

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.

"УТВЕРЖДЛЮ"

Заместитель Главного Государственного  
санитарного врача СССР

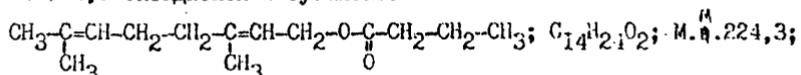
А.И.Заиченко

" 20 " октября 1981г. № 2463-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГЕРАНИЛБУТИРАТА МЕТОДАМИ ГЛАЗОЖИДКОСТНОЙ И  
ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПОЧВЕ, ВОДЕ, КОРЫ ДЛЯХ И  
ЛИСТЬЯХ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ

I. Краткая характеристика препарата.

Геранилбутират; гераниловый эфир масляной кислоты; 3,7-диметил-  
-(E)-2,6-октадиенол-1-бутоаноат:



бесцветная маслянистая жидкость с цветочным запахом; температура кипения 142-143°C/13 мм рт.ст.; показатель преломления  $n_D^{20}=1,4560$ ; удельный вес 0,9006; температура вспышки 110°C; растворим в органических растворителях — метиленхлориде, гексане, спирте, хлороформе, ксилоле, толуоле, ацетоне, нерастворим в воде; стабилен при хранении в герметически закрытой таре при 4-10°C.

Препарат не фитотоксичен и малотоксичен для теплокровных животных: LD<sub>50</sub> при оральном введении для белых мышей 3900-4400 мг/кг.

Рекомендуется использовать в качестве полового аттрактанта для борьбы с жуком щелкуном степным.

2. Методика определения геранилбутират а методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы.

### 2.1. Основные положения.

#### 2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении геранилбутират а органическим растворителем, очистке экстрактов методом препаративной хроматографии на кремневой кислоте, количественном определении методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на неподвижных фазах SE-30 и ХЕ-60.

#### 2.1.2. Метрологическая характеристика методов ГЖХ и ТСХ.

Диапазон определяемых концентраций 0,001 - 1,0 мг/кг.

Пределы обнаружения 0,004 мкг (ГЖХ) и 1,0 мкг (ТСХ).

Пределы обнаружения в почве 0,04 мг/кг (ГЖХ); 0,02 мг/кг (ТСХ);  
в воде 0,001 мг/л (ГЖХ и ТСХ);  
в корнеплодах свеклы 0,02 мг/кг (ГЖХ) и  
0,04 мг/кг (ТСХ);

в листьях свеклы 0,25 мг/кг (ГЖХ и ТСХ).

Средние значения определения, стандартные отклонения, доверительные интервалы приведены в таблице 1.

#### 2.1.3. Избирательность метода в присутствии пестицидов, близких по химическому строению и области применения.

Определению геранилбутират а не мешают фосфорорганические пестициды (метафос, рогор, метатион, цианокс, фозалон, элсан), обычно применяемые для борьбы с щелкунами.

## 2.2.Реактивы и материалы.

Н-гексан, ч., ТУ -6-09-3375-78.

Хлористый метилен, ч., ТУ-6-09-3716-74.

Диэтиловый эфир, медицинский.

Этиленгликоль, ч., ГОСТ 10164-75.

Фосфорно-молибденовая кислота, хч, МРТУ 6-09-4790-67.

Иод кристаллический, ч. ГОСТ 4159-79.

Неподвижные фазы для ГЖХ СЕ-30 или ХЕ-60.

Хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20мм) или N-AW-HMDS (0,16-0,20мм).

Сульфат магния, хч, ГОСТ 4523-77.

Кислота кремневая водная, ГОСТ 4214-78.

Окись магния, ГОСТ 4526-75.

Азот газообразный.

Водород газообразный.

Стандартные растворы геранилбутират в гексане различных концентраций (1,5,10,100,1000 мкг/мл).

## 2.3.Приборы, аппаратура и посуда.

Хроматограф серии "Цвет", снабжённый пламенно-ионизационным детектором.

Ротационный вакуумный испаритель любого типа.

Водоструйный насос.

Аппарат для встряхивания колб с пробами любого типа.

Колбы конические на 250 мл, ГОСТ 10394-72.

Колбы круглодонные на 500,250 100 и 50 мл, ГОСТ 10394-72.

Воронка делительная на 1,5-2 л, ГОСТ 8613-75.

Воронки химические, ГОСТ 8613-64.

Пинетки на 1-10 мл, ГОСТ 20292-74

Микропипетки на 0,1-0,2 мл, ГОСТ 1770-74.

Стеклянные пластины для ТСХ размером 8x16 см.

Пульверизатор стеклянный любого типа.

Сосуды для ТСХ объемом не менее 1 л с крышками.

Сосуды для препаративной хроматографии ( кристаллизаторы с крышками).

Эксикатор для обработки пластин парами иода.

Стеклянные колонки для хроматографа длиной 2м.

Микроприц ёмкостью 10 мкл, МШ ТУ 2.833.024.

