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

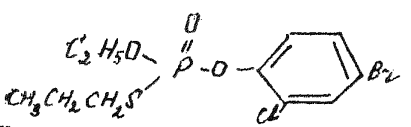
_____ А.И.Заиченко

22 октября 1981 г.
№ 2467-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СЕЛЕКРОНА В РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ, ПОЧВЕ И ВОДЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ.

I. Краткая характеристика препарата

Селекрон - О-этил-О-(2-хлор-4-бромфенил)-$\mathcal{S}$-пропилфосфат (поликрон, куракрон).



Мол. масса 373,6

Химически чистое соединение - светло-желтая жидкость, с температурой кипения 100°С. Растворимость в воде 20 мг/л. Хорошо растворяется в метаноле, метиленхлориде, бензоле, гексане, хлороформе.

Препарат среднетоксичен для теплокровных животных. $ЛД_{50}$ при оральном введении составляет 300 мг/кг.

Выпускается в форме 50%-ного концентрата эмульсии и 3%-ных гранул.

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕКРОНА

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на извлечении селекрона из растительных проб, почвы и воды органическим растворителем (ацетон, метанол, н-гексан), очистке экстракта путем вымораживания вооков или колоночной хроматографией. Количественное определение проводят хроматографическими в тонком слое или газожидкостным методами.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода.

	ТСХ	ГЖХ
Минимальное детектируемое количество	I-2 мкг	I-2 нг
Нижний предел определения	0,02 мг/кг	0,00I мг/кг
Р - размах варьирования, % в растениях	86,0-9I,5	86,0-9I,5
в почве	92,5-97,5	92,5-97,5
С - среднее значение определения, %		
в растениях	85,5	85,5
в почве	95,0	95,0
С - стандартное отклонение, %		
в растениях	85,5	85,5
в почве	95,0	95,0
С - стандартное отклонение, %		
в растениях	2,5	2,5
в почве	2,5	2,5
Доверительный интервал среднего при Р=95	$n=5$	
для растений	85,5±2,5	
для почв	95,5±2,5	

2.I.3. Избирательность метода

Метод специфичен, другие фосфорорганические соединения в данных условиях хроматографирования определению не мешают.

2.2. Реактивы и растворы.

Натрий хлористый х.ч., ГОСТ 4233-77
Ацетон х.ч., ГОСТ 2603-79
Окись алюминия, ч ТУ 6-09-3916-8I
н-Гексан, х.ч., ТУ 6-09-3375-78
Хлороформ, х.ч., ТУ 6-09-4263-8I
Серебро азотнокислое, х.ч., ГОСТ I277-8I
Метанол, х.ч., ТУ 6-09-I709-77
Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4I66-76
Бензол ч.д.а., ГОСТ 5955-8I
Аммиак, ТУ 6-09-I709-77
5% SE-30 на хроматоне N A W - ДМС (ЧССР)
Кислота ортофосфорная, ч., ГОСТ 6552-80
Хлористый метилен, ч.д.а., ТУ 6-09-3716-74
Аммоний хлористый, х.ч., ГОСТ 3773-8I

Уголь активированный
Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118-77
Азот особой чистоты в баллонах с редуктором ГОСТ 9293-59
ОУ-225, нанесенный в количестве 3% на газ-хром Q (0,15-0,18 мм)
Водород в баллонах с редуктором ГОСТ 3022-70
Силикагель для хроматографии 4 100/160 (ЧССР)
Стандартный раствор селекрона с содержанием 10 и 100 мкг препарата в н-гексане или ацетоне
Метилсиликон ХЕ-60, нанесенный в количестве 5% на силанизированный хроматон N - AW (0,2-25 мм) (ЧССР)
Проявляющий реактив 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл аммиака и доводят до 100 мл ацетоном.
Осаждающий раствор. 5 г хлористого аммония растворяют в 100 мл дистиллированной воды, смешивают с 10 мл 85%-ной ортофосфорной кислоты и доводят водой до одного литра.

