

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

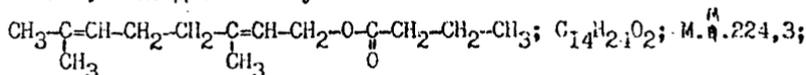
А.И.Заиченко

" 20 " октября 1981г. № 2463-81

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

I. Краткая характеристика препарата.

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



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

Препарат не фитотоксичен и малотоксичен для теплокровных животных: LD₅₀ 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 шелкоунами.

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 XE-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.

Оксид 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 пробками 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.

Стеклоянные пластины для ТСХ размером 8x16 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.

Стеклоянные колонки для хроматографа длиной 2м.

Микрошприц емкостью 10 мкл, МШ ТУ БЕ 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, утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.8.1979, № 2051-79.

Для анализа используют средние пробы : измельченной и просеяной почвы массой 50г, воды - объемом 1 л, измельченных корнеплодов сахарной свеклы - массой 50г, измельченных 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 8x16 см. После испарения воды пластину выдерживают 30 минут при 120°C.

2.5.Проведение определения.

2.5.1.Экстракция, очистка экстракта.

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

бани не выше 25°C) до 1-2 мл. Остаток количественно переносят на пластину с незакрепленным 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°C 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 обнаружил 1 мкг в пробе или 0,02 мг/кг.Для качественного анализа методом ТСХ на пластину наносит 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 x 3мм),заполненная хроматоном *N-AW-HMDC* (0,16-0,20 м) с 5% SE-30, $t_{\text{колонки}}=190^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{испарителя}}=220^{\circ}\text{C}$; расходы газов : азота - 33,водорода - 30,воздуха - 300 мл/мин; при чувствительности шкалы электрометра $2 \times 10^{-11}\text{A}$ 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 x 3 мм), заполненная хроматоном *N-AW-DMCS* (0,16-0,20 мм) с 5% XE-60, $t_{\text{колонки}}=155^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{испарителя}}=180^{\circ}\text{C}$; расходы газов: азота -33, водорода - 28, воздуха -300 мл/мин; при чувствительности шкалы электрометра $2 \times 10^{-11}\text{А}$ 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 (X мкг/кг) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{A}{P}, \text{ где}$$

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

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

X - содержание геранилбутирата в пробе.

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

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

A - содержание геранилбутирата в стандарте, мкг/мл,

V_1 - объем стандарта, введенного в колодку газового хроматографа, мл;

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

h_1 - высота пика стандарта, мм;

h_2 - высота пика анализируемой пробы, мм;

V - общий объем анализируемой пробы, мл;

P - навеска, г.

2.7. Требования техники безопасности

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

3. Методические указания подготовлены: Албул И.А. ВНИИ, ВМЭР

г. Казань

Таблица № I

Метрологическая характеристика ГЖХ метода количественного определения геранилбутирата в объектах окружающей среды

Анализируемый объект	Экстрагент	Задано мг/кг	Число повторностей	Обнаружено в %	S %	S _{сум.} %	($\bar{C} \pm \Delta C$) %
1	2	3	4	5	6	7	8
почва	диэтиловый эфир	0,04I	4	80,5 102,0 84,9 100,0	10,75	11,70	91,9 \pm 17,1
	хлористый метилен	0,04I	4	74,9 67,7 80,5 77,6	5,48	7,29	75,2 \pm 8,7
	диэтиловый эфир	0,2054	4	94,0 90,2 92,8 98,0	3,20	3,4I	94,0 \pm 5,1
	хлористый метилен	0,2054	4	85,9 82,2 74,5 80,5	4,75	5,88	80,8 \pm 7,6

Продолжение таблицы 1

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

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8
корне- плоды 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	2,82	2,66	87,3 ± 3,7
	хлористый метилен	0,041	4	91,1 30,4 89,3 91,1	5,11	5,81	88,0 ± 8,2

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
листья сах. свеклы	хлористый метален	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 88,3	5,58	6,33	87,5 ± 8,9
		0,254	4	91,8 89,3 94,0 88,3	4,61	5,15	89,6 ± 7,5

СОДЕРЖАНИЕ

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 бопастара 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 - 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.	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 роваля методом ТСХ в воде, почве, поматах, 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 цитрусовых 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