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

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

ЧАСТЬ XIII-я

Москва - 1983

gost.e-ecolog.ru

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

Москва-1983

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 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 ИМПиТМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

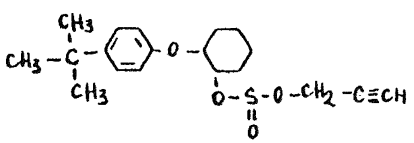
А.И. Заиченко

22 октября 1981 г.
№ 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-пропилсульфит



Молекулярная масса 326,0

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

$ЛД_{50}$ для крыс и мышей 1800-2000 мг/кг.

Малотоксичен для пчел, других полезных насекомых и птиц.

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

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

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода.

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

адсорбентами.

2.I.2. Метрологическая характеристика методов определния омайта.

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-I04	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±I2,9	I4,6	±I5,2
Почва	70-90	8I,3±I3,I	I6,2	±I8,5
Растения	75-85	82,2± 3,9	I0,I	±I6,8

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

Реактивы и растворы

Ацетон ГОСТ 2603-79
Серебро азотнокислое ГОСТ I277-8I
Кислота лимонная ТУ 6-09-584-75
Алюминия окись для хроматографии ТУ 6-09-39I6-75
Бензол ГОСТ 5955-75
Гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78
Натрия сульфат безводный, ч. ГОСТ 4I66-76
Уголь активированный, молотый, марки БАУ, КАД
Пластинки "Силуфол И-254" (Chemapol, ЧССР)
Хлороформ, х.ч. ГОСТ 200I5-74
Бромфеноловый синий ТУ 6-09-I058-76

Калий марганцевокислый ГОСТ 20490-75

Проявляющие реагенты

I. Бромфеноловый синий: 0,03 г бромфенолового синего растворяют в I0 мл ацетона, затем доводят до I00 мл 0,5% водно-ацетоновым раствором азотнокислого серебра (I часть воды и 3 части ацетона); 5% раствор лимонной кислоты в смеси вода-ацетон I:3;

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

Носитель для хроматографической колонки - Хроматон (0,I6-0,20 мм) с нанесенной неподвижной базой 5% SE-30 (Chimapol. ЧССР)

Основной стандартный раствор омайта. 500 мкг/мл в ацетоне. Хранят в течение 2-х месяцев в холодильнике.

Стандартчй раствор омайта I0 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 I0394

Колбы круглодонные на I00-500 мл ГОСТ I0394-72

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

Колбы мерные на I00 мл ГОСТ 22524-77

Колонки для адсорбционной хроматографии (300 х I5 мм)

Пипетки на 0,I мл и I мл ГОСТ I770-74

Цилиндры мерные на 50-I00 мл ГОСТ I770-74

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (детектор постоянной скорости рекомбинации) - марки Цвет- I06, Цвет-II0, газохром II09 и др.

Колонка стеклянная длиной I 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.I. 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°С. 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°С до объема 0,5 - 1,0 мл. Далее пробу очищают на колонке. В стеклянную колонку (20 см х 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 колонку 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 гексан-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 холодном 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 реэкстрагируют 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 омайта.

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°С
Температура испарителя - 230°С
Температура детектора - 230°С
Вводимый объем 4-6 мкл
Линейный диапазон детектирования 10-50 нг
Минимально детектируемое количество 10 нг
Время удержания при указанных условиях 5,7 мин

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

Расчет ведут по формуле:

$$X = \frac{C_{ст} \cdot V_2 \cdot S}{S_{ст} \cdot V_1 \cdot P} \quad ;$$

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 омайта, введенного в хроматограф, $мм^2$;

S – площадь пика исследуемого раствора, 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).

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-эцитон (4:1) составляет 0,46 ±0,05. В качестве подвижного растворителя можно использовать бензол. омайта в этом случае составляет 0,53 ± 0,05.

Содержание омайта в исследуемом образце вычисляют по формуле:

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

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

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

I. Временные методические указания 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 ГЖХ. I2

3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и блоках методом ТСХ. 23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЖХ и ТСХ. 29

2. Временные методические указания по определению бомстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 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 каунтора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ. 6I

6. Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ. 67

7. Временные методические указания по определению офунака 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

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

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 ГЖХ. 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

I. Временные методические указания по определению гранилбутирата методом ГЖХ 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 ГЖХ. 211

4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

5. Временные методические указания по определению омайта 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

М- 71958 от 20.I.83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ

gost.e-ecolog.ru