

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЕ-
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, НОРМАХ И ВНЕ-
ШЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

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

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

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агро-химических, 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 - М.А.Клисенко).

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПТИ им. Маршановского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"Утверждаю"

Заместитель Главного
Государственного санитарного
врача СССР

А.И. Заиченко

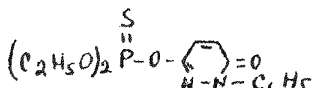
" 22 " октября 1981 г.

№ 2468-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОФУНАКА МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПОЧВЕ, РАСТЕНИЯХ И ВОДЕ ВОДОЕМОВ

1. Краткая характеристика препарата.

Офунак (пиридафентин)- О - (2 - фенилпиридазон - 3 - ил - 6)-¹
0,0 диэтилтиофосфат.



Мол.масса 340,1

Светло-желтое кристаллическое вещество, температура плавления 55-56°. Практически нерастворим в воде, хорошо растворим в ацетоне, спиртах.

ЛД₅₀ для крыс - 850 мг/кг.

Предложен в качестве инсектицида для борьбы с вредителями риса, плодовых деревьев, овощных культур и зерновых. При применении в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур применяется при норме расхода 0,7-2 кг/га.

2. Методы определения офунака методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии в воде, почве и растениях.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на определении газожидкостной и тонкослойной

хроматографией офунака после извлечения из исследуемой пробы органическим растворителем, очистке от контрактивных веществ в системе жидкость-жидкость.

2.1.2. Метрологическая характеристика методов определения офунака

Анализируемый объект	Размах варьирования	Среднее значение	Относительное стандартное отклонение	Доверительный интервал среднего, % при $\alpha = 0,95$
----------------------	---------------------	------------------	--------------------------------------	--

Метод газожидкостной хроматографии

Вода	80-102	94,1 ± 2,9	3,10	± 7,05
Почва	70-92	79 ± 2,9	3,7	± 9,50
Растения	76-90	80,6 ± 2,0	2,48	± 6,90

Метод тонкослойной хроматографии

Вода	84-91	87,5 ± 6,2	7,1	± 9,83
Почва	70-95	77,0 ± 10,9	14,2	± 19,6
Растения	70-82	76,4 ± 9,1	12,0	± 16,8

Диапазон определяемых концентраций 0,02 - 0,05 мг/кг (мг/л).
Предел обнаружения: в воде 0,01 мг/л; в почве и растениях - 0,04 мг/кг.

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон ГОСТ 2603-79

Гексан, х.ч. ТУ 6 09-3375-78

Натрия сульфат безводный, ч. ГОСТ 4166-76

Нитрат калия основной, ч. ГОСТ 4110-75

Винная кислота, ч. ГОСТ 5917-77

Иодид калия, х.ч. ГОСТ 4232-81

Мальвовый сахарокислый, ч.ч. ГОСТ 3210-77

Силикагель ИС 5/40 м + 13% глины тонкослойной хроматографии (Сметарел, СССР)

Проявляющие реагенты:

Основной раствор: А - 17 г основного нитрата висмута растворяют в 80 мл дистиллированной воды и добавляют 20 г винной кислоты.

Б - 16 г иодида калия растворяют в 40 мл дистиллированной воды
Растворы А и Б смешиваются 1 : 1.

Рабочий раствор: Из приготовленного основного раствора для обработки пластинок отбирают 1 мл, прибавляют 2 г винной кислоты и разбавляют 10 мл дистиллированной воды.

Носитель для хроматографической колонки-Хроматон N-AW (0,16-0,20 мм) с нанесенной неподвижной фазой 5% SE-30 (Сметарол, СССР).

Основной стандартный раствор офунака №1: 100 мг/мл в ацетоне. Хранят в течение 2-х месяцев в холодильнике.

Стандартный раствор офунака №2 - 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 шлифами на 250-500 мл ГОСТ 10394-72

Колбы круглодонные для отгонки растворителей ГОСТ 10394-72

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

Колон мерные на 100 мл ГОСТ 22524-77

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, Газохром и др.

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

Пластины стеклянные 9 x 12 см

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 г. за № 2051-79

2.4.2. Приготовление пластинок.

14 г силикагеля ЛД 5/40_μ смешивают с 1 г гипса, тщательно растирают, добавляют 40 мл воды, хорошо перемешивают. 7-8 г сорбционной массы равномерно наносят на пластинку общепринятым способом.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

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

Почва. 25 г пробы помещают в коническую колбу, прибавляют 10-15 мл воды и хорошо перемешивают, заливают 50 мл смеси ацетон-вода (1:1) и встряхивают 1 час. Раствор фильтруют. Фильтрат переносят в делительную воронку, добавляют 150 мл дистиллированной воды и экстрагируют эфиром трижды по 50 мл хлороформа. Объединяют растворитель, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до объема 0,2-0,3 мл, досушка упаривают на воздухе. Остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГЖХ, ТСХ).

