

**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.Ванченко

" 12 " мая 1982 г.

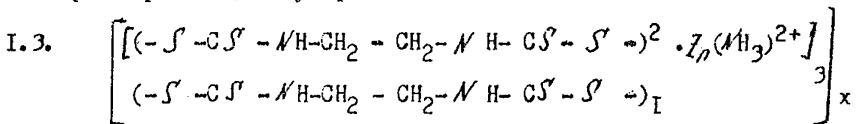
№ 2494-83

Временные методические указания по определению метирама в растительных образцах (яблоках, огурцах, томатах) газохроматографическим методом

I. Краткая характеристика препарата

I.1. Метирам

I.2. Смешанная полимерная соль аминного комплекса цинк- N, N' -этилен-бис-дитиокарбамата и N, N' -поли-1,2-этилен-бис-(тиокарбамоил)-дисульфида.



$x \neq I$.

$C_{16}H_{33}N_{11}S_{16}Zn_3$ Мол. масса мономера
1088,6

I.4. Полинал, полирам-комби

I.5. В чистом виде твердое вещество светлорозового цвета, т.пл. 120°C (с разложением). В воде и большинстве органических растворителей практически нерастворим; относительно хорошо растворим в слабых водных растворах щелочей. Выпускается в виде 75% с.п.

ПДК в воздухе рабочей зоны $0,2 \text{ мг/м}^3$; в атмосферном воздухе: максимальная разовая доза $0,002 \text{ мг/м}^3$; среднесуточная (расчетная) доза $0,0005 \text{ мг/м}^3$. МДУ в продуктах питания 1 мг/кг . Используется путем опрыскивания в период вегетации для борьбы с болезнями пшеницы (ржавчина), сахарной свеклы и табака (пероноспороз), картофеля (альтернариоз и фитофтороз), томатов (комплекс болезней), лука (пероноспороз), яблоны и груши (парша), виноградной лозы (милдью, краснуха). Сохраняемость в почве при нормах расхода $1,8-6 \text{ кг/га}$ $1-6$ месяцев.

2. Методика определения метирама

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на кислотном разложении метирама в присутствии двухлористого олова, выделении образующегося этилендиамина (ЭДА) из реакционной смеси колоночной ионообменной хроматографией, взаимодействии ЭДА с трифторуксусным ангидридом с последующим определением трифторацетата ЭДА газожидкостной хроматографией с электронозахватным детектором (ЭЗД).

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Минимально детектируемое количество	10 нг
Нижний предел определения (чувствительность метода)	0,2 мг/кг
R - размах варьирования (%)	75,4-81,3
S - среднее значение определения (%)	78,1
s - стандартное отклонение (%)	6,7
Доверительный интервал среднего при $p=0,95$ и $n=5$, (%)	$78,1^{\pm} 8,3$

2.1.3. Избирательность метода.

Системные фунгициды беномил, ридомил, БМК и курпат определению не мешают. Анализу мешают этиленбис-дитиокарбаматы, образующие этилендиамина при кислотном разложении (цинеб,

полимарцин, манеб).

2.2. Реактивы и растворы.

Натрий гидроокись, хч., ГОСТ 4328-77

Натрий углекислый, хч., ГОСТ 4201-79

Олово двухлористое, чда, ГОСТ 36-78

Соляная кислота, хч., ГОСТ 3116-77

Кальций хлористый, ч, ГОСТ 4460-77, прокаленный

Трифторуксусный ангидрид, ч, ТУ 6-09-4135-75

(очищенный по п. 2.4.3.1.)

Этилендиамин дигидрохлорид, ч., ТУ 6-09-10-645-77

Бензол, хч., ГОСТ 5955-75

Полистиральный катионит КРС-8.п (80-120 мкм), ТУ 6-09-10-151-79

Натрий хлористый, хч, ГОСТ 4233-77

Натрий углекислый, хч, ГОСТ 4201-79 , насыщенн
раствор.

Натрий хлористый, 1М раствор

Натрия гидроокись, 0,2н., 1н. и 2н. растворы

Фосфор пятиокись, чда, ТУ 6-09-4173-76

Соляная кислота, 1н. раствор

Олово двухлористое, раствор в 1н. HCl, 1 мг/мл.

Стандартная суспензия метирама в дистиллированной воде, 100 мкг/мл устойчива при хранении в холодильнике в течение месяца; перед анализом следует встряхивать 5 мин., 100 мл. достаточно для проведения 90-95 контрольных определений.

