

**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 XV-я

Москва — 1984 г.

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

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 -- 1984 г

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 д.б.н. М.А.Клисенко).

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИГиЛ им. Маршановского Е.И. и Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренко, **С.В.Донатко** (секретарь),
М.А.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, В.Е.Кривенчук,
М.В.Письменная (зам.председателя), Г.А.Хохолькова.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государст-
венного санитарного врача СССР

А.И.ЗАИЧЕНКО

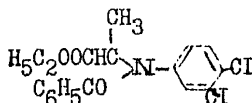
24 августа 1983 г.

№ 2838-83

ВРЕМЕННЫЕ
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ СУФФИКСА В ПОЧВЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ

Настоящие методические указания распространяются на определение содержания суффикса в почве.

I. Краткая характеристика препарата:

C₁₈H₁₇O₃Cl₂NO₃

Мол. масса 366,26

Суффикс — этиловый эфир — N-бензоил-N-(3,4-дихлорфенил)-аланин — белое кристаллическое вещество с т.пл. 70-71°C. Практически не растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях: в этаноле около 10%, метаноле 20%, ацетоне 70%, четыреххлористом углероде 45%, диметилальдегиде 38%, циклогексане 50%, толуоле 15% (по массе и объему).

Препарат выпускается в форме эмульгирующего концентрата с содержанием 40% действующего вещества. Применяется в качестве гербицида против овсяга в посевах зерновых культур.

Малотоксичен для человека и теплокровных животных:

ЛД₅₀ * I 550 мг/кг.

2. Методика определения суффикса

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении суффикса из пробы органическим растворителем с последующим определением суффикса с помощью газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Количественное определение суффикса проводится методом абсолютной калибровки и визуальным сравнением площади и окраска пятен стандарта и пробы. Для этих целей может быть также рекомендовано использование денситометра. Минимально детектируемые количества 1 нг (ГЖХ) и 1 мкг (ТСХ). Линейный динамический диапазон детектирования не менее 60 нг.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определения концентраций – 0,01 мг/кг (ГЖХ) и 1,00 (ТСХ) Для определения концентраций больших 1,00 мг/кг берется аликвотная часть. Предел обнаружения – 0,01 мг/кг (ГЖХ) и 0,05 мг/кг (ТСХ). Размах варьирования – $\pm 4,0\%$ (ГЖХ) и $\pm 10,0$ (ТСХ). Среднее значение определения стандартных количеств суффикса – 95,0% (ГЖХ) и 90,0% (ТСХ) Относительное стандартное отклонение – 2,0% (ГЖХ) и 4,0% (ТСХ).

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, хч, ГОСТ 2603-71

Ацетонитрил, ТУ 6-09-

Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760-64

Вода дистиллированная

н-Гексан, ч, ТУ 6-09- 3375-78

н-Гептан, эталонный, ГОСТ 5.395-70

Натрий серноокислый, б/в, чда, ГОСТ 4106-76

Серебро азотнокислое, чда, ГОСТ 1277-75

Силикагель КСК, №2, ГОСТ 3956-76, ТУ-6-09-2523-72

Силикагель ЛС 5/40, для тонкослойной хроматографии с 13% гипса (Хемапол, ЧССР)

Кальций серноокислый, чда, ГОСТ 3210-66

Кальций хлористый, ч, ГОСТ 4460-77

Хроматон П, 0,16-0,20 мм, промытый кислотой и силианизированный ДМСХ с 5% метилсиликона SE-30 (Хемапол, ЧССР)

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74

Проявляющий реактив: В мерную колбу на 100 мл помещают 0,5 г азотнокислого серебра, 5 мл дистиллированной воды, 15 мл аммиака и доводят до метки ацетоном. Годен для употребления в течении одного месяца при хранении в темной склянке с притертой пробкой в холодном месте, т.е. в холодильнике.

Стандартный раствор сульфидов в н-гексане с концентрацией 100 мкг/мл. Годен для употребления в течении 6 месяцев при хранении в холодильнике.

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов

Ротационный испаритель ИР - I М, ТУ 25-II-917-74

Вакуумный водоструйный стеклянный насос, ГОСТ 10696-75

Мерные колбы на 100 мл, ГОСТ 1770-74

Водяная баня, ТУ 46-22-603-75

Микрошпипетки, ГОСТ 20-92-74

Электроплитка, ТУ 92-275-76

Сушильный шкаф, ТУ 64-I-1411-76 Е

Воронка Бюхнера, диаметр 13 см, ГОСТ 9147-73

Колба Бунзена на 500 мл, ГОСТ 6514-75

Аппарат для встряхивания, ТУ 642I-1084-73

Круглодонные колбы на 250 мл, ГОСТ 10894-72

Стеклянные пластинки, 150x150 мм

Пластинки для тонкослойной хроматографии "Силуфол" (Хеманол, ЧССР)

Сито капроновое, 100/120 меш

Пульверизатор стеклянный для обработки пластинок

Камеры для обработки пластинок, ТУ 25-II-430-70

Камера хроматографическая, ГОСТ 10565-63

Эксикатор, ГОСТ 6371-73

Источник УФ света Био-I, ТУ 3-3-1364-75

Колбы плоскодонные со шлифом на 500 мл, ГОСТ 10894-72

Воронка делительная на 500 мл, ГОСТ 8613-75

Приготовление хроматографических пластинок: 14 г силикагеля + 1 г сернокислого кальция смешивают с 50 мл дист. воды в течении 10 мин, 5-7 г сорбционной массы равномерно наносят на одну пластинку и сушат при комнатной температуре 12 часов. Затем пластинки помещают в сушильный шкаф для активации при температуре 120°C на 1 час и хранят в эксикаторе над слоем хлористого кальция.

