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

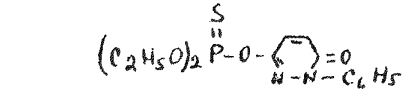
" 22 " октября 1981 г.

№ 2468-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОФУНАКА МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПОЧВЕ, РАСТЕНИЯХ И ВОДЕ ВОДОЕМОВ

I. Краткая характеристика препарата.

Офунак (пиридафентион)- О - (2 - фенилпиридазон - 3 - ил - 6)-О,О диэтилтиофосфат.



Мол.масса 340,1

Светло-желтое кристаллическое вещество, температура плавления 55-56°. Практически нерастворим в воде, хорошо растворим в ацетоне, спиртах.

$ЛД_{50}$ для крыс - 850 мг/кг.

Предложен в качестве инсектицида для борьбы с вредителями риса, плодовых деревьев, овощных культур и зерновых. При использовании в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур применяется при нормах расхода 0,7-2 кг/га.

2. Методике определения офунака методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии в воде, почве и растениях.

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на определении газожидкостной и тонкослойной

хроматографией офунака после извлечения из исследуемой пробы органическим растворителем, очистке от коэкстрактивных веществ в системе жидкость-жидкость.

2.I.2. Метрологическая характеристика методов определения офунака

Анализируемый объект	Размах варьирования	Среднее значение определения	Относительное стандартное отклонение	Доверительный интервал среднего, % при α =0,95
		Метод газожидкостной хроматографии		
Вода	80-I02	94±2,9	3,I0	± 7,05
Почва	70-92	79±2,9	3,7	± 9,50
Растения	76-90	80,6±2,0	2,48	± 6,90
		Метод тонкослойной хроматографии		
Вода	94-9I	97,5±6,2	7,I	± 9,83
Почва	70-95	77,0±I0,9	I4,2	± I9,6
Растения	70-82	76,4±9,I	I2,0	± I6,8

Диапазон определяемых концентраций 0,02 - 0,05 мг/кг (мл/л). Предел обнаружения: в воде 0,0I мг/л; в почве и растениях-0,04 мг/кг.

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон ГОСТ 2603-79
Гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78
Натрия сульфат безводный, ч. ГОСТ 4I66-76
Нитрат висмута основной, ч. ГОСТ 4II0-75
Винная кислота, ч. ГОСТ 5817-77
Иодид калия, х.ч. ГОСТ 4232-8I
Кальций сернокислый, хда. ГОСТ 3210-77
Силикагель КС 5/40 µ + I3% гипса тонкослойной хроматографии (Chemapol, ЧССР)

Проявляющие реагенты:

Основной раствор: А - 17 г основного нитрата висмута растворяют в 80 мл дистиллированной воды и добавляют 20 г винной кислоты.

Б - 16 г иодида калия растворяют в 40 мл дистиллированной воды

Растворы А и Б смешиваются 1 : 1.

Рабочий раствор: Из приготовленного основного раствора для обработки пластинок отбирают 1 мл, прибавляют 2 г винной кислоты и разбавляют 10 мл дистиллированной воды.

Носитель для хроматографической колонки-Хроматон N-AW (0,16-0,20 мм) с нанесенной неподвижной фазой 5% SE-30 (Chemapol ,ЧССР).

Основной стандартный раствор офунака №1: 100 мг/мл в ацетоне. Хранят в течение 2-х месяцев в холодильнике.

Стандартный раствор офунака №2 - 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 шлифами на 250-500 мл ГОСТ 10394-72

Колбы круглодонные для отгонки растворителей ГОСТ 10394-72

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

Колбы мерные на 100 мл ГОСТ 22524-77

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, Газохром и др.

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

Пластинки стеклянные 9 х 12 см

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 г. за № 2051-79

2.4.2. Приготовление пластинок.

14 г силикагеля ЛД 5/40 μ смешивают с 1 г гипса, тщательно растирают, добавляют 40 мл воды, хорошо перемешивают. 7-8 г сорбционной массы равномерно наносят на пластинку общепринятым способом.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

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

Почва. 25 г пробы помещают в коническую колбу, прибавляют 10-15 мл воды и хорошо перемешивают, заливают 50 мл смеси ацетон-вода (1:1) и встряхивают 1 час. Раствор фильтруют. Фильтрат переносят в делительную воронку, добавляют 150 мл дистиллированной воды и экстрагируют офунак трижды по 50 мл хлороформа. Объединяют растворитель, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до объема 0,2-0,3 мл, досуха упаривают на воздухе. Остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГЖХ, ТСХ).

Яблоки. 25 г измельченной пробы заливают 50 мл смеси ацетон-вода (1:1), встряхивают 1 час. Раствор фильтруют, переносят фильтрат в делительную воронку, добавляют 150 мл дистиллированной воды и экстрагируют офунак трижды по 50 мл хлороформа. Объединенный органический растворитель сушат безводным сульфатом натрия, досуха упаривают на воздухе. Остаток в колбе растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГЖХ, ТСХ).

2.5.2. Идентификация и количественное определение офунака.

2.5.2.I. Метод газожидкостной хроматографии.

Хроматографические параметры	ЭЗД (ДПР)	ТИД
Носитель	Хроматон N-AW	Хроматон N-AW
Неподвижная фаза	5% SE-30	5% SE-30
Скорость газа-носителя (азота)	60 мл/мин	20-22 мл/мин
Расход водорода	-	I4-I7 мл/мин
Расход воздуха	-	400 мл/мин
Шкала электрометра	20.10^{-12}а	2.10^{-10}а
Температура колонки	2I0°С	I90°С
Температура испарителя	220°С	220°С
Температура детектора	230°С	-
Вводимый объем	5 мкл	5 мкл
Линейный диапазон детектирования	4-5 нг	3-20 нг
Минимально детектируемое количество	4 нг	3 нг
Время удерживания при указанных условиях	6,7 мин	8,2 мин

Количественное определение проводят путем сравнения расчитываемого пика с пиком, полученным при введении известного количества стандартного вещества при условии, что пики 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:

$$X = \frac{C_{ст} \cdot V_2 \cdot S}{S_{ст} \cdot V_1 \cdot P}$$, 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 препарата, введенного в хроматограф, 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).

S - площадь пика исследуемого раствора, мм^2

2.5.2.2. Метод тонкослойной хроматографии.

Пробу, сконцентрированную до ~ 0,3 мл количественно переносят на пластинку с сорбентом.

Параллельно наносят серию стандартных растворов с содержанием 3, 5, 10 мкг действующего вещества офунака.

Хроматографируют в системе гексан-ацетон (1:1), просушивают и обрабатывают реактивом Драгендорфа. Офунак проявляется в виде коричневых пятен на желтом фоне. Нижний предел обнаружения - 2 мкг.

R_f офунака в системе н-гексан-ацетон (1:1) составляет $0,65 \pm 0,05$.

Содержание офунака в исследуемой образце вычисляют по формуле:

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

A - количество препарата, найденное на хроматограмме при сравнении со стандартом, мкг;

P - навеска почвы в г или объем воды в мл;

X - содержание офунака 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., Фокиной С.А., Клисенко М. (ВНИИГИНТОКС(.

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