

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ,
КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ**

Часть 17-я

Данные методики апробированы и рекомендованы в
качестве официальных Группой экспертов при
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с
вредителями, болезнями растений и сорняками

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ, БОЛЕЗНЯМИ
РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕЙШНей СРЕДЕ

Часть 17-я

Данные методики апробированы и рекомендованы в
качестве официальных Группой экспертов при
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с
вредителями, болезнями растений и сорняками

Москва - 1988г.

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Агропрома СССР и лабораторий других министерств и ведомств, занимающихся анализом остаточных количеств пестицидов и бионпрепаратов 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 Госагропрома СССР

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМШиТИ им. Маршаковского Е.И. и Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренкс, А.А.Калинина (зам. председателя), М.А.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, М.В.Писыменная, Г.А.Хохолькова, В.Е.Кривенчук.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

А.И. ЗАЙЧЕНКО

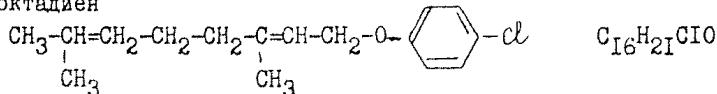
"12" апреля 1985 г.

N3254-85

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТОДАМИ ГАЗОВОЙ КОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АНАЛОГА ЮВЕНИЛЬНОГО ГОРМОНА -*п*-ХЛОРФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ГЕРАНИОЛА В ЗЕРНЕ ПШЕНИЦЫ, ПОЧВЕ, ВОДЕ И ЗЕЛЕНЫХ ЛИСТЫХ РАСТЕНИЙ

I. Краткая характеристика препарата

п-Хлорфениловый эфир гераниола-1-(4-хлорфенокси)-3,7-диметил-2,6-октадиен



М.м.264,5; желтоватая жидкость со слабым запахом, $\pi^{20} = 1,5291$
 температура кипения при 1 мм рт.ст. 155°C , плохо д
 растворим в воде, растворим в органических растворителях, стабилен
 в нейтральной среде. ЛД₅₀ для крыс - более 5000 мг/кг. Рекоменду-
 ется использовать для борьбы с вредителями овощных и оранжерейных
 культур, зерна.

2. Методика определения п-хлорфенилового эфира гераниола

в зерне пшеницы, почве, воде и зеленых листьях растений

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении п-хлорфенилового эфира гераниола органическим растворителем, очистке экстрактов методом препаративной хроматографии на окиси алюминия, идентификации методом тонкослойной хроматографии и количественном определении методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на неподвижных фазах 5E-30 и ХЕ-60.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций 0,002–5,0 мг/кг. В таблицах I и 2 приведены средние значения определений, стандартное отклонение и доверительный интервал для различных концентраций.

Таблица I

Метрологическая характеристика ТСХ метода обнаружения р-хлорфенилового эфира гераниола в объектах окружающей среды (для $n=4$)

Анализируемый объект	Диапазон задаваемых концентра- ций, мг/кг	Размах варьирования	Среднее значение	Относительное отклонение	Доверительный интервал в %
		: в %	: в %	: в %	: при $P = 0,95$
Зерно	0,10-2,87	83-91	87,1	1,2	3,2
Вода	(2-5).10 ⁻³	72-99	88,2	5,2	14,0
Почва	0,05-1,00	75-96	86,4	5,2	14,0
Листья	0,24-5,00	68-86	74,3	8,5	13,4

Таблица 2.