2.3. Посуда и приборы.
Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ-64-1-1081-73
Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917-74
Воронка делительная ВД-3-250, ГОСТ 8613-75
Сушильный шкаф
Стаканы химические на 100 и 250 мл ГОСТ 10394-74
Хроматографическая камера
Камера для опрыскивания
Опрыскиватель стеклянный
Колбы конические нормального шлифа ГОСТ 10394-72
Колбы остродонные ОНТ-50-14/32 ТС, ГОСТ 10394-72
Колбы мерные 100 мл ГОСТ 1770-74
Пластинки
Воронки химические ГОСТ 8613-75
Микропипетки 0,1 мл, 0,2 мл ГОСТ 20292-74
Прибор для облучения УФ-светом с лампой ПРК-4, любого типа
Газовый хроматограф "цвет 106" с термоионным детектором
Микрошприц на 10 мкл МШ-10
Колонки хроматографические, стеклянные длиной 100 мм и внутренним диаметром 3 мм
Колонка для адсорбционной хроматографии 50 х 15 мм
Секундомер

Стекловата
Бумажные фильтры
Холодильник "ЗИЛ" или другой марки

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Подготовка колонки для адсорбционной хроматографии

№1. В адсорбционную колонку помещают небольшой тампон из стекловаты, затем 7 г силикагеля и сверху 7 г безводного сернокислого натрия. Колонку предварительно промывают 50 мл бензола.

№ 2. Можно использовать и другую колонку, которую заполняют следующим образом. Снизу помещают кусочек стеклоткани, затем слой безводного сернокислого натрия (2 см), далее окись алюминия второй степени активности (2 см), слой активированного угля (1,0 - 1,5 см) и снова безводный сернокислый натрий. Через подготовленную колонку пропускают 30 мл н-гексана.

Подготовка хроматографической колонки для ГЖХ.

Колонка заполняется общепринятым хроматографии способом, предварительно в течение 48 часов продувается азотом при температуре 250°С

2.4.2. Отбор и подготовка проб.

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб для определения микроколичеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции, продуктах питания и объектах окружающей среды", утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.1979 г. № 2051-79.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

Вода. 200 мл воды помещают в делительную воронку, прибавляют 10 г хлористого натрия. Экстракцию селекрона проводят хлороформом (н-гексаном) трижды по три минуты, порциями по 50 мл. Экстрат объединяют, сушат над безводным сернокислым натрием и отгоняют досуха на ротационном испарителе при температуре 40°С. Почва, растительный материал. Из 50 г воздушносухой почвы, подкисленной 10 мл 0,1 соляной кислоты или измельченного растительного материала (капуста; яблоки, зерно, сахарная свекла, томаты, виноград) селекрон экстрагируют тремя порциями ацетона, метанола или гексана по 50 мл в течение 30 минут.

Объединенный гексановый экстракт сушат безводным сернокислым натрием и концентрируют на ротационном испарителе до объема 0,2-0,3 мл. Остаток удаляют в токе воздуха.

Метанольный или ацетоновый экстракты объединяют и концентрируют до 200 мл при температуре воды 35-40°С. К сконцентрированному раствору прибавляют 10 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 50 мл дистиллированной воды. Из водно-ацетоновой или водно-метанольной смеси препарат экстрагируют тремя порциями хлороформа или хлористого метилена по 50 мл. Экстракты объединяют, сушат над безводным сернокислым натрием и отгоняют досуха при температуре воды 35-40°С.

2.5.2. Очистка экстракта. Сухой остаток из зерна, капусты, корней сахарной свеклы растворяют в 5 мл охлажденного ацетона. В колбу приливают 5 мл дистиллированной воды и 25-30 мл осаждающего раствора. Колбу на 40 минут помещают в холодильник. После охлаждения содержимое колбы отфильтровывают через плотный бумажный фильтр. Из водно-ацетонового раствора селекрон экстрагируют тремя порциями н-гексана по 40 мл, в течение 3-х минут. Объединенный гексановый экстракт сушат над безводным сернокислым натрием и концетрируют на ротационном испарителе до 0,2-0,3 мл. Остаток удаляют в токе воздуха.

Пробы из почвы, томатов, винограда, яблок очищают на хроматографической колонке №1. Остаток переносят с помощью 25 мл бензола (5 х 5 мл). Коэкстрактивные вещества вымывают из колонки 50 мл бензола. Препарат элюируют 100 мл смеси бензол:ацетон (9:1). Растворитель упаривают досуха. Очистку из зеленой массы проводят на хроматографической колонке №2. Сухой остаток растворяют в 5 мл гексана и переносят на колонку после чего приливают 20 мл н-гексана. Гексан отбрасывают. Затем через колонку пропускают 75 мл хлороформа, который концентрируют затем на ротационном испарителе до объема 0,2-0,3 мл.
Остаток удаляют в токе воздуха.