Облоки. 25 г измельченной пробы заливают 50 мл смеси ацетон-вода (1:1), встряхивают 1 час. Раствор фильтруют, переносят фильтрат в делительную воронку, добавляют 150 мл дистиллированной воды и экстрагируют эфиром трижды по 50 мл хлороформа. Объединенный органический растворитель сушат безводным сульфатом натрия, досушка упаривают на воздухе. Остаток в колбе растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГЖХ, ТСХ).

2.5.2. Идентификация и количественное определение эфира.

2.5.2.I. Метод газожидкостной хроматографии.

Хроматографические параметры	ЭЗД	(ДПР)	ТИД
Носитель	Хроматон N-AW		
Неподвижная фаза	5% SE-30		5% SE-30
Скорость газа-носителя (азота)	60 мл/мин		20-22 мл/мин
Расход водорода	-		14-17 мл/мин
Расход воздуха	-		400 мл/мин
Шкала электрометра	20.10 ⁻¹² а		2.10 ⁻¹⁰ а
Температура колонки	210°C		190°C
Температура испарителя	220°C		220°C
Температура детектора	230°C		-
Вводимый объем	5 мкл		5 мкл
Линейный диапазон детектирования	4-5 нг		3-20 нг
Минимально детектируемое количество	4 нг		3 нг
Время удерживания при указанных условиях	6,7 мин		8,2 мин

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

Расчет ведут по формуле:

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_2 \cdot S}{S_{\text{ст}} \cdot V_1 \cdot P}, \text{ где}$$

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 препарата, введенного в хроматограф, мм²;

V₁ -- объем экстракта, введенный в хроматограф, мл;

V₂ -- общий объем экстракта после упаривания, мл;

P -- масса или объем анализируемой пробы, г (мл).

S -- площадь пика исследуемого раствора, мм²

2.5.2.2. Метод тонкослойной хроматографии.

Пробу, сконцентрированную до $\sim 0,3$ мл количественно переносят на пластинку с сорбентом.

Параллельно наносят серию стандартных растворов с содержанием 3, 5, 10 мкг действующего вещества офунака.

Хроматографируют в системе гексан-ацетон (1:1), просушивают и обрабатывают реактивом Драгендорфа. Офунак проявляется в виде коричневых пятен на желтом фоне. Нижний предел обнаружения — 2 мкг.

R_f офунака в системе н-гексан-ацетон (1:1) составляет $0,65 \pm 0,05$.

Содержание офунака в исследуемой образце вычисляют по формуле:

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

A — количество препарата, найденное на хроматограмме при оравнении со стандартом, мкг;

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

X — содержание офунака 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., Фокиной С.А., Клисенко М. (ВНИИГИНТОКС).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

	Стр.
1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДД, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии.	I
2. Методические указания по определению ХОП и сим-триазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГЛХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и Яблоках методом ТСХ.	23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЛХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению боп-стара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЛХ.	36
3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита- аминометилфосфоновой кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ.	54
5. Временные методические указания по определению каун-тора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ.	61

6. Методические указания по определению метилмеркапто-
фоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хме-
ля ГЖХ и ТСХ. 67
7. Временные методические указания по определению офу-
нака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водое-
мов. 76
8. Временные методические указания по определению протио-
фоса в растительном материале, почве и воде методами
ГЖХ и ТСХ. 82
9. Временные методические указания по определению се-
лектрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ
и ГЖХ. 91
10. Временные методические указания по определению хлоро-
фоса энзимно-хроматографическим методом в листьях
белладонны и траве мяты перечной. 98
11. Методические указания по определению в зерне и про-
дуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззаражи-
вания зерна и зернохранилищ, хроматографическими мето-
дами. 105

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению остаточных коли-
честв 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 розараля 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 ГЛХ. 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 ГЛХ и ТСХ в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы. 195
2. Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и citrusовых методом газовой хроматографии. 206
3. Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГЛХ. 211
4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

5. Временные методические указания по определению омаита методами ГЛХ и ТСХ в почве, в воде и растениях.	224
6. Методические указания по определению хлората магния в почве, воде, растениях (подсолнечнике, луке) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами.	230
7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов ювенильного гормона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЛХ.	247
Дополнения	258

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

Типография ВАСХНИЛ