Метрологическая характеристика ГЭХ метода количественного определения полового
 β -хлоренилового эфира гераниола в объектах окружающей среды

Объект	Задано		Число параллельных определений	Обнаружено		Стандартное отклонение	Доверит. интервал
	мг/кг	! определений		в % при $P = 0,95$	%		
Зерно	2,876	4	71,6 ± 4,4	2,8	4,4		
	2,014	3	73,9 ± 3,8	1,6	3,8		
	0,096	3	71,5 ± 15,2	6,1	15,2		
Вода	$5,03 \cdot 10^{-3}$	3	93,4 ± 12,8	5,2	12,8		
	$2,02 \cdot 10^{-3}$	4	68,7 ± 4,8	3,0	4,8		
Почва	1,00	5	75,3 ± 3,6	2,9	3,6		
	0,048	3	77,2 ± 5,9	2,4	5,9		
Листья	5,00	4	76,8 ± 7,4	4,7	7,4		
	0,24	4	76,2 ± 12,7	8,0	12,7		

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

Близким по строению и области применения является *p*-бромфениловый эфир гераниола, однако в системах гексан-этилацетат (9:1) и гексан-акетон (4:1) они четко разделяются. Фосфороганические пестициды не мешают определению *p*-хлорфенилового эфира гераниола.

2.2. Реактивы и материалы

Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78

Циклогексан, ч., ТУ 6-09-4357-77

Диэтиловый эфир, для наркоза

Натрий сернокислый б/в, хч, ГОСТ 4166-81

Алюминия окись для хроматографии II ст. активности, ТУ 6-09-3916-83

Алюминия окись II ст. акт. по Брокману, пр-во ВНР "Реахим"

Иод кристаллический.

Хроматон N-AW-ДМСЭ (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30

Хроматон N-AW-ДМСЭ (0,16-0,20 мм) с 5% ХЕ-60

Стандартный раствор *p*-хлорфенилового эфира гераниола в гексане - 100 мкг/мл и 10 мкг/мл.

2.3. Приборы и посуда

Хроматограф серии "Цвет" с пламенно-ионизационным детектором

Ротационный испаритель ИР-ТМ, ТУ 25-И-917-76

Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-1-1081-73

Колбы конические емк. 250 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы круглодонные емк. 500, 250, 100 мл, ГОСТ 10394-72

Фильтр Шотта № 3

Воронка делительная, емк. 2 л, ГОСТ 8613-75

Воронки химические, ГОСТ 8613-75

Пипетки 1-10 мл, ГОСТ 20292-74

Микропипетки 0,1-0,2 мл, ГОСТ 1770-74

Стеклянные пластины для ТСХ размером 8 x 16 мм

Эксикатор для проявления пластин в парах иода

Сосуды для ТСХ объемом не менее 1 л с крышками

Сосуды для препаративной ТСХ (кристаллизаторы с крышками)

Микрофибрц емк. 10 мкл, МШ ТУ 5Е.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 измельченной и просеянной почвы массой 50 г, воды объемом 1 л, зерна пшеницы 50 г, зеленые листья растений - 10 г.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция, очистка экстракта.

Почва. 50 г почвы помещают в коническую колбу, заливают 150 мл диэтилового эфира и встряхивают 1 час. Раствор фильтруют через слой сульфата натрия б/в. Повторяют экстракцию дважды с 70 мл растворителя в течение 15 минут. Объединенные экстракты концентрируют на ротационном вакуумном испарителе до 1-2 мл при температуре 30°. Остаток количественно переносят на пластину с незакрепленным слоем окиси алюминия П-ой ст. активности по Брокману. Толщина слоя ~ 2 мм. Вещество экстрируют циклогексаном в сосуде для препаративной ТСХ, размещая пластину под углом 7-10°. Зону, соответствующую р-хлорфениловому эфиру (по сопоставлению со стандартом, который обнаруживают в аналогичных условиях при проявлении в парах иода), количественно переносят на фильтр Шотта № 3 и промывают подогретым до 40-50° гексаном. Фильтрат (очищенный экстракт) при необходимости концентрируют на ротационном испарителе и анализируют методами ТСХ и ГЖХ.

Вода. Пробу воды объемом 1 л помещают в делительную воронку и трижды экстрагируют гексаном порциями 150, 80 и 80 мл по 2 минуты. Органический слой отделяют, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют при температуре не выше 40° и далее очищают и анализируют, как описано выше.

