

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 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

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.

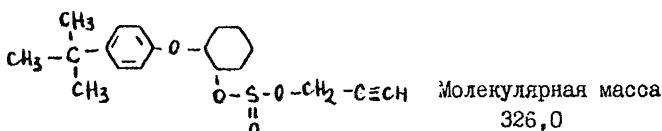
УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

А.И. Заиченко
22 октября 1981 г.
№ 2480-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ
ОМАЙТА МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ В ПОЧВЕ, В ВОДЕ И В РАСТЕНИЯХ.

1. Краткая характеристика препарата

Омайт-(пропартит)-2-(трет-бутилфенокси)циклогексил-2-пропилюсульфит



Темнокоричневая жидкость, нерастворим в воде, растворим в большинстве органических растворителей.

ЛД₅₀ для крыс и мышей 1800-2000 мг/кг.

Малотоксичен для пчел, других полезных насекомых и птиц.

Используется для борьбы с растительноядными клещами на плодовых культурах и хлопчатнике путем опрыскивания.

2. Методика определения омайта методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии в почве и воде.

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на определении омайта газожидкостной и тонкослойной хроматографией после извлечения из анализируемой пробы органическим растворителем и очистки на колонке с

адсорбентами.

2.1.2. Метрологическая характеристика методов определения омайта.

Метрологическая характеристика метода

Таблица I

| Анализируемый объект | Размах варьирования | Среднее значение | Относительное отклонение | Доверительный интер- валное от- клонение, % | дартное от средне- го % при =0,95 |
|------------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|---|--|
| Метод газожидкостной хроматографии | | | | | |
| Вода | 80-104 | 93,5± 3,4 | 3,70 | ± 6,48 | |
| Почва | 74-90 | 82,3± 2,3 | 2,80 | ± 7,20 | |
| Растения | 75-90 | 83,5± 3,5 | 3,0 | ± 6,50 | |
| Метод тонкослойной хроматографии | | | | | |
| Вода | 80-97 | 89,6±12,9 | 14,6 | ±15,2 | |
| Почва | 70-90 | 81,3±13,1 | 16,2 | ±18,5 | |
| Растения | 75-85 | 82,2± 3,9 | 10,1 | ±16,8 | |

Диапазон определяемых концентраций 0,025-0,05 мг/кг (мг/л)
Предел обнаружения 0,01 мг/кг (мг/л).

Реактивы и растворы

Ацетон ГОСТ 2603-79

Серебро азотнокислое ГОСТ 1277-81

Кислота лимонная ТУ 6-09-584-75

Алюминия окись для хроматографии ТУ 6-09-3916-75

Бензол ГОСТ 5955-75

Гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78

Натрий сульфат безводный, ч. ч. ГОСТ 4166-76

Уголь активированный, молотый, марки БАУ, КАД

Пластинки "Силуфол И-254" (Симафар, ЧССР)

Хлороформ, х.ч. ГОСТ 20015-74

Бромфеноловый синий ТУ 6-09-1058-76

Калий марганцевокислый ГОСТ 20490-75

Произвляющие реагенты

1. Бромфеноловый синий: 0,03 г бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона, затем доводят до 100 мл 0,5% водно-ацетоновым раствором азотнокислого серебра (1 часть воды и 3 части ацетона); 5% раствор лимонной кислоты в смеси вода-ацетон 1:3;

2. Калий марганцевокислый: 0,05% раствор в смеси вода-ацетон (1:2).

Носитель для хроматографической колонки - Хроматон (0,16-0,20 мм) с нанесенной неподвижной базой 5% SE-30 (Миниат. ЧССР)

Основной стандартный раствор симайта. 500 мкг/мл в ацетоне.

Хранят в течение 2-х месяцев в холодильнике.

Стандартный раствор симайта 10 мкг/мл в ацетоне. Хранят в течение 2-х недель в холодильнике.

2.3. Приборы и посуда

Прибор для отгонки растворителей (ротационный вакуумный испаритель МРТУ 42-2589-66

Колбы конические со шлифом на 250-500 мл ГОСТ 10394

Колбы круглодонные на 100-500 мл ГОСТ 10394-72

Делительные воронки на 0,5-1,0 л ГОСТ 8613-75

Колбы мерные на 100 мл ГОСТ 22524-77

Колонки для адсорбционной хроматографии (300 x 15 мм)

Пипетки на 0,1 мл и 1 мл ГОСТ 1770-74

Цилиндры мерные на 50-100 мл ГОСТ 1770-74

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (детектор постоянной скорости рекомбинации) - марки Цвет- 106, Цвет-110, газохром П109 и др.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренний диаметр 3 мм

Азот газообразный, особой чистоты, содержание O_2 не более 0,003% ГОСТ 9293-74.

2.4. Отбор, хранение и доставка проб

2.4.1. Отбор проб производится в соответствии с унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения

микроколичеств пестицидов, утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.1979 за № 2051-79.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

Вода. 500 мл пробы помещают в делительную воронку и экстрагируют омайт трижды по 50 мл хлороформа. Объединяют органический растворитель, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют при температуре бани не выше 50°C. Досуха упаривают на воздухе. Остаток в колбе растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют (ГЖХ и ТСХ).

