

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.

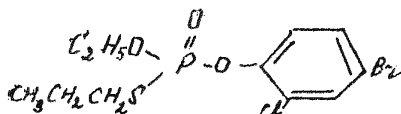
УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

А.И. Заиченко

22 октября 1981 г.
№ 2467-81

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

1. Краткая характеристика препарата
Селекрон - О-этил-О-(2-хлор-4-бромфенил)-S-пропилфосфат (полик-
рон, куракрон).



Мол. масса 373,6

Химически чистое соединение - светло-желтая жидкость, с темпера-
турой кипения 100°C. Растворимость в воде 20 мг/л. Хорошо раство-
ряется в метаноле, метилхлориде, бензоле, гексане, хлороформе.

Препарат среднетоксичен для теплокровных животных. LD₅₀ при
оральном введении составляет 300 мг/кг.

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

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕКРОНА

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

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

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

	ТСХ	ГЖХ
Минимальное детектируемое количество	1-2 мкг	1-2 нг
Нижний предел определения	0,02 мг/кг	0,001 мг/кг
P - размах варьирования, % в растениях	86,0-91,5	86,0-91,5
в почве	92,5-97,5	92,5-97,5
C - среднее значение определения, %		
в растениях	85,5	85,5
в почве	95,0	95,0
C - стандартное отклонение, %		
в растениях	85,5	85,5
в почве	95,0	95,0
C - стандартное отклонение, %		
в растениях	2,5	2,5
в почве	2,5	2,5
Доверительный интервал среднего при P=95	$n = 5$	
для растений	85,5 ± 2,5	
для почв	95,5 ± 2,5	

2.1.3. 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 2803-79

Оксид алюминия, ч ТУ 6-09-3916-81

n-Гексан, х.ч., ТУ 6-09-3375-78

Хлороформ, х.ч., ТУ 6-09-4263-81

Серебро азотнокислое, х.ч., ГОСТ 1277-81

Метанол, х.ч., ТУ 6-09-1709-77

Натрий сернистый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76

Бензол ч.д.а., ГОСТ 5955-81

Аммиак, ТУ 6-09-1709-77

5% Э-30 на хроматоне А/М-ДМС (УССР)

Кислота ортофосфорная, ч., ГОСТ 3552-80

Хлористый метилен, ч.д.а., ТУ 6-09-3716-74

Аммоний хлористый, х.ч., ГОСТ 3773-81

Уголь активированный

Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118-77

Азот особой чистоты в баллонах с редуктором ГОСТ 9293-59

OY-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 ХБ-60, нанесенный в количестве 5% на силанизирован-
ный хроматон М - АМ(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 лампы ПРК-4, любого типа

Газовый хроматограф "цвет Юб" с термическим детектором

Микрошприц на 10 мкл МШ-10

Колонки хроматографические, стеклянные длиной 100 мм и внутрен-
ним диаметром 3 мм

Колонка для адсорбционной хроматографии 50 x 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 слоя безводный сернокислый натрий. Через подготовленную колонку пропускают 30 мл n-гексана.

Подготовка хроматографической колонки для ГЖХ.

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

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. Экотракция и очистка экстрактов.

Вода. 200 мл воды помещают в делительную воронку, прибавляют 10 г хлористого натрия. Экотракцию селекрона проводят хлороформом (n-гексаном) трижды по три минуты, порциями по 50 мл.

Экотракт объединяют, сушат над безводным сернокислым натрием и отгоняют досуха на ротационной испарителе при температуре 40°C.

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) селектрон экотрагируют 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°C. 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°C.

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 селекром экстрагируют тремя порциями н-гексана по 40 мл, в течение 3-х минут. Объединенный гексановый экстракт сушат над безводным сернокислым натрием и концентрируют 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 x 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 "Silufel" 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 системой подвижных растворителей гексан:ацетон, в соотношении 2:1, по объему. После подъема фронта подвижного растворителя на высоту 10 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 R_f 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 5-10 мл ацетона или n-гексана и хроматографируют аликвоту (2-5 мкл).

Условия хроматографирования:

Хроматограф "Цвет-106" или аналогичный прибор с термоионным детектором.

Температурный режим колонки 190°C, испарителя 225°C.

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

Рабочая шкала электрометра 50 и 10⁻¹²а.

Скорость диаграммной ленты 240 мм/час.

Стеклоанная хроматографическая колонка размером 1000 x 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 детектирования на ОУ-225 1-100 нг, на ХЕ-60 - 2-130 нг.

Время удержания селекрона на ОУ-225 7¹⁴⁷П; ХЕ-60 - 4¹⁵⁶П;

Можно использовать также хроматографическую колонку с 5%

Е-30 на хроматоне А-АВ-ДМС^Р.

Температура колонки 185°C; детектора - 200°C; испарителя - 220°C.

Расход газов: азота - 25 мл/мин; водорода - 17-20 мл/мин; воздуха - 300 мл/мин. Шкала электрометра IX 10⁻¹⁰. Скорость движения ленты самописца - 200 мл/час.

Время удержания селекрона - $7I_{45II}$.

2.6. Обработка результатов анализа.

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

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

- 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, мм²;
 S_2 - площадь пика д.в. препарата в пробе, мм²;
 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 эрхиты растений, Рамонь Воронежской области.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

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 ботвы 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 - аминокетилфосфоновой 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 рон-раля 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 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 citrusовых 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