2.5.4. Условия определения тонкослойной хроматографией. Сухой остаток растворяют в 0,2-0,3 мл н-гексана, который с помощью микропипетки наносят на пластинку "Silufol" на расстоянии 2 см от нижнего края. Стенки колбы тщательно смывают несколькими каплями того же растворителя, который наносят в центр пятна. Параллельно наносят ряд стандартных растворов пестицида. Пятна должны быть диаметром не более 0,5 см. Хроматографические пластинки ста-

вят в камеру для хроматографирования с ситемой подвижных растворителей гексан:ацетон, в соотношении 2:I, по объему. После подъема фронта подвижного растворителя на высоту I0 см, пластинку вынимают из камеры, сушат на воздухе и помещают на 5 минут под источник УФ-света. После этого ее опрыскивают проявляющим реактивом и снова облучают УФ-светом до четкого проявления пятен препарата, которые имеют темно-серую окраску. Величина Rf селекрона в данных условиях хроматографирования равна 0,53-0,57.

Содержание препарата в исследуемой пробе вычисляют по формуле

$$X=\frac{A}{P} \quad ;$$

где X - содержание препарата в пробе мг/кг; мг/мл

A - количество препарата, найденное в пробе, мкг

P - навеска исследуемой пробы. г; мл.

2.5.3. Условия определения газо-жидкостной хроматографии. Сухой остаток растворяют в 5-I0 мл ацетона или н-гексана и хроматографируют аликвоту (2-5 мкл).

Условия хроматографирования:

Хроматограф "Цвет-I06" или аналогичный прибор с термоионным детектором.

Температурный режим колонки I90°С, испарителя 225°С.

Скорость газа-носителя (азот) - 45 мл/мин, воздуха 500 мл/мин, 30 мл/мин.

Рабочая шкала электрометра 50 х $I0^{-12}$а.

Скорость диаграммной ленты 240 мм/час.

Стеклянная хроматографическая колонка размером I000 х 3 мм с ОУ-225, нанесенной в количестве 3% на газ-хром Q . В качестве альтернативной колонки - ХЕ-60, нанесенный в количестве 5% на силанизированный хроматон.

Линейность делектирования на ОУ-225 I-I00 нг, на ХЕ-60 - 2-I30 нг.

Время удержания селекрона на ОУ-225 $7^{I}47^{П}$; ХЕ-60 - $4^{I}56^{П}$;

Можно использовать также хроматографическую колонку с 5% Е-30 на хроматоне N-АW-ДМСS.

Температура колонки I85°С; детектора - 200°С; испарителя - 220°С.

Расход газов: азота - 25 мл/мин; водорода - I7-20 мл/мин; воздуха - 300 мл/мин. Шкала электрометра IX $I0^{-I0}$. Скорость движения ленты самописца - 200 мл/час.

Время удержания селекрона - $7^{I}45^{II}$.

2.6. Обработка результатов анализа.

Содержание препарата в пробе определяют методом соотношения со стандартом по площади пика по формуле:

$$X = \frac{C \cdot S_2 \cdot V_1 \cdot V_2}{S_1 \cdot V_3 \cdot P \cdot 1000}$$

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

C - концентрация стандартного раствора д.в. препарата, мкг/мл;

S_1 - площадь пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, мм^2;

S_2 - площадь пика д.в. препарата в пробе, мм^2;

V_1 - объем стандартного раствора, введенного в хроматограф, мкл;

V_2 - объем экстракта, введенного в хроматограф, мкл;

V_3 - общий объем экстракта после упаривания, мкл;

P - навеска анализируемой растительной пробы и почвы, г или объем анализируемой воды, мл;

1000 - коэффициент для перехода от мкг к мг.

2.7. Требования безопасности

При проведении исследований по вышеприведенной методике соблюдать правила предосторожности, необходимые при работе с ядовитыми, взрывоопасными и легковоспламеняющимися веществами.

3. Методические указания подготовлены:

1. Бунятян Юрий Андреевич, Петросян Маргарита Суреновна - Армянский филиал ВНИИГИНТОКСа

2. Красных Александр Алексеевич, Павлова Людмила Григорьевна, Логачев Владимир Федорович - Всероссийский НИИ защиты растений, Рамонь Воронежской области.

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