

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЬ-
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕ-
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ ПРИ МСХ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНей СРЕДЫ

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, агротехнических, 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 ИМПиТИ им. Мариновского 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.

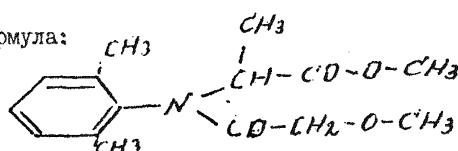
№ 2426-81

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

I. Краткая характеристика препарата

Ридомил, металаксил, ЦГА-48988 (действующее начало – рацемат N^{\prime} -(2,6-диметилфенил)- N^{\prime} -(2-метоксиацетил)-аланин-метиловый эфир.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4$

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 (LD_{50} для крыса 1433 мг/кг). Выпускается в виде 10, 25 и 50%-ного смачивающегося порошка, 5%-ных гранул. Используется в качестве специфического системного fungicida избирательного действия для борьбы с фитофторозом картофеля, томатов, мильлью виноградной лозы, ложной мучнистой росой и корнеедом овощных и сахарной свеклы.

ДСК и ИДК не установлены.

2. Методика определения ридомиля 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 ГХХ.

2.1.2. Метрологическая характеристика методов определения ридомиля в воде, почве и растительном материале (первый результат для ТСХ, второй - ГХХ)

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	I 0,1	10 I	10 I
Предел обнаружения, мг/л, мг/кг	0,01 0,001	0,1 0,01	0,1 0,01
Среднее значение % обнаружения, при $n=5$	97 98	79 82	82,4 96
Стандартное отклонение, \bar{s}	3,6 2,2	9,2 5,36	5,36 4,9
Относительное стандартное отклонение, %, Sz	3,71 3,24	II,6 6,59	6,5 5,1
Доверительный интервал интервал среднего, %	$\pm 4,55$ $\pm 2,78$	$\pm II,5$ $\pm 6,71$	$\pm 6,76$ $\pm 6,13$
при $\alpha=0,95$	$n=5$		

2.1.3. Избирательность метода

Метод специфичен в присутствии ДДТ, ГХЦ, 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

метилический 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. З-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

Пластиинки хроматографические "Силуфол" (ЧССР)

Наполнители для ГХ колонок:

1 газ-хром О с 3% карбованца 20M, силанизированный (0,16-0,18мм)

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

3 хроматон *N-SiFzC* 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.

Гуттно-кварцевая лампа ПРК-2 или ПРК-4, ТУ 16-535-280-74

Испаритель ротационный, ТУ 25-И-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 И060-66

Камера для опрыскивания

пипетки на 0,1, 1, 5 мл ГОСТ 20292-74

Пульверизатор стеклянный ГОСТ И9391-65

Стеклянная хроматографическая колонка 1000 x 3 мм

Микрошиприц 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 И0163-76);
- 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 кислой 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 микрокаличеств 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 (рН 7) и трижды экстрагируют хлороформом по 50, 50, 30 мл. Объединенные экстракты высушивают над безводным сернокислым 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 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°C. Сухой остаток растворяют в 10 мл гексана и качественно 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 пластиинки, ее опрыскивают раствором о-толидина. При наличии в пробе ридомиля препарат проявляется темно-фиолетовым пятном на сером фоне с λ 0,42 \pm 0,02.

2.5.4. Идентификация и определение методом газожидкостной хроматографии

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

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 N-10W	:	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			
Расовая шкала электрометра		$2 \cdot 10^{-10}$ а		$2 \cdot 10^{-10}$	
Объем вводимой пробы		2 мкл			
Линейность детектирования	I - 26 нА				
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:

$$X = \frac{G \cdot S_1 \cdot Y_2}{S_1 \cdot Y_1 \cdot P} - .$$

где: X - количество препарата в пробе, мг/л, мг/кг;
 S' - площадь пика стандартного раствора, мм^2 ;
 G - количество вещества в стандартном растворе,
введенном в хроматограф, нг;
- площадь пика пробы, введенной в хроматограф, мм^2 ;
 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 предосто-
рожности, необходимые при работе с ядовитыми, взрывоопасными
и легковоспламеняющимися веществами.

Указания подготовлены:

Бунятян Ю.А., Мурадян А.Г., Армянский филиал
ВНИЛГИНТОКСа, г. Ереван
Илатова 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, ДДА, -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.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблоках методом ТСХ.	23
ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ	
1. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЖХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению болистара 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 - аминометилбензойновой кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных количеств дуробана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ.	54
5. Временные методические указания по определению каунтара в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ.	61

6.	Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ.	67
7.	Временные методические указания по определению обунака 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

АЗОТСОДЕРЖАНИЕ 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

- | | | |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. | Временные методические указания по определению геранилбутирата 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 маргания в почве, воде, растениях (подсолнечнике, лука) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами.	230
7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов юенильного горючона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ.	247
Дополнения	258

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