Стандартные растворы этилендиамина дигидрохлорида в насыщ. растворе натрия кислого углекислого: 12,5; 25; 50; 75 и 100 мкг/мл; устойчивы в течение дня; готовятся непосредственно перед анализом.

Гелий (или азот) особой чистоты, газообразный, ГОСТ

9293-74; 4. ПЭГА (полиэтиленгликольдиат), ТУ 6-09-4544-77

на хроматоне *N*-AW-D MCS (0,16- 0,20 мкм).

3% SE-30 на хроматоне *N-AW-DMC S* (0,16-0,20 мкм)
 Стекловата обезжиренная
 Фильтры бумажные, белая и синяя ленты, ТУ 6-09-1678-77

2.3. Приборы и посуда.

Хроматограф газовый Цвет-Юб или аналогичный прибор, снабженный ЭЗД
 Колбы конические плоскодонные со шлифом на 100 мл, ГОСТ 10394-72
 Колба круглодонная двухгорлая со шлифами на 250 мл, ГОСТ 10394-72
 Воронка капельная с притертой пробкой на 100 мл, ГОСТ 8613-73
 Трубка хлоркальциевая со шлифом
 Термометр со шлифом с верхним пределом шкалы 100°C.
 Насадка перегонная Кляйзена со шлифами и отводом для хлоркальциевой трубки
 Баня водяная любого типа, например, ТУ 64-1-2850-76
 Холодильник обратный со шлифом
 Воронка Бюхнера диаметром 7 см., ГОСТ 9147-69
 Колба Бунзена на 100 мл, ТУ 25-11-135-69
 Пипетки на 0,1; 1 и 2 мл., ГОСТ 1770-74
 Цилиндры мерные с притертой пробкой на 25 мл, ГОСТ 1770-74
 Пробирки градуированные с пробкой на 5 мл, ГОСТ 1770-74
 Экоикатор вакуумный, ГОСТ 6371-73
 Насос водоструйный, ГОСТ 10396-75
 Микрошприц на 10 мкл, тип МШ-10, ТУ 5Е2,833.024
 Секундомер, ГОСТ 16820-71

2.4. Ход анализа.

2.4.1. Отбор проб

Пробы для анализа отбирают в соответствии с утвержденными МЗ СССР. Методическими указаниями по отбору проб для определения остатков пестицидов **№2051-79 от 21.08.79 г.**

2.4.2. Подготовка проб и кислотное разложение

Образцы растительного материала нарезают небольшими кусочками и пробу 10 г отвешивают в коническую колбу со шлифом емкостью 100 мл. Приливают 25 мл свежеприготовленного соляно-кислого раствора двуххлористого олова, присоединяют обратный

холодильник и смесь кипятят 1 час. Колбу охлаждают и реакционную смесь фильтруют с отсосом на воронке Бюхнера с двумя дисками бумажных фильтров.

2.4.3. Ионообменная хроматография.

2.4.5. Подготовка смолы

20 мл смолы промывают суспендированием в 30 мл 2н. NaOH , взятой в количестве, достаточном для обеспечения сильно щелочной реакции смеси. Смоле дают осесть, мелкие частицы и надосадочную жидкость удаляют отсасыванием. Суспендирование с последующей декантацией повторяют при использовании в качестве промывной жидкости 30 мл 1н. NaOH и дистиллированной воды. Смолу превращают в H^+ -форму суспендированием в 40 мл 1н. HCl , кислоту удаляют, смолу переводят в Na^+ -форму с помощью раствора 20 мл 2н. NaOH , смесь оставляют на ночь, смолу промывают водой (40 мл) и затем дважды по 40 мл 0,2н. NaOH . Измеряют объем осевшей смолы, прибавляют равный объем 0,2н. NaOH и смесь хранят в плотно закрытой банке.

2.4.3.2. Подготовка колонки

Используют стеклянную колонку (18 x 1,5 см) с краном и небольшой пробкой из стекловаты, расположенной таким образом, чтобы обеспечить минимальный "пустой" объем. В заполненную наполовину водой колонку вносят 6 мл 50%-ной суспензии смолы КРС-8 п в 0,2н. NaOH , после осаждения смолы через колонку пропускают со скоростью 30 мл /час последовательно 15 мл 1н. NaOH , 15 мл 1н. HCl и воду до нейтральной реакции элюента. Колонку заполняют свежей смолой после очередного анализа.

2.4.3.3. Хроматографическое выделение этилендиамина.

