

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 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

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.Заниченко

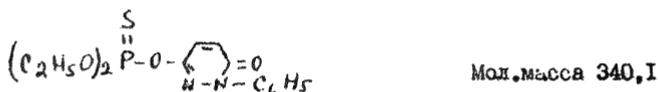
" 22 " октября 1981 г.

№ 2468-81

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

1. Краткая характеристика препарата.

Офунак (пиридафентион) - 0 - (2 - фенилпиридазон - 3 - ил - 6)-  
0,0 диэтилтиофосфат.



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

$D_{50}$  для крист - 850 мг/кг.

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

2. Методика 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 огурца после извлечения из исследуемой пробы органическим растворителем, очистке от коэкстрактивных веществ и системе жидкость-жидкость.

### 2.1.2. Метрологическая характеристика методов определения огурца

анализируемый объект	Размер ячейки	Среднее значение	Относительное стандартное отклонение	Доверительный интервал
	:	:	:	:
	:	определенного	ное отклонение	среднего,
	:	:	ние	$\pm 3$ при $\alpha = 0,95$

#### Метод газожидкостной хроматографии

Вода	80-102	94±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	± 9,93
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 (мл/л).  
Предел обнаружения: в воде 0,01 мг/л; в почве и растениях-0,04 мг/л.

### 2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон ГОСТ 2603-79

Гексан, ч.ч. ТУ 6-09-3375-78

Натрия сульфат безводный, ч. ГОСТ 4166-76

Нитрат кислоты основной, ч. ГОСТ 4110-75

Бензиловый спирт, ч. ГОСТ 5317-77

Иодид калия, ч.ч. ГОСТ 4232-81

Кальций сорбонитовый, чда. ГОСТ 3210-77

Силикагель 6С 5/40 м + 13% яблока тонкослойной хроматографии (Сибирь, ЧССР)

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 смешивают 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 (Chemapol, ЧССР).

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

Стандартный раствор огурца №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 8613-76 -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.

Пластинки 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 пластиинок.

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

#### 2.5. Проведение определения.

##### 2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

Вода. 500 мл пробы помещают в делительную воронку и экстрагируют огунак 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 гексана и хроматографируют (ГХХ 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 огунак трижды по 50 мл хлороформа. Объединяют растворитель, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до объема 0,2-0,3 мл, досуха упаривают на воздухе. Остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГХХ, ТСХ).

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

##### 2.5.2. Идентификация и количественное определение огунака.

## 2.5.2.1. Метод газожидкостной хроматографии.

Хроматографические параметры	ЭЭД (ДПР)	ТИД
Носитель	Хроматон N-AW	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 алектрометра	$20 \cdot 10^{-12}$ а	$2 \cdot 10^{-10}$ 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 расчитываемого 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, рассчитываемой как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты.

Расчет ведут по формуле:

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

X - количество препарата в пробе, мг/кг (мг/л);

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

$S_{ct}$  - площадь пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф,  $\text{мм}^2$ ;

$V_1$  - объем экстракта, введенный в хроматограф, мл;

$V_2$  - общий объем экстракта после упаривания, мл;

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

$S$  - площадь пика исследуемого раствора,  $\text{мм}^2$

### 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<sup>4</sup>

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

A - количество препарата, найденное на хроматограмме при сравнении со стандартом, мкг;

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

X - содержание офунака в просе, 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. (ВНИИГИМОКС).

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