

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИ-
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШ-
НЕЙ 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, агрохимических, 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. Заяченко

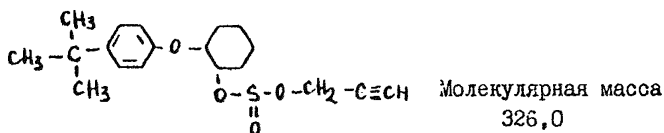
22 октября 1981 г.

№ 2480-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ
ОМАЙТА МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ В ПОЧВЕ, В ВОДЕ И В РАСТЕНИЯХ.

I. Краткая характеристика препарата

Омайт-(пропартит)-2-(трет-бутилфенокси)циклогексил-2-про-
пиосульфит



Темнокоричневая жидкость, нерастворим в воде, растворим в
большинстве органических растворителей.

LD₅₀ для крыс и мышей 1800-2000 мг/кг.

Малотоксичен для пчел, других полезных насекомых и птиц.

Используется для борьбы с растительными клещами на
плодовых культурах и хлопчатнике путем опрыскивания.

2. Методика определения омайта методами газожидкостной
и тонкослойной хроматографии в почве и воде.

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на определении омайта газожидкостной и тон-
кослойной хроматографией после извлечения из анализируемой
пробы органическим растворителем и очистки на колонке с

адсорбентами.

2.1.2. Метрологическая характеристика методов определения омаита.

Метрологическая характеристика метода

Таблица I

Анализируемый объект	Размах варьирования %	Среднее значение определения %	Относительное стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего % при =0,95
Метод газожидкостной хроматографии				
Вода	80-104	95,5 ± 3,4	3,70	± 6,48
Почва	74-90	82,3 ± 2,3	2,80	± 7,20
Растения	75-90	83,5 ± 3,5	3,0	± 6,50
Метод тонкослойной хроматографии				
Вода	80-97	89,6 ± 12,9	14,6	± 15,2
Почва	70-90	81,3 ± 13,1	16,2	± 18,5
Растения	75-85	82,2 ± 3,9	10,1	± 16,8

Диапазон определяемых концентраций 0,025-0,05 мг/кг (мг/л)
 Предел обнаружения 0,01 мг/кг (мг/л).

Реактивы и растворы

- Ацетон ГОСТ 2603-79
- Серебро азотнокислое ГОСТ 1277-81
- Кислота лимонная ТУ 6-09-584-75
- Алюминия окись для хроматографии ТУ 6-09-3916-75
- Бензол ГОСТ 5955-75
- Гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78
- Натрия сульфат безводный, ч. ГОСТ 4166-76
- Уголь активированный, молотый, марки БАУ, КАД
- Пластинки "Силуфол И-254" (Chemafol, СССР)
- Хлороформ, х.ч. ГОСТ 20015-74
- Бромфеноловый синий ТУ 6-09-1058-76

Калий марганцевокислый ГОСТ 20490-75

Проявляющие реагенты

1. Бромфеноловый синий: 0,03 г бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона, затем доводят до 100 мл 0,5% водно-ацетоновым раствором азотнокислого серебра (1 часть воды и 3 части ацетона); 5% раствор лимонной кислоты в смеси вода-ацетон 1:3;

2. Калий марганцевокислый: 0,05% раствор в смеси вода-ацетон (1:2).

Носитель для хроматографической колонки - Хроматон (0,16-0,20 мм) с нанесенной неподвижной базой 5% SE-30 (Минск, ЧССР)

Основной стандартный раствор омайта. 500 мкг/мл в ацетоне.

Хранят в течение 2-х месяцев в холодильнике.

Стандартный раствор омайта 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 шлифом на 250-500 мл ГОСТ 10394

Колбы круглодонные на 100-500 мл ГОСТ 10394-72

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

Колбы мерные на 100 мл ГОСТ 22524-77

Колонки для адсорбционной хроматографии (300 x 15 мм)

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-106, Цвет-110, газохром 1109 и др.

Колонка стеклянная длиной 1 м, внутренний диаметр 3 мм

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

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 за № 2051-79.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

Вода. 500 мл пробы помещают в делительную воронку и экстрагируют омайт 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 ацетона и хроматографируют (ГЖХ и ТСХ).

Почва. 25 г пробы помещают в коническую колбу, заливают 50 мл смеси гексан-ацетон (7:1) и встряхивают 1 час. Раствор фильтруют через слой безводного сульфата натрия. Операцию проводят трижды. Объединенные экстракты концентрируют под вакуумом при температуре 40°C до объема 0,5 - 1,0 мл. Далее пробу очищают на колонке. В стеклянную колонку (20 см x 2,0 см) помещают последовательно 3-4 г безводного сульфата натрия, 5 г окиси алюминия для хроматографии, 2 г активированного угля и снова 2 г безводного сульфата натрия. Колонку закрепляют строго вертикально и промывают 30 мл хлороформа, полученный элюат отбрасывают. После этого в колеску вносят пробу, которую предварительно в колбе для упаривания растворяют в 2-3 мл хлороформа. Как только проба полностью впитается в сорбент, начинают элюирование омайта из колонки 50 мл хлороформа. Полученный элюат упаривают до объема 0,2-0,3 мл, затем остатки растворителя удаляют струей воздуха. Остаток растворяют в 1 мл ацетона и хроматографируют (ТСХ, ГЖХ).