#### 2.4. Отбор проб и подготовка к определению.

##### 2.4.1. Отбор проб.

Отбор проб производят в соответствии с унифицированными правилами отбора сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды, утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.8.1979, № 2051-79.

Для анализа используют средние пробы : измельчённой и просеянной почвы массой 50г, воды - объемом 1 л, измельчённых корнеплодов сахарной свеклы - массой 50г, измельчённых листьев - массой 10г.

##### 2.4.2. Приготовление пластин для анализа методом ТСХ:

1 г окиси магния (размер зерна 0,10 мм) смешивают с 0,1 г гипса, добавляют 3,7 мл дистиллированной воды, полученную смесь равномерно наносят на стеклянную пластину размером 8x16 см. После испарения воды пластину выдерживают 30 минут при 120<sup>0</sup>С.

##### 2.5. Проведение определения.

##### 2.5.1. Экстракция, очистка экстракта.

Почва. Пробу почвы массой 50 г трижды экстрагируют при встряхивании хлористым метиленом ( или диэтиловым эфиром) порциями по 80, 50, 50 мл в течение 40,10 и 5 минут соответственно. Объединённый экстракт сушат безводным сульфатом магния, добавляют 0,1 мл этилен-гликоля и упаривают на ротационном вакуумном испарителе (температура

бали не выше 25<sup>0</sup>С) до 1-2 мл. Остаток количественно переносят на пластину с незакреплённым слоем кремневой кислоты (толщина слоя 2 мм, размер зерна 0,10 мм) и элюируют гексаном. Затем соответствующую зону (после сопоставления со стандартом, который обнаруживают при обработке парами иода) переносят на фильтр Шотта и промывают 20 мл диэтилового эфира. Эфир упаривают досуха, добавляют необходимое количество гексана (для ГЖХ определения не менее 1 мл) и анализируют полученный раствор. Нижний предел обнаружения методом ГЖХ 2 мкг в пробе или 0,04 мг/кг.

Для качественного анализа методом ТСХ на пластину с окисью магния наносят очищенный экстракт (полностью при малых дозах геранилбутират, или его аликовотную часть при больших) и элюируют гексаном. После проветривания пластины опрыскивают 10%-ным спиртовым раствором фосфорно-молибденовой кислоты и нагревают при 120<sup>0</sup>С до появления пятен (10-15 минут). Нижний предел обнаружения 1 мкг в пробе или 0,02 мг/кг. R<sub>f</sub> геранилбутират 0,32-0,33.

#### Вода.

Пробу воды объемом 1 л помещают в делительную воронку и дважды экстрагируют хлористым метиленом порциями по 80 мл (2 и 1 мин.). Органический слой отделяют, сушат безводным сульфатом магния, добавляют 0,1 мл этиленгликоля и упаривают на ротационном испарителе до 1-2 мл. Остаток очищают методом препаративной хроматографии на кремневой кислоте как описано выше. Конечный объем для анализа методом ГЖХ не менее 0,5 мл; нижний предел обнаружения геранилбутират 1 мкг в пробе или 0,001 мг/л. Анализ методом ТСХ проводят на окиси магния, пробу наносят полностью (при малых дозах) или её аликовотную часть; нижний предел обнаружения 1 мкг в пробе или 0,001 мг/л.

Корнеплоды сахарной свеклы.

Пробу измельчённых корнеплодов сахарной свеклы массой 50 г экстрагируют дважды при встряхивании диэтиловым эфиром или хлористым метиленом ( по 80 мл в течение 30 и 15 минут). Объединенный экстракт сушат безводным сульфатом магния, упаривают и очищают как описано выше. Конечный объем раствора для ГЖХ определения не менее 0,5 мл; нижний предел обнаружения 1 мкг в пробе или 0,02 мг/кг. Для качественного анализа методом ТСХ на пластину наносят аликовую часть раствора ( соответствующую 25 г корнеплодов - при малых дозах, и менее), нижний предел обнаружения 1 мкг в 25 г или 0,04 мг/кг.

Листья сахарной свеклы.

Пробу измельчённых листьев массой 10 г дважды экстрагируют при встряхивании хлористым метиленом ( порциями по 40 и 30 мл в течение 30 и 15 минут соответственно), затем промывают листья ещё 20 мл растворителя. Объединенный экстракт сушат, упаривают и очищают как описано выше. Конечный объем раствора для ГЖХ определения не менее 1 мл; нижний предел обнаружения 2,5 мкг в пробе или 0,25 мг/кг. Для качественного анализа методом ТСХ на пластину пробу наносят полностью ( при малых дозах) или её аликовую часть, нижний предел обнаружения 2,5 мкг в пробе или 0,25 мг/кг.

2.5.2.Условия хроматографирования.

