элюата, мл;

20 - объем элюата, взятый для проведения реакции, мл

3. Требования безопасности

При работе с эдилом требуется соблюдать меры предосторожности,

предусмотренные инструкцией по технике безопасности при работе с ядохимикатами.

Необходимо соблюдать обычные правила безопасности при работе с электронагревательными и электроизмерительными приборами.

Примечание. Определению может мешать реглон, однако гербициды можно дифференцировать по окраске, качественно. После прибавления восстанавливающего реактива к элюату, содержащему эдил, раствор приобретает голубое окрашивание, при наличии реглона - зеленовато-желтое.

4. Методические указания разработаны Шмигидиной А.М., Ревой Н.И. (ВНИИГИНТОКС, Киев).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

I. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ:

	стр.
Агелона и ситрина	3
Актеллика и примипида	8
Алара	I3
Бензоилпропэтила и этилового эфира N-3,4- дихлорфенилаланина	I7
Беномила и БМК	22
Бентазона	30
Биоресметрина	35
Болстара	40
Бронокота	48
Бутилкаптакса	52
Бутокарбоксима	59
Гидрела	63
ГМК-Na	66
Даконила	70
Диазинона, эптама, гамма-изомера ГХЦГ, фенмедедифама, ленацила, фосфамида и пиразона	77
Дигидрела	89
Диквата	93
Зоокумарина	97
Карбофурана	I00
Крочетона	I04
Менида и 3-хлор-4-метиланилина	I08
Метазина и компонентов гербицидной смеси "карагард"	II3
Митака	II8
Офунака	I24
Пиктрана	I28
Ратиндана	I32
Раундана	I38
Ровраля	I43
Розалина	I48
Синтетических пиретроидов (амбуш, децис, рипкорд, сумицидин)	I54
Стомпа	I6I

стр.

Сумилекса 166
Томилона 173
Триморфамида 180
Фекама-трибуфона 186
Фталана 192
Препарата 242 и металлилхлорида (МХ) 200
Хостаквика 206
Эдила 210

II. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Хлорорганические пестициды

Методические указания по определению остаточных количеств гексахлорана (линдана) в сушеном картофеле полярографическим методом 218

Фосфорорганические пестициды

Методические указания по определению дифоса (абата) в продуктах животного происхождения методом тонкослойной хроматографии 218

Методические указания по определению метафоса, фосфамида и хлорофоса в сушеных овощах и плодах (картофель, морковь, петрушка, яблоки, груши, слива) методами тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии 223

Временные методические указания по определению метилнитрофоса, фенитрооксона и п-нитрокрезола в лесной растительности и почве тонкослойной хроматографией 241

Методические указания по определению трихлорметафоса-3 и его метаболитов в биоматериале методом газо-жидкостной хроматографии 252

Азотосодержащие пестициды

стр.

Методические указания по хроматографическому определению буторакбоксима в почве, воде и растительном материале 260

Методические указания по определению ,ІМК-Na, гидрела, дигидрела методом спектрофотометрии в воде, растительном материале (томаты, блоки, свекла). . 267

Временные методические указания по определению лонтрела в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии 275

Временные методические указания по определению паарлана методом газо-жидкостной хроматографии в почве, табаке и в табачном дыме 285

Временные методические указания по определению розалина в растительных объектах, воде и почве хромато-спектрофотометрическим методом 296

Методические указания по определению трефлана в воде, почве, томатах и капусте методом УФ-спектрофотометрии с использованием тонкослойной хроматографии 305

Методические указания по фотометрическому определению эдила в воде, растительном масле, семенах подсолнечника, траве 311

Методические указания по определению остаточных количеств цинеба в сушеных овощах и плодах фотометрическим методом 317

Биопрепараты

Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата вирин-диприона на растительных объектах ИФ-методом 325

Временные методические указания по определению остаточных количеств биопрепарата вирин-КШ на растительных объектах иммуно-флюоресцентным методом. .331