Фильтрат пропускают через колонку с катионитом со скоростью 25-30 мл/час и после адсорбции ЭДА колонку промывают 15 мл 1М раствора хлористого натрия. Когда уровень промывного раствора достигнет поверхности смолы, кран колонки закрывают и оттянутый кончик колонки помещают в градуированную пробирку емкостью 5 мл. В колонку вносят 2 мл насыщенного раствора натрия кислого углекислого и начинают экирование ЭДА: в колонку добавляют элюент и собирают 5 мл элюата.

2.4.4. Трифторацетилирование

2.4.4.1. Очистка трифторуксусного ангидрида

В двухгорлую круглодонную колбу вместимостью 250 мл, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 50 г сухой пятиокиси фосфора и постепенно (в 3-4 приема), встряхивая колбу, из капельной воронки прибавляют 50 мл трифторуксусного ангидрида. В случае сильного разогревания колбы, обусловленного присутствием в реактиве большого количества трифторуксусной кислоты, колбу охлаждают холодной (ледяной) водой. Смесь выдерживают на водяной бане при 40°C 4 часа, оставляют на ночь и трифторуксусный ангидрид перегоняют при атмосферном давлении с насадкой Бунзена, собирая фракцию с т. кипения 39-45°C. Реактив хранят в герметично закрытой темной оклянке.

2.4.4.2 Проведение реакции.

В градуированную пробирку емкостью 5 мл вносят 50 мкл концентрированной соляной кислоты и прибавляют 200 мкл элюата. Смесь испаряют досуха в вакуум-эксикаторе, содержащем твердую гидроксид натрия. Параллельно испаряют порцию (200 мкл) стандартного раствора ЭДА в насыщенном растворе бикарбоната натрия. К остаткам прибавляют по 100 мкл перегнанного трифторуксусного ангидрида, пробирки закрывают и оставляют на 1 час при обычной температуре. Избыток трифторуксусного ангидрида удаляют в вакуум-эксикаторе, к остаткам прибавляют по 50 мкл насыщенного раствора бикарбоната натрия, пробирки встряхивают трифторацетат ЭДА экстрагируют 0,4 мл бензола при встряхивании. Для газо-жидкостной хроматографии используют порции экстрактов по 2 мкл.

2.4.5. Условия определения газо-жидкостной хроматографией.

Хроматограм Цвет-Ю6 или другой модели с ЭЗД

Скорость протяжки ленты самописца 0,2 см/мин.

Рабочая шкала элктрометра 20 • 10⁻¹²

Стеклоанная колонка длиной в 250 см и внутренним диаметром 3 мм, заполненная примерно 15 мл хроматона М-ДМ-ФМС (0,16 - 0,20 мкм) с 4% ПЕГА

Температура испарителя, колонки и ЭД соответственно 200, 180 и 200° С.

Скорость газа (или азота) 60 мл/мин.

Время удерживания трифторацетата ЭДА 5,5 мин

В хроматограф вводят 2 мкл рабочего раствора. Линейность детектирования сохраняется в пределах 20-200 нг.

2.5. Обработка результатов анализа.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартами по высоте хроматографических пиков. Содержание метирама в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$C = \frac{H_{\text{пр}} \cdot C_{\text{ст}} \cdot y}{H_{\text{ст}} \cdot y_a \cdot A} \text{ мг/кг, где:}$$

$H_{\text{пр}}$ - высота пика трифторацетата ЭДА в анализируемой пробе, мм;

$H_{\text{ст}}$ - высота пика трифторацетата ЭДА в стандартном растворе, мм;

$C_{\text{ст}}$ - содержание метирама, соответствующее содержанию в стандартном растворе, нг (количество метирама вдвое превышает количество ЭДА);

y_a - объем вводимой в хроматограф аликвоты, мкл (2 мкл);

y - общий объем конечного рабочего раствора, мл (0,4);

A - навеска анализируемой пробы, г (10г)

2.6. Альтернативная колонка для газо-жидкостной хроматографии.

Колонка стеклянная длиной 2 м с внутренним диаметром 3 мм, заполненная хроматоном *MSJ* (0,16-0,20 мкл) с *E-30*. Температура испарителя, колонки и детектора соответственно 220, 200 и 240 °С; скорость газо-носителя 50 мл/мин. Время удерживания трифторацетата ЭДА 3,5 мин.

3. Требования безопасности

Общепринятые установленные требования техники безопасности при работе с ЛВМ, кислотами, вредными химическими

веществами, электроприборами, сосудами под давлением и вакуумом.

4. Разработчики

Жемчужин С.Г, Карлова Л.В, Матюхина Е.Н, Сафонова Л.Н.-
ВНИИФ, пос.Голицыно, Московская область.

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 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 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, хлоргексилолованная 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