

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЬ-
ЛИДОВ 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
санитарного врача СССР

А.И.Заиченко

22 октября 1981 г.

№ 2457-81

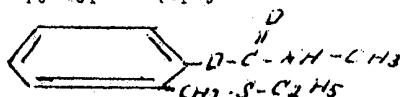
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по определению кронетона в воде, почве,
корнеклубнеплодах и растительном мате-
риале тонкослойной хроматографией.

I. Краткая характеристика препарата

I.1. Кронетон

I.2. N - Метил - 0 - 2-(Этилтиометил) фенил карбамат

I.3. Структурная формула



Молекулярная масса 225,31

I.4. Хокс 190I; Байер. 5548; Этиофенкарб

I.5. Химически чистое вещество - бесцветные кристаллы.

Растворимость в воде - 1,82 г/л, в толуоле, ксиоле, пропа-
ноле и хлористом метилене до 600 г/л. Выпускается в виде 50%-но-
го э.к. и 10%-ных гранул. Препарат умеренно опасен для теплокровных
животных. LD₅₀ для крыс при оральном введении 608 мг/кг

2. Методика определения кронетона

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на экстракции пестицида из анализируемых проф
органическим растворителем, очистке экстракта соляной кислотой
и хроматографии в тонком слое силикагена или на пластинках "Си-
лумар".

Проявление хроматограммы осуществляется после фоторазложения препарата в течение 10-15 минут облучением УФ-светом. Затем производят опрыскивание проявляющим реагентом. В качестве подвижной фазы применили систему растворителей изооктана-ацетона в соотношении 1:1 (по объему).

Количественное определение производится путем сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартных растворов.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода представлена в таблице.

2.1.3. Избирательность метода.

Метод специфичен, другие препараты в данных условиях хроматографирования определению не мешают.

2.2. Реактивы и растворы.

Хлороформ ТУ 6-09-4263-76

Ацетон, ч.д.а., ГОСТ 2603-79

Н-гексан, х.ч., МРТУ 6-09-2937-66

Изооктан, х.ч., ТУ-09-921-79

Калий иодистый, х.ч., ГОСТ 4232-74

Дифениламин, ч.д.а., МРТУ 46-09-57-62

Нитрат висмута, ч.д.а., ГОСТ 4110-75

Углерод четыреххлористый, х.ч., ГОСТ 20288-74

Соляная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-74

Серная кислота, х.ч., ГОСТ 4204-77

Железо треххлористое, х.ч., ГОСТ 4147-74

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76

Кальций сернокислый, ч.д.а., ГОСТ 3210-77

Пластинки "Силуфол //V-254"

Силикагель "Л" (ЧССР)

Стандартные раствор кронетона в хлороформе с содержанием 100 мкг/мл.

Проявляющие реагенты:

I. Железоиодидная комплексная соль по Стефану: к 3 мл 10%-ного раствора хлорида окисного железа добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты, 3 г йодида калия и дистиллированную воду до 10 мл. Реактив не теряет своих свойств в течение нескольких месяцев при условии хранения его в хорошо закрытых склянках из темного стекла.

2. Реактив Драгендорфа в модификации А.С. Тищенко. Растворяют 1,5 г нитрата висмута и 7,5 г йодида калия в 100 мл 2%-ной серной кислоты.
3. Свежеприготовленный насыщенный раствор дифениламина в ацетоне.

2.3. Приборы и посуда.

Водоотстойный или масляный насос, ГОСТ 10396-75

Воронки химические

Делительные воронки ВД-3-500 ГОСТ 8613-75

Колбы конические со шлифами и пробками на 250 и 500 мл
ГОСТ 10394-72

Колбы мерные на 100 мл ГОСТ 1770-74

Аппарат для вспрятывания АВУ-1, ТУ 64-1-1031-73

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ-25-11-917-74

Камера для хроматографирования

Камера для опрыскивания

Микропипетки 0,1 и 0,2 мл

Пульверизатор стеклянный

Лампа кварцевая ПРК-4

Шкаф сушильный

Фильтры бумажные

2.4. Отбор проб

Отбор и хранение проб производят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб", утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 2051-79 от 21 августа 1979 г.

2.5. Подготовка к определению

2.5.1. Приготовление пластинок

Стеклянные пластинки размером 9 x 12 см тщательно моют 3,5 г силикагеля марки А 5/40 (ЮССР) смешивают в ступке с 1,5 г сернокислого кальция, добавляют 30 мл дистиллированной воды, хорошо перемешивают и равномерно наносят на 5 пластинок. Сушат пластинки при комнатной температуре 17-18 часов, затем в сушильном шкафу 30 минут при 130-140°C и хранят в экскаторе или сухом сушителе.

