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).

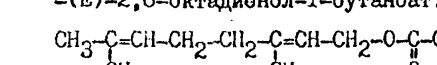
Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР
А.И.Заиченко
" 20 " октября 1981г. № 2463-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГЕРАНИЛБУТИРАТА МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПОЧВЕ, ВОДЕ, КОРНЕПЛОДАХ И ЛИСТЬЯХ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ

I. Краткая характеристика препарата.

Геранилбутират; гераниловый эфир масляной кислоты; 3,7-диметил-(E)-2,6-октадиенол-1-бутаноат:



$C_{14}H_{24}O_2$; М.м.224,3;

бесцветная маслянистая жидкость с цветочным запахом; температура кипения 142-143°С/13 мм рт.ст.; показатель преломления n_D^{20}=1,4560; удельный вес 0,9006; температура вспышки 110°С; растворим в органических растворителях - метиленхлориде, гексане, спирте, хлороформе, ксилоле, толуоле, ацетоне, нерастворим в воде; стабилен при хранении в герметически закрытой таре при 4-10°С.

Препарат не фитотоксичен и малотоксичен для теплокровных животных: $ЛД_{50}$ при оральном введении для белых мышей 3900-4400 мг/кг.

Рекомендуется использовать в качестве полового аттрактанта для борьбы с жуком щелкуном степным.

2.Методика определения геранилбутирата методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы.

2.1.Основные положения.

2.1.1.Принцип метода.

Метод основан на извлечении геранилбутирата органическим растворителем,очистке экстрактов методом препаративной хроматографии на кремневой кислоте,количественном определении методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на неподвижных фазах SE-30 и XE-60.

2.1.2.Метрологическая характеристика методов ГЖХ и ТСХ.

Диапазон определяемых концентраций 0,001 - 1,0 мг/кг.
Пределы обнаружения 0,004 мкг (ГЖХ) и 1,0 мкг (ТСХ).
Пределы обнаружения в почве 0,04 мг/кг(ГЖХ);0,02 мг/кг(ТСХ);
в воде 0,001 мг/л (ГЖХ и ТСХ);
в корнеплодах свеклы 0,02 мг/кг (ГЖХ) и 0,04 мг/кг(ТСХ);
в листьях свеклы 0,25 мг/кг (ГЖХ и ТСХ).

Средние значения определения,стандартные отклонения,доверительные интервалы приведены в таблице 1.

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

Определению геранилбутирата не мешают фосфорорганические пестициды (метафос,рогор,метатион,цианокс,фозалон,элсан),обычно применяемые для борьбы с щелкунами.

2.2.Реактивы и материалы.

Н-гексан,ч.,ТУ -6-09-3375-78.

Хлористый метилен,ч.,ТУ-6-09-3716-74.

Диэтиловый эфир,медицинский.

Этиленгликоль,ч.,ГОСТ 10164-75.

Фосфорно-молибденовая кислота,хч,МРТУ 6-09-4790-67.

Иод кристаллический,ч.ГОСТ 4159-79.

Неподвижные фазы для ГЖХ SE-30 или ХЕ-60.

Хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20мм) или N-AW-HMDC (0,16-0,20мм).

Сульфат магния,хч, ГОСТ 4523-77.

Кислота кремневая водная,ГОСТ 4214-78.

Окись магния,ГОСТ 4526-75.

Азот газообразный.

Водород газообразный.

Стандартные растворы геранилбутирата в гексане различных концентраций (1,5,10,100,1000 мкг/мл).

2.3.Приборы,аппаратура и посуда.

Хроматограф серии "Цвет",снабжённый пламенно-ионизационным детектором.

Ротационный вакуумный испаритель любого типа.

Водоструйный насос.

Аппарат для встряхивания колб с пробами любого типа.

Колбы конические на 250 мл,ГОСТ 10394-72.

Колбы круглодонные на 500,250 100 и 50 мл,ГОСТ 10394-72.

Воронка делительная на 1,5-2 л,ГОСТ 8613-75.

Воронки химические,ГОСТ 8613-64.

Пипетки на 1-10 мл,ГОСТ 20292-74

Микропипетки на 0,1-0,2 мл,ГОСТ 1770-74.

Стеклянные пластины для ТСХ размером 8х16 см.

Пульверизатор стеклянный любого типа.

Сосуды для ТСХ объемом не менее 1л с крышками.

Сосуды для препаративной хроматографии (кристаллизаторы с крышками).

Эксикатор для обработки пластин парами иода.

Стеклянные колонки для хроматографа длиной 2м.