Зерно. 50 г зерна помещают в коническую колбу и экстрагируют гексаном трижды, используя последовательно 70, 30 и 30 мл растворителя в течение 60, 3 и 3 минут. Объединенный экстракт очищают и анализируют, как описано выше.

Зеленые листья растений. Навеску 10 г измельченного растительного материала помещают в коническую колбу и трижды экстрагируют гексаном порциями по 70 мл в течение 40, 10 и 10 минут. Объединенный растительный экстракт очищают и анализируют, как описано выше.

2.5.2. Идентификация и количественное определение р-хлорфенилового эфира гераниола

2.5.2.1. Метод тонкослойной хроматографии

Для качественной идентификации р-хлорфенилового эфира гераниола в воде, почве, зерне пшеницы и зеленых листьях растений методом ТСХ см. "Методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов ювенильного гормона: алтосида, алтозара и р-бромфенилового эфира гераниола в растениях картофеля и почве методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии" (часть XV, 1983 г.). Нижний предел обнаружения р-хлорфенилового эфира гераниола методом ТСХ 2 мкг, или 0,002 мг/л для воды, 0,04 мг/кг для почвы и проб растительного происхождения. В таблице 3 приведены значения R_f р-хлорфенилового эфира гераниола в некоторых системах подвижных растворителей.

2.5.2.2. Метод газожидкостной хроматографии.

Носитель - Хроматон N-AW-ДМСЯ (0,16-0,20 мм),

Неподвижная фаза - 5% ХЕ-60, либо 5% DE-30,

Расход азота - 60 мл/мин, - 40 мл/мин,

Температура испарителя - 210°C, - 230°C,

Температура колонки - 180°C, - 205°C,

Шкала электрометра - 2.10⁻¹¹a,

Линейный диапазон детектирования - 10-100 нг,

Минимально детектируемое количество - 10 нг,

Время удерживания - 7,58 мин (на ХЕ-60) и - 4,11 мин (на DE-30),

Вводимый в колонку газового хроматографа объем анализируемого экстракта 1-2 мкл.

2.6. Обработка результатов

Содержание р-хлорфенилового эфира гераниола в пробе при определении методом ГЖХ рассчитывается по Формуле:

$$X = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_1 \cdot h_2 \cdot V_3}{V_2 \cdot h_1 \cdot M}, \text{ где}$$

X - содержание вещества в пробе, мг/кг, мг/л

C_{ст} - содержание вещества в стандарте, мкг/мл

V₁ - объем стандарта, введенного в колонку газового хроматографа, мкл

V₂ - объем анализируемой пробы, введенной в колонку газового хроматографа, мкл

V₃ - общий объем анализируемой пробы, мл

h₁ - высота пика стандарта, мм

h₂ - высота пика анализируемой пробы, мм

M - масса пробы, взятой для анализа, г

Таблица 3.
Значения R_f μ -хлорфенилового эфира гераниола
в некоторых системах (24°C)

Элюент	R_f	
	на пластинах Силуфон	на пластинах из окси алюминия
Циклогексан	0,10	0,50
Гексан-этилацетат, 4:I	0,78	-
Гексан:этилацетат, 9:I	0,57	-
Гексан-диэтиловый эфир, 9:I	0,75	0,90

3. Требования техники безопасности.

В процессе работы по данным методическим указаниям нужно придерживаться правил техники безопасности, рекомендованных при работе с органическими растворителями и токсическими веществами.

4. Методические указания подготовлены

Албул И.А. - Всесоюзный научно-исследовательский институт биологических методов защиты растений, г.Кишинев.

