

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЕ-
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, НОРМАХ И ВНЕ-
ШЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

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

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агро-химических, 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 - М.А.Клисенко).

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

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного Государственного
врача СССР

А.И.Зайченко

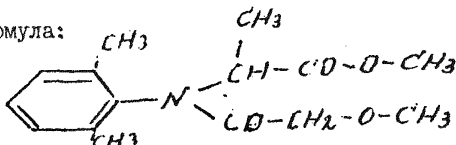
6 августа 1981 г.
№ 2426-81

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

I. Краткая характеристика препарата

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

Структурная формула:



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

Молекулярная масса - 297,34

Химически чистое вещество - белые кристаллы, т.пл. 71-72°C, летучесть незначительная (0,003 мг/м³ при 20°C). В воде мало-растворим (0,71% при 20°C), растворим в большинстве органических растворителей. Стабилен при условии хранения.

Ридомил - малотоксичный препарат (ЛД₅₀ 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, милдью виноградной лозы, ложной мучнистой росой и корневом оомикозе овощных и сахарной свеклы.

ДЖК и ПЖК не установлены.

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

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

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

2.1.2. 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	0,01-0,5 0,001-0,1	0,1-0,5 0,01-0,1	0,1-0,5 0,01-0,1
Предел обнаружения, мкг	1 0,1	10 1	10 1
Предел обнаружения, мг/л, мг/кг	0,01 0,001	0,1 0,01	0,1 0,01
Среднее значение % обнаружения, при $P=5$	97 98	79 32	82,4 96
Стандартное отклонение, \sqrt{s}	3,6 2,2	9,2 5,36	5,36 4,9
Относительное стандартное отклонение, %, \sqrt{z}	3,71 3,24	11,6 6,59	6,5 5,1
Доверительный интервал интервал ореднего, %	$\pm 4,55$ $\pm 2,78$	$\pm 11,5$ $\pm 6,71$	$\pm 6,76$ $\pm 6,13$
при $\alpha=0,95$ $n=5$			

2.1.3. Избирательность метода

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

той росой (Каратан, Акреко).

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

Пластины хроматографические "Силуфол" (ЧССР)

Наполнители для ЛХХ колонок:

1 газ-хром Q с 3% карбовакса 20М, силанизированный (0,16-0,18мм),

2 хроматон *N-AN* силанизированный ГМДС с 5% XE-60 (0,20-0,25мм)

3 хроматон *N-Silarto* 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.

Глушно-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 1063-66

Камера для опрыскивания

пипетки на 0,1, 1, 5 мл ГОСТ 20292-74

Цульверизатор стеклянный ГОСТ 19391-65

Стеклянная хроматографическая колонка 1000 x 3 мм

Микрошприц МШ-10 с ценой деления 0,2 мкл

Стеклянная хроматографическая колонка 20 x 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°C при скорости азота 100 мл/мин.

Подготовка хроматографической колонки для очистки: к 100 г окислой окиси алюминия прибавляют 19 мл воды, встряхивают и оставляют на ночь. Окись алюминия помещают в колонку 20 x 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 микро-количеств пестицидов" утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 2051-73, 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 (рН 7) и трижды экстрагируют хлороформом по 50, 50, 30 мл. Объединенные экстракты высушивают над безводным сернистым натрием и отгоняют растворитель при температуре 30-35°C. 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 (рН 7), заливают метанолом (200 мл и экстрагируют на механическом встряхивателе в течение 2 часов или оставляют на ночь.

Проверяют рН, 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°C. Сухой остаток растворяют в 10 мл гексана и количественно переносят на хроматографическую колонку с окисью алюминия, заливают 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 <i>a</i>	:	Хроматон <i>N²AW</i>	:	Хроматон
Жидкая фаза	3% карбовакса 20М	:	5% ХЕ-60	:	3% ОУ-225
Температура колонки	210°C	:	210°C	:	180°C
Температура испарителя	230°C	:	250°C	:	240°C
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	I - 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 сравнения 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:

$$X = \frac{6 \cdot S_1 \cdot Y_2}{S_2 \cdot Y_1 \cdot P},$$

где: X - количество препарата в пробе, мг/л, мг/кг;
 S_1 - площадь пика стандартного раствора, мм²;
 6 - количество вещества в стандартном растворе,
 введенном в хроматограф, нг;
 - площадь пика пробы, введенной в хроматограф, мм²;
 Y_1 - объем экстракта пробы, введенный в хроматограф, мкл;
 Y_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 легко воспламеняющимися веществами.

Указания подготовлены:

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

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

	Стр.
1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДД, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии.	I
2. Методические указания по определению ХОП и сим-триазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГЛХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и Яблоках методом ТСХ.	23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЛХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению боп-стара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЛХ.	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 каун-тора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ.	61

6. Методические указания по определению метилмеркапто-
фоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хме-
ля ГЖХ и ТСХ. 67
7. Временные методические указания по определению офу-
нака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водое-
мов. 76
8. Временные методические указания по определению протио-
фоса в растительном материале, почве и воде методами
ГЖХ и ТСХ. 82
9. Временные методические указания по определению се-
лектрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ
и ГЖХ. 91
10. Временные методические указания по определению хлоро-
фоса энзимно-хроматографическим методом в листьях
белладонны и траве мяты перечной. 98
11. Методические указания по определению в зерне и про-
дуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззаражи-
вания зерна и зернохранилищ, хроматографическими мето-
дами. 105

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению остаточных коли-
честв 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 розараля 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 ГЛХ. 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

1. Временные методические указания по определению геранилбутирата методом ГЛХ и ТСХ в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы. 195
2. Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и citrusовых методом газовой хроматографии. 206
3. Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГЛХ. 211
4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

5. Временные методические указания по определению омаита методами ГЛХ 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 ГЛХ.	247
Дополнения	258

Л- 71958 от 20.1.83г. Тираж 2000 экз., заказ № 1873

Типография ВАСХНИЛ