Микрошприц емкостью 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,утверждённых заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.8.1979,№ 2051-79.

Для анализа используют средние пробы : измельчённой и просеяной почвы массой 50г,воды - объемом 1 л,измельчённых корнеплодов сахарной свеклы - массой 50г,измельчённых листьев - массой 10г.

2.4.2.Приготовление пластин для анализа методом ТСХ:

1 г окиси магния (размер зерна 0,10 мм) смешивают с 0,1 г гипса, добавляют 3,7 мл дистиллированной воды,полученную смесь равномерно наносят на стеклянную пластину размером 8х16 см.После испарения воды пластину выдерживают 30 минут при 120^{0}С.

2.5.Проведение определения.

2.5.1.Экстракция,очистка экстракта.

Почва. Пробу почвы массой 50 г трижды экстрагируют при встряхивании хлористым метиленом (или диэтиловым эфиром) порциями по 80, 50,50 мл в течение 40,10 и 5 минут соответственно.Объединённый экстракт сушат безводным сульфатом магния,добавляют 0,1 мл этиленгликоля и упаривают на ротационном вакуумном испарителе (температур

бани не выше 25°С) до 1-2 мл.Остаток количественно переносят на пластину с незакреплённым слоем кремневой кислоты (толщина слоя 2 мм,размер зерна 0,10 мм) и элюируют гексаном.Затем соответствующую зону (после сопоставления со стандартом,который обнаруживают при обработке парами иода) переносят на фильтр Шотта и промывают 20 мл диэтилового эфира.Эфир упаривают досуха,добавляют необходимое количество гексана (для ГЖХ определения не менее 1 мл) и анализируют полученный раствор.Нижний предел обнаружения методом ГЖХ 2 мкг в пробе или 0,04 мг/кг.

Для качественного анализа методом ТСХ на пластину с окисью магния наносят очищенный экстракт (полностью при малых дозах геранилбутирата, или его аликвотную часть при больших) и элюируют гексаном.После проветривания пластину опрыскивают 10%-ным спиртовым раствором фосфорно-молибденовой кислоты и нагревают при 120°С до появления пятен (10-15 минут).Нижний предел обнаружения 1 мкг в пробе или 0,02 мг/кг. R_f геранилбутирата 0,32-0,33.

Вода.

Пробу воды объемом 1 л помещают в делительную воронку и дважды экстрагируют хлористым метиленом порциями по 80 мл (2 и 1 мин.), Органический слой отделяют,сушат безводным сульфатом магния,добавляют 0,1 мл этиленгликоля и упаривают на ротационном испарителе до 1-2 мл.Остаток очищают методом препаративной хроматографии на кремневой кислоте как описано выше.Конечный объем для анализа методом ГЖХ не менее 0,5 мл; нижний предел обнаружения геранилбутирата 1 мкг в пробе или 0,001 мг/л.Анализ методом ТСХ проводят на окиси магния,пробу наносят полностью (при малых дозах) или её аликвотную часть; нижний предел обнаружения 1 мкг в пробе или 0,001 мг/л.

Корнеплоды сахарной свеклы.

Пробу измельчённых корнеплодов сахарной свеклы массой 50 г экстрагируют дважды при встряхивании диэтиловым эфиром или хлористым метиленом (по 80 мл в течение 30 и 15 минут).Объединенный экстракт сушат безводным сульфатом магния,упаривают и очищают как описано выше.Конечный объем раствора для ГЖХ определения не менее 0,5 мл; нижний предел обнаружения 1 мкг в пробе или 0,02 мг/кг.Для качественного анализа методом ТСХ на пластину наносят аликвотную часть раствора (соответствующую 25 г корнеплодов - при малых дозах, и менее),нижний предел обнаружения 1 мкг в 25 г или 0,04 мг/кг.

Листья сахарной свеклы.

Пробу измельчённых листьев массой 10 г дважды экстрагируют при встряхивании хлористым метиленом (порциями по 40 и 30 мл в течение 30 и 15 минут соответственно),затем промывают листья ещё 20 мл растворителя.Объединенный экстракт сушат,упаривают и очищают как описано выше.Конечный объем раствора для ГЖХ определения не менее 1 мл; нижний предел обнаружения 2,5 мкг в пробе или 0,25 мг/кг. Для качественного анализа методом ТСХ на пластину пробу наносят полностью (при малых дозах) или её аликвотную часть,нижний предел обнаружения 2,5 мкг в пробе или 0,25 мг/кг.

2.5.2.Условия хроматографирования.