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

Фосфорорганические пестициды

1. Временные методические указания по определению актэллика и базудина в чае с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии	22 мая 1985 г. №3888-85	3
2. Временные методические указания по определению актэллика в биологическом материале хроматографическими методами (дополнение к №2085-79)	21 ноября 1985 г. №4038-85	II
3. Методические указания по определению диfosса (абата) в продуктах растениеводства методом тонкослойной хроматографии (дополнение к №1350-75 от 22.09.75 г.)	22 мая 1985 г. №3886-85	19
4. Методические указания по определению примидида в растительном материале и в почве с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии	21 ноября 1985 г. №4028-85	24
5. Методические указания по определению сульфидофоса в мясе, молоке и кормах методом тонкослойной хроматографии	3 января 1985 г. №3198-85	33
6. Методические указания по определению остаточных количеств хлорофоса в картофеле хроматоэнзимным методом (дополнение к №3185-85 от 03.01.85 г.)	22.05.85 г. №3895-85	39

стр.

Хлорорганические пестициды

7. Временные методические указания по определению <u>блазера</u> в воде, почве, сое и зеленых листьях методом хроматографии в тонком слое	27 ноября 1984 г. №3156-84	43
8. Временные методические указания по определению <u>дилора</u> в меде методом тонкослойной хроматогра- фии	22 мая 1985 г. №3884-85	51
9. Временные методические указания по хроматогра- фическому определению <u>ДЦ</u> в воде	22 мая 1985 г. №3876-85	57
10. Временные методические указания по определению <u>модауна</u> в воде и почве газожидкостной хромато- графией	21 ноября 1985 г. №4030-85	60
11. Методические указания по определению <u>тиодана</u> и продуктов его превращения в воде хроматогра- фическими методами	21 ноября 1985 г. №4035-85	64
12. Временные методические указания по определению триаллата методом газожидкостной хроматографии в воде, почве и зерне пшеницы	21 ноября 1985 г. №4032-85	73
13. Временные методические указания по определению методами ГЖХ и ТСХ <u>аналога ивенильного гормона</u> <u>п-хлорбензилового эфира гераниола</u> в зерне пшеницы, почве, воде и зеленых листьях	12 апреля 1985 г. №3254-85	81

стр.

14. Временные методические указания по определению остаточных количеств <u>фюзилада</u> в свекле методом газожидкостной хроматографии	22 мая 1985 г. №3875-85	88
15. Временные методические указания по определению регулятора роста растений ЭБ-5 в воде, растительном материале методом ТСХ	21 ноября 1985 г. №4031-85	93
16. Методические указания по определению остаточных количеств хлорорганических пестицидов и продуктов их разложения (<u>α</u> -изомера ГХГР, <u>γ</u> -изомера ГХГР, гептахлора, алльдрина, кельтана, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в воде хроматографическими методами при совместном присутствии	1 июля 1986 г. №4120-86	99
<u>Азотсодержащие пестициды</u>		
17. Временные методические указания по определению ацетала в воде, почве, картофеле, зерне и зеленой массе кукурузы и сои методами ГЖХ и ТСХ	21 ноября 1985 г. №4029-85	113
18. Методические указания по определению <u>лифенамила</u> в воде в воде методом тонкослойной хроматографии	21 ноября 1985 г. №4033-85	123
19. Методические указания по определению карахола и его метаболита бензоилпропикуслоты в почве методом газожидкостной хроматографии	31 июля 1984 г. №3072-84	127

отр.

20. Временные методические указания по определению лентаграна в растительной продукции, почве и воде ТСХ
12.04.85 г. №3253-85 136
21. Методические указания по определению монурона и диурона в чае методом газожидкостной хроматографии 3 января 1985 г. №3187-85 142
22. Временные методические указания по определению набу в воде, почве, капусте, сое и зеленых листьях методом хроматографии в тонком слое 22 мая 1985 г. №3880-85 148
23. Временные методические указания по определению раундала в воде методом ТСХ (дополнение к №2434-81)
21 ноября 1985 г. №4034-85 156
24. Временные методические указания по определению соналена в воде, почве и зеленой массе сои хроматографическими методами
3 января 1985 г. №3200-85 162
25. Временные методические указания по определению соналена в маслах подсолнечника, репса и клещевины ТСХ 22 мая 1985 г. №3894-85 167
26. Временные методические указания по определению стомпа методом ТСХ в табаке
12 апреля 1985 г. №3252-85 171
27. Методические указания по определению тилта в растениях, почве, воде методом газожидкост-

стр.
стр.