Растения. Навеску 10-25 г измельченного растительного материала (зеленые листья яблони, хлопчатника, виноградной лозы, плоды винограда, яблоки) заливают в конической колбе смесью г.ксан-ацетона (7:1), таким объемом, чтоб проба была полностью покрыта растворителем. Встряхивают 1 час. Экстракт декантируют в другую колбу. Экстракцию повторяют еще два раза. Объединенные растительные экстракты освобождают от восков, помещая пробы в морозильную камеру холодильника на полчаса или в смесь соли со льдом, далее пробы в колесном состоянии отфильтровывают через бумажный фильтр и концентрируют под вакуумом до 0,5-1,0 мл.

Остаток растворителя удаляют струей воздуха. После этого пробу переносят ацетонитрилом порциями по 3 мл (трижды) в делительную воронку, объем вытяжки доводят до 50 мл дистиллированной воды. Из водно-ацетонитрильного раствора омайт рекстрагируют в н-гексан три раза порциями по 100 мл в течение 15 минут. Объединенные гексановые фракции сушат безводным сульфатом натрия и концентрируют до объема 0,3-0,5 мл. Этот остаток переносят на хроматографические пластинки или часть аликвоты вводят в хроматограф для количественного определения.

2.5.2. Идентификация и количественное определение омаита.

2.5.2.1. Метод газожидкостной хроматографии.

Носитель - Хроматон N-AW (0,16-0,20 мл)

Неподвижная фаза - 5% SE-30

Скорость азота - 70 мл/мин

Шкала электрометра - $20 \cdot 10^{-12}$ а

Температура колонки - 210°C

Температура испарителя - 230°C

Температура детектора - 230°C

Вводимый объем 4-6 мкл

Линейный диапазон детектирования 1:50 нг

Минимально детектируемое количество 10 нг

Время удержания при указанных условиях 5,7 мин

Количественное определение проводят путем сравнения рассчитываемого пика с пиком, полученным при введении известного количества раствора при тех же условиях, что пик 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:

$$x = \frac{S_{ст} \cdot V_2 \cdot S}{S_{ст} \cdot V_1 \cdot P} ;$$

где: X - количество препарата в пробе, мг/кг; мг/л;

$S_{ст}$ - количество препарата во вводимом в хроматограф стандартном растворе, мкг;

$S_{ст}$ - площадь пика стандартного раствора омаита, введенного в хроматограф, мм²;

- S - площадь пика исследуемого раствора, мм²;
 V_1 - объем экстракта, введенный в хроматограф, мл;
 V_2 - общий объем экстракта после упаривания, мл;
 P - масса или объем анализируемой пробы, г (мл).

2.5.2.2. Метод тонкослойной хроматографии

Пробу, сконцентрированную до 0,3 мл, количественно переносят на пластинку "Силуфол". Параллельно наносят серию стандартных растворов с содержанием 3, 5, 10 мкг действующего вещества омайта. Хроматографируют в системе гексан-ацетон (4:1), просушивают и обрабатывают одним из проявляющих реактивов:

1. хроматограмму обрабатывают бромфеноловым синим с последующим просушиванием, а затем раствором лимонной кислоты для обесцвечивания фона. Омайт проявляется в виде пятен синего цвета на желтом фоне пластинки. Нижний предел обнаружения - 3 мкг;
2. Хроматограмму опрыскивают раствором марганцевокислого калия. После подсыхания пластинки омайт проявляется в виде пятен желтого цвета на розовом фоне. Нижний предел обнаружения - 3 мкг.

омайта в системе н-гекса-ацетон (4:1) составляет $0,46 \pm 0,05$. В качестве подвижного растворителя можно использовать бензол. омайта в этом случае составляет $0,53 \pm 0,05$.

Содержание омайта в исследуемом образце вычисляют по формуле:

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

- где: A - количество препарата, найденное на хроматограмме при сравнении со стандартами, мкг;
 P - навеска почвы в г или объем воды в мл;
 X - содержание омайта 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., Клисенко М.А. (ВНИИ ГИНТОКС), Петровой Т.М. (ВИЗР, Ленинград), Швед Д.А. (ВНИИЗР, г. Рамонь).

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 симтриазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГЛХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблочках методом ТСХ.	23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению азота в воздухе рабочей зоны методами ГЛХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению ботвы 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 - аминокетилфосфоновой 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 каунтора 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-
лекрона 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 рон-раля 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 ГЭХ. 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 ГЭХ 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 ГЭХ. 211
4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

- | | |
|---|-----|
| 5. Временные методические указания по определению омаита методами ГЖХ 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 ГЖХ. | 247 |
| Дополнения | 258 |

Л- 71958 от 20. I. 83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873

Типография ВАСХНИЛ