1) стеклянная колонка (2м х 3мм),заполненная хроматоном N-AW-HMDC (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30, $t_{\text{колонки}}$=190°С; $t_{\text{испарителя}}$=220°С; расходы газов : азота - 33,водорода - 30,воздуха - 300 мл/мин; при чувствительности шкалы электрометра 2 х 10^{-11}А минимально определяемое количество геранилбутирата 0,04 мкг,линейная зависимость высоты хроматографического пика от концентрации соблюдается в интервале от 0 до 10 мкг/мл.

2) стеклянная колонка (2м х 3 мм), заполненная хроматоном N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 5% ХЕ-60, $t_{колонки}$=155°С, $t_{испарителя}$=180°С; расходы газов: азота -33, водорода - 28, воздуха -300 мл/мин; при чувствительности шкалы электрометра 2 х 10^{-11}А минимально определяемое количество геранилбутирата 0,04 мкг; линейная зависимость высоты хроматографического пика от концентрации соблюдается в интервале от 0 до 20 мкг/мл.

2.6. Обработка результатов.

Содержание геранилбутирата в пробе при определении методом ТСХ (Х мг/кг) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{A}{P}$$, где

А - содержание геранилбутирата в пробе, найденное по сравнению со стандартом (мкг),

Р - масса пробы, взятой для анализа (г),

Х - содержание геранилбутирата в пробе.

Содержание геранилбутирата в пробе при определении методом ГЖХ рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V_1 \cdot h_2 \cdot V \cdot 1000}{V_2 \cdot h_1 \cdot P}$$, где

А - содержание геранилбутирата в стандарте, мкг/мл,

V_1 - объем стандарта, введенного в колонку газового хроматографа, мкл;

V_2 - объем анализируемой пробы, введенной в колонку хроматографа, мкл;

h_1 - высота пика стандарта, мм;

h_2 - высота пика анализируемой пробы, мм;

V - общий объем анализируемой пробы, мл;

Р - навеска, г.

2.7. Требования техники безопасности

В процессе работы по данным методическим указаниям нужно придерживаться правил техники безопасности, рекомендованных при работе с химическими реактивами.

5. Методические указания подготовлены: Албул И.А. ВНИИМЭР г. Киев

Таблица № I

Метрологическая характеристика ГЖХ метода количественного определения гера-илбутирата в объектах окружающей среды

Анализируемый объект	Экстрагент	Задано мг/кг	Число повторностей	Обнаружено в %	S %	$S_{сист.}$ %	$(\bar{C} \pm \Delta C)$ %
I	2	3	4	5	6	7	8
почва	диэтиловый эфир	0,04I	4	80,5 I02,0 84,9 I00,0	I0,75	II,70	9I,9±I7,I
	хлористый метилен	0,04I	4	74,9 67,7 80,5 77,6	5,48	7,29	75,2±8,7
	диэтиловый эфир	0,2054	4	94,0 90,2 93,8 98,0	3,20	3,4I	94,0±5,I
	хлористый метилен	0,2054	4	85,9 82,2 74,5 80,5	4,75	5,88	80,8±7,6

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
вода	хлористый метилен	$1,027 \times 10^{-2}$	6	89,7 95,0 96.3 100,1 99,0 98,3	3,77	3,91	96,4 ± 3,9
		$2,05 \times 10^{-3}$	4	94,0 89,5 91,0 92,5	1,94	2,12	91,7 ± 3,1
		$1,03 \times 10^{-3}$	4	94,0 89,5 94,0 91,0	2,16	2,34	92,1 ± 3,4
корне-плоды сах. свеклы	диэтиловый эфир	0,4108	4	95,0 98,7 97,7 98,8	1,77	1,81	97,6 ± 2,8

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8
корнеплоды сах. свеклы	диэтиловый эфир	0,1027	4	92,0 98,6 100,0 94,5	3,68	3,82	96,3 ± 5,9
		0,041	4	100,0 92,8 100,0 96,4	3,45	3,55	97,3 ± 5,5
		0,021	4	83,8 88,4 88,4 88,4	2,52	2,66	87,3 ± 3,7
	хлористый метилен	0,041	4	91,1 80,4 89;3 91,1	5,11	5,81	88,0 ± 8,2

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8
листья сах. свеклы	хлористый метилен	1,027	4	84,7 89,8 84,0 89,8	3,21	3,68	87,1 ± 5,1
		0,514	4	91,0 93,5 82,2 83,3	5,58	6,38	87,5 ± 8,9
		0,254	4	91,8 89,3 94,0 85,3	4,61	5,15	89,6 ± 7,3

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