ной хроматографии		
3 января 1985 г. № 3190-85		179
28. Методические указания по определению триадимина- фона (байлетона) методом ТСХ в воде		
22 мая 1985 г. № 3892-85		184
29. Методические указания по определению фенмедифамина и десмедифамина в воде природных водоемов ТСХ		
21 ноября 1985 г. № 4036-85		189
<u>Прочие пестициды</u>		
30. Временные методические указания по определению оста- точных количеств арилона по бензолсульфонамиду в зер- нах хлопка, почве и воде тонкослойной хроматографией		
21 ноября 1985г. № 4057-85		196
31. Методические указания по определению гидразида мале- иновой кислоты в табаке колориметрическим методом		
12 апреля 1985г. №3251-85		204
32. Методические указания по определению диметилсуль- фоксида и его метаболита диметилсульфона методом газожидкостной хроматографии в сахарной свекле, кар- тофеле и зеленой массе		
28 мая 1986 г. № 4119-86		211
33. Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата 320-К в зерне и воде тонкослойной хроматографией		
22 мая 1985 г. № 3890-85		217
34. Временные методические указания по определению <u>ДРХ-4189 (ГЛИН)</u> в воде, почве, растительном мате- риале методом газожидкостной хроматографии		
22 мая 1985г. № 3865-85		225

Методические указания по определению пестицидов в воздухе

35. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетала и его продукта II-хлорметил-2-метил-6-этилхлорацетанила в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4027-85 230
36. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций препартивной формы АИГ-80А-84 в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4025-85 235
37. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций смеси геранилгексаноата и геранилооктаноата в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4024-85 239
38. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентрации геранилизовалериата в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4026-85 243
39. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций 2,4-Д в воздухе рабочей зоны 1 июля 1986 г. №4122-86 247
40. Временные методические указания по определению дактала в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом 22 мая 1985 г. №3882-85 254
41. Методические указания по хроматографическому измерению концентрации диметилсульфата в воздухе рабочей зоны 21 ноября 1985 г. №4021-85 260

стр.

42. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций дозанекса, 3-хлор-4-метоксианилида, 3-хлор-4-метоксинитробензола в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4017-85 266
43. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций изина в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4127-86 275
44. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ленапиля в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4125-86 279
45. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций линурона в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4020-85 284
46. Временные методические указания по хроматографическому и газохроматографическому измерению концентраций лонтреля в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4016-85 288
47. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций метоксихлора, анизола и хлораля в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4022-85 298
48. Временные методические указания по фотометрическому и хроматографическому измерению концентраций никала в воздухе рабочей зоны
22 мая 1985 г. №3881-85 307

стр.

49. Временные методические указания по измерению концентрации в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами
22 мая 1985 г. №3887-85 315
50. Методические указания по газохроматографическому измерению концентрации пентахлорнитробензола в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4041-85 322
51. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентрации ресина в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4126-86 327
52. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентрации ромуцила в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4018-85 331
53. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций триадимефона (байлетона) в воздухе рабочей зоны
22 мая 1985 г. №3893-85 335
54. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций хостаквика в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4124-86 340
55. Методические указания по хроматографическому измерению концентрации фозалона и полупродуктов его производства бензоксазолона и 3-оксиметил-6-хлорбензоксазолона в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4019-85 345

56. Временные методические указания по фотометрическому измерению концентрации препарата ЭБФ-5 в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. № 4023-85 350
57. Методические указания по определению лепидоцида на обработанных им растениях иммунофлюоресцентным методом
22 мая 1985 г. № 3891—85 355

Л-39603 от 12.02.88. Зак. 1327. Тир. 2000 экз. Объем 23 п. л.
Формат 60×84/16 Ротапринт

Москва. Типография ВАСХНИЛ