Почва. 25 г пробы помещают в коническую колбу, заливают 50 мл смеси гексан-ацетон (7:1) и встряхивают 1 час. Раствор фильтруют через слой безводного сульфата натрия. Операцию проводят трижды. Объединенные экстракты концентрируют под вакуумом при температуре 40°C до объема 0,5 – 1,0 мл. Далее профильтруют на колонке. В стеклянную колонку (20 см x 2,0 см) помещают последовательно 3–4 г безводного сульфата натрия, 5 г окиси алюминия для хроматографии, 2 г активированного угля и снова 2 г безводного сульфата натрия. Колонку закрепляют строго вертикально и промывают 30 мл хлороформа, полученный элюат отбрасывают. После этого в колонку вносят пробу, которую предварительно в колбе для упаривания растворяют в 2–3 мл хлороформа. Как только проба полностьюпитается в сорбент, начинают элюирование омайта из колонки 50 мл хлороформа. Полученный элюат упаривают до объема 0,2–0,3 мл, затем остатки растворителя удаляют струей воздуха. Остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют (ТСХ, ГЖХ).

Растения. Навеску 10–25 г измельченного растительного материала (зеленые листья яблони, хлопчатника, виноградной лозы, плоды винограда, яблоки) заливают в конической колбе смесью гексан-ацетона (7:1), таким объемом, чтобы проба была полностью покрыта растворителем. Встряхивают 1 час. Экстракт декантируют в другую колбу. Экстракцию повторяют еще два раза. Объединенные растительные экстракты освобождают от восков, помещая пробы в морозильную камеру холодильника на полчаса или в смесь соли со льдом, далее пробы в холдном состоянии отфильтровывают через бумажный фильтр и концентрируют под вакуумом до 0,5–1,0 мл.

Остаток растворителя удаляют струей воздуха. После этого пробу переносят ацетонитрилом порциями по 3 мл (трижды) в деликатную воронку, объем вытяжки доводят до 50 мл дистиллированной воды. Из водно-ацетонитрильного раствора омайт реэкстрагируют в и-гексан три раза порциями по 100 мл в течение 15 минут. Объединенные гексановые фракции сушат безводным сульфатом натрия и концентрируют до объема 0,3-0,5 мл. Этот остаток переносят на хроматографические пластиинки или часть аликвоты вводят в хроматограф для количественного определения.

2.5.2. Идентификация и количественное определение омайта. 2.5.2.1. Метод газожидкостной хроматографии.

Носитель - Хроматон N-AW (0,16-0,20 мл)

Неподвижная фаза - 5% SE-30

Скорость азота - 70 мл/мин

Шкала электрометра - $20 \cdot 10^{-12}$ а

Температура колонки - 210°C

Температура испарителя - 230°C

Температура детектора - 230°C

Вводимый объем 4-6 мкл

Линейный диапазон детектирования 1,5-50 нг

Минимально детектируемое количество 10 нг

Время удержания при указанных условиях 5,7 мин

Количественное определение проводят путем сравнения расчитываемого пика с пиком, полученным при введении известного количества раствора при условии, что пики близки по величине и определение ведется в диапазоне линейности детектора. Количественную оценку пиков хроматограммы проводят по площади пика, расчитывая ее как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты.

Расчет ведут по формуле:

$$x = \frac{C_{ст} \cdot V_2 \cdot S}{S_{ст} \cdot V_1 \cdot P} ;$$

где: x - количество препарата в пробе, мг/кг; мг/л;

$C_{ст}$ - количество препарата во введенном в хроматограф стандартном растворе, мкг;

$S_{ст}$ - площадь пика стандартного раствора омайта, введенного в хроматограф, мм^2 ;

§ - площадь пика исследуемого раствора, мм^2 ;
V₁ - объем экстракта, введенный в хроматограф, мл;
V₂ - общий объем экстракта после упаривания, мл;
P - масса или объем анализируемой пробы, г (мл).

2.5.2.2. Метод тонкослойной хроматографии

Пробу, сконцентрированную до 0,3 мл, количественно переносят на пластинку "Силуфол". Параллельно наносят серию стандартных растворов с содержанием 3, 5, 10 мкг действующего вещества омайта. Хроматографируют в системе гексан-ацетон (4:1), просушивают и обрабатывают одним из проявляющих реагентов:

1. хроматограмму обрабатывают бромреноловым синим с последующим просушиванием, а затем раствором лимонной кислоты для обесцвечивания фона. Омайт проявляется в виде пятен синего цвета на желтом фоне пластиинки. Нижний предел обнаружения - 3 мкг;
2. Хроматограмму опрыскивают раствором марганцевокислого калия. После подсыхания пластиинки омайт проявляется в виде пятен желтого цвета на розовом фоне. Нижний предел обнаружения - 3 мкг.

омайта в системе н-гекса-этилон (4:1) составляет $0,46 \pm 0,05$. В качестве подвижного растворителя можно использовать бензол. омайта в этом случае составляет $0,53 \pm 0,05$.

Содержание омайта в исследуемом образце вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A}{P} \text{ мг/кг (мг/л)}$$

где: A - количество препарата, найденное на хроматограмме при сравнении со стандартами, мкг;

P - навеска почвы в г или объем воды в мл;

X - содержание омайта в пробе, мг/кг или мг/л.

2.6. Расчет результатов анализа.

Формулы расчета результатов анализа приведены в 2.5.2.

2.7. Техника безопасности.

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями и токсическими веществами.

3. Методика разработана Гиренко Д.Б., Клисенко М.А. (ВНИИ ГИИТОКС), Петровой Т.М. (ВИЗР, Ленинград), Швед Д.А. (ВНИИЗР, г. Раменъ).

СОДЕРЖАНИЕ

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 ГХХ. | 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 ГХХ и ТСХ. | 29 |
| 2. Временные методические указания по определению болстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГХХ. | 36 |
| 3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита - аминометилбензойной 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 каунтора 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 ПЕСТИЦИДОВ

| | | |
|----|---|-----|
| 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 ГХХ. | 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 ГХХ 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 ГХХ. | 211 |
| 4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. | 217 |

| | |
|--|-----|
| 5. Временные методические указания по определению остаточного 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 ивенильного 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