2.6. Проведение определения

Вода. 200 мл воды помещают в делительную воронку. Кронетом экстрагируют тремя порциями хлороформа или четыреххлористым углеродом по 50 мл каждый раз в течение 5 минут. Объединенные экстракты фильтруют через слой безводного сернокислого натрия, отгоняют растворитель при температуре 40°C досуха и хроматографируют.

Картофель. 50 г чисто вымытого и измельченного картофеля помещают в колбу с притертой пробкой, заливают 75 мл изооктана, оставляют на ночь. Растворитель отфильтровывают через фильтр со слоем безводного сернокислого натрия, пробу трижды промывают изооктаном порциями по 20 мл. Объединенный экстракт переносят в колбу для отгонки растворителя, упаривают и хроматографируют.

Свекла, растительный материал и почва. Навеску (50г) измельченной свеклы или 25 г ботвы свеклы или картофеля, или 100 г почвы помещают в коническую колбу с притертой пробкой, заливают 75-100 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и оставляют на ночь. Фильтруют экстракты через складчатый фильтр со слоем безводного сернокислого натрия. Колбу и фильтр трижды промывают по 20-25 мл растворителя. Растворитель упаривают до суха. Сухой остаток переносят в делительную воронку 50 мл 0,5 н НС₂, фильтруя через плотный бумажный фильтр. Затем в воронку приливают 25 мл хлороформа и встряхивают в течение 5 минут. Операцию повторяют три раза. Хлороформенные экстракты фильтруют через слой безводного сернокислого натрия, отгоняют до объема 0,2-0,3 мл и наносят на хроматографическую пластинку.

2.6.1. Условия хроматографирования

Экстракты с помощью пипетки наносят на пластинку с тонким слоем силикагеля, либо на пластинку "Силуфол", рядом наносят стандартный раствор кронетона в количестве 5-10 мкг. Хроматографируют в смеси изооктан-адетон (1:1 по объему). После подъема фронта растворителей на 10 см, хроматографическую пластинку вынимают и проветривают в вытяжном шкафу 5-10 минут. Затем пластинку выдерживают в УФ-свете в течение 10-15 минут. После хроматограммы на стеклянных пластинках сбрасывают проявляющим реагентом № 1. На светло-желтом фоне пластинки проявляется яркое коричневое пятно кронетона с $R_f = 0,56 \pm 0,06$.

При опрыскивании пластинок реактивом Драгендорфа в месте локализации пестицида проявляются пятна красного цвета. Хроматограммы на пластинках "Сидуфол" обрываются до влажного состояния свежеприготовленным насыщенным раствором дифениламина в ацетоне и подвергают опять ультрафиолетовому облучению на 10-15 минут. При наличии кронетона в анализируемой пробе проявляется пятно синего цвета, величина Rf которого равняется $-0,47 \pm 0,05$.

2.6. Обработка результатов анализа

Количественное определение производят путем сравнения площади пятна пробы и того стандарта, площадь которого наиболее близка по величине к площади пятна пробы. Измерение площадей осуществляется с помощью промасленной миллиметровой бумаги. Пропорциональная зависимость между площадью пятна и концентрацией препарата наблюдается до 10 мкг. При большом содержании препарата на пластинку наносят часть экстракта. Содержание препарата в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot S_2}{P \cdot S_1};$$

где X - содержание пестицида в анализируемой пробе, мг/кг, мг/л;

A - содержание препарата в стандартном растворе, мкг;

S_1 - площадь пятна стандартного раствора, мм^2 ;

S_2 - площадь пятна пробы, мм^2 ;

P - вес или объем пробы, взятой на анализ в г или мл.

3. Требования безопасности.

Соблюдать все требования безопасности, рекомендованные для работы с органическими растворителями и со среднетоксичными пестицидами.

При работе с квартцевой лампой необходимо пользоваться свето защитными очками.

4. Методические указания разработаны
к.о.-хн В.С.Буторовым, к.о.-х.нс Н.Г.Зелениной, д.х.н. Кулинцовой-
(ЗНИКЭР, Раменъ, Воронежской обл.)

Таблица

Метрологическая характеристика метода определения кронетона
с помощью тонкослойной хроматографии. Диапазон определяемых
концентраций 0,025 - 0,3 м/л или мг/кг.

Анализируемая проба	Число параллельных определений	Размах вариации, %	Предел обнаружения, мг/л, мг/кг	Среднее значение определения	Стандартное отклонение, %
	шт.				
Вода	5	16	0,025	90,0	6,4
Свекла	5	22	0,2	85,0	9,0
Картофель	5	20	0,2	87,0	8,4
Ботва	5	20	0,3	83,0	6,6
Почва	5	17	0,1	84,0	6,7

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