- 1) стеклянная колонка (2м x 3мм), заполненная хроматоном *N*-Aw-HMDC (0,16-0,20 :м) с 5% SE-30,  $t_{\text{колонки}}=190^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{испарителя}}=220^{\circ}\text{C}$ ; расходы газов : азота - 33, водорода - 30, воздуха - 300 мл/мин; при чувствительности шкалы электрометра  $2 \times 10^{-11}\text{A}$  минимально определяемое количество геранилбутират 0,04 мкг, линейная зависимость высоты хроматографического пика от концентрации соблюдается в интервале от 0 до 10 мкг/мл..

2) стеклянная колонка (2м x 3 мм), заполненная хроматоном N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 5% ХЕ-60,  $t_{\text{колонки}}=155^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{испарителя}}=180^{\circ}\text{C}$ ; расходы газов: азота -33, водорода - 28, воздуха -300 мл/мин; при чувствительности шкалы электрометра  $2 \times 10^{-11} \text{ А}$  минимально определяемое количество геранилбутират 0,04 мкг; линейная зависимость высоты хроматографического пика от концентрации соблюдается в интервале от 0 до 20 мкг/мл.

### 2.6. Обработка результатов.

Содержание геранилбутират в пробе при определении методом ТСХ (Х мг/кг) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{A}{P} , \text{ где}$$

A - содержание геранилбутират в пробе, найденное по сравнению со стандартом (мкг),

P - масса пробы, взятой для анализа (г),

X - содержание геранилбутират в пробе.

Содержание геранилбутират в пробе при определении методом ГХХ рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V_1 \cdot h_2 \cdot V \cdot 1000}{V_2 \cdot h_1 \cdot P} , \text{ где}$$

A - содержание геранилбутират в стандарте, мкг/мл,

$V_1$  - объем стандарта, введенного в колонку газового хроматографа, мкл;

$V_2$  - объем анализируемой пробы, введенной в колонку хроматографа, мкл;

$h_1$  - высота пика стандарта, мм;

$h_2$  - высота пика анализируемой пробы, мм;

V - общий объем анализируемой пробы, мл;

P - нагрузка, г.

2.7. Требования техники безопасности  
В процессе работы по данным методическим указаниям нужно придерживаться правил техники безопасности, рекомендованных при работе с химическими веществами.

У. Методические указания подготовлены: Албад И.А. ВНИИ БМЭР  
г. Киргизия

Таблица № I

Метрологическая характеристика ГЖХ метода количественного определения гератилбутират в объектах окружающей среды

Анализируемый объект	Экстрагент	Задано мг/кг	Число повторностей	Обнаружено в %	$S$ %	$S_{\text{станд.}}$ %	$(\bar{C} \pm \Delta C) \%$
1	2	3	4	5	6	7	8
почва	диэтиловый эфир	0,04I	4	80,5 102,0 84,9 100,0	10,75	11,70	$91,9 \pm 17,1$
	хлористый метилен	0,04I	4	74,9 67,7 80,5 77,6	5,48	7,29	$75,2 \pm 8,7$
	диэтиловый эфир	0,2054	4	94,0 90,2 93,8 98,0	3,20	3,41	$94,0 \pm 5,1$
	хлористый метилен	0,2054	4	85,9 82,2 74,5 80,5	4,75	5,88	$80,8 \pm 7,6$

Продолжение таблицы 1

	2	3	4	5	6	7	8
вода	хлористый метилен	$1,02 \times 10^{-2}$	6	89,7			
				95,0			
				96,3			
				100,1	3,77	3,91	$96,4 \pm 3,9$
				99,0			
				98,3			
				94,0			
				89,5			
				91,0	1,94	2,12	$91,7 \pm 3,1$
	диэтиловый эфир	$2,05 \times 10^{-3}$	4	92,5			
				94,0			
				89,5			
				94,0	2,16	2,34	$92,1 \pm 3,4$
				91,0			
корне- плоды сах. сырьё	диэтиловый эфир	$1,03 \times 10^{-3}$	4	95,0			
		0,4108	4	98,7	1,77	1,81	$97,6 \pm 2,8$
				97,7			
				98,8			

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8
корне- плоды сах. свеклы	диэтиловый эфир	0,1027	4	92,0 98,6 100,0 94,5	3,68	3,82	96,3 ± 5,9
		0,041	4	100,0 92,8 100,0 96,4	3,45	3,55	97,3 ± 5,5
		0,021	4	83,8 88,4 88,4 88,4	2,32	2,66	87,3 ± 3,7
	хлористый метилен	0,041	4	91,1 80,4 89,3 91,1	5,11	5,81	88,0 ± 8,2

Продолжение таблицы I

	2	3	4	5	6	7	8
листья сах. свеклы	хлористый метилен	1,027	4	84,7			
				89,8			
				84,0	3,2.	3,68	$87,1 \pm 5,1$
		0,514	4	91,0			
				93,5			
				82,2	5,58	6,33	$87,5 \pm 8,9$
		0,254	4	91,8			
				89,3			
				94,0	4,61	5,15	$89,6 \pm 7,3$
				83,3			

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 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 юенильного гормона (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