2.4. Отбор проб проводится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микрочислеств пестицидов", утвержденных Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР, 21.08.79 г. за № 2051-79.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция суффикса и очистка экстракта.

При разработке методических указаний использована серая суглинистая почва с содержанием гумуса 1,5-2,0%.

100 г воздушно-сухой почвы, растертой и просеянной через сито с размером отверстий 1 мм, помещают в плоскодонную колбу с пришлифованной пробкой на 500 мл, приливают 100 мл смеси гексана с ацетоном (4:1) и экстрагируют суффикс на аппарате для встряхивания 30 мин. Затем растворители отфильтровывают под вакуумом через бумажный фильтр (синяя лента), на который помещен слой безводного сернистого натрия. Остаток в колбе трижды промывают той же смесью растворителей (3 x 50 мл) и фильтруют. Объединенный фильтрат помещают в делительную воронку и трижды экстрагируют суффикс ацетонитрилом (3 x 25 мл). Ацетонитрильный экстракт упаривают на ротационном испарителе до объема ~1 мл, затем током сухого воздуха досуха, остаток растворяют в 1 мл n-гексана.

2.5.2. Идентификация и количественное определение суффикса

2.5.2.1. Газожидкостная хроматография

Аликвоту (3-5 мкл) гексанового экстракта хроматографируют при следующих условиях на хроматографе Цвет-106: стеклянная спиральная колонка (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм), заполненная хроматоно-М, 0,16-0,20 мм, промытая кислотой и силанизированным ДМХС с 5% метилсиликона SE-30; скорость газа-носителя (азот особой чистоты) через колонку 50 мл/мин, скорость продувочного газа (азот особой чистоты) через детектор 150 мл/мин, температура термостата колонки, детектора и испарителя 225°C, 250°C и 250°C соответственно, шкала электрометра 20 x 10⁻¹² а, скорость диаграммной ленты потенциометра 240 мм/час. Абсолютное время удерживания суффикса 16 мин 59,3 с. Хроматографирование одной пробы проводят дважды. Измеряют на хроматограммах высоты пиков, соответствующие суффиксу, вычисляют среднее значение из двух параллельных определений и количественное определение суффикса проводят по методу абсолютной калибровки.

2.5.2.2. Тонкослойная хроматография.

Остаток гексанового экстракта количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол", предварительно очищенную в растворе аммиака и затем выдержанную в сушильном шкафу при 120°C в течении 15 минут. Для этой цели могут быть использованы также и пластинки с тонким слоем силикагеля, приготовленные в лабораторных условиях. На эту же пластинку наносят 2,5 и 10 мкг суффикса и проводят хроматографирование в системе растворителей гептан-ацетон (1:1) в хроматографической камере, насыщенной в течении 2-х часов парами подвижных растворителей. Для насыщения стенки камеры обкладывают фильтровальной бумагой, которая пропитывается смесью подвижных растворителей. После окончания процесса хроматографирования пластинку извлекают из хроматографической камеры и сушат на воздухе в вытяжном шкафу. Для обнаружения суффикса пластинку обрабатывают проявляющим реактивом, сушат и облучают УФ-светом в течении 20-30 минут. Суффикс обнаруживается в виде черных пятен на белом фоне с величиной $R_f 0,60 \pm 0,01$. Минимально открываемое количество на хроматограммах 1 мкг.

При определении суффикса в экстрактах почвы с небольшим содержанием экстрактивных веществ с помощью тонкослойной хроматографии можно не проводить ацетонитрильную очистку. В этом случае объединенный фильтрат упаривают на ротационном испарителе до объема $\sim 0,2$ мл, количественно наносят на хроматографическую пластинку и дважды хроматографируют в системе растворителей гептан-ацетон (1:1). Обнаружение суффикса на пластинке проводят так, как это описано выше. Если после проявления пятно суффикса на пластинке маскируется экстрактивными веществами пластинку помещают в хроматографическую камеру и хроматографируют в ацетоне (при этом пятно суффикса остается на прежнем месте).

Оценка содержания суффикса в пробах при определении с помощью тонкослойной хроматографии проводится путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски пятен стандартов с пятнами пробы.

2.6. Обработка результатов анализа.

2.6.1. Газожидкостная хроматография.

Для определения содержания суффикса в почве по методу абсолютной калибровки используют следующую формулу.

$$X = \frac{100 A \cdot V_1 \cdot V_2}{N_1 \cdot V_1 \cdot V_P} \quad , \text{ где:}$$

- X - содержание суффикса в пробе, мг/кг;
 A - количество стандарта (суффикса), введенное в хроматограф, мг;
 H_1 - высота пика стандарта (суффикса), мм;
 H_2 - высота пика суффикса в пробе, мм;
 V_1 - объем экстракта, введенного в хроматограф, мл;
 V_2 - общий объем упаренного экстракта, мл;
 P - ^{масса} пробы, г;
 R - процент определения, найденный предварительно,

2.6.2. Тонкослойная хроматография

Для определения содержания суффикса в почве с помощью тонкослойной хроматографии используют следующую формулу:

$$X = \frac{100 \cdot a}{P \cdot R} \quad , \text{ где:}$$

- P - *масса пробы, кг*; $P \cdot R$ - *процент определения, найденный предварительно*
 a - количество суффикса в пробе, найденное визуальным сравнением со стандартом, мг;

3. Требования безопасности

Соблюдаются общие требования безопасности, рекомендуемые при работе с пестицидами и химическими реактивами.

4. Настоящие методические указания разработаны:

В.Д.Чмиль и Л.А.Соломко
 (ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, Киев).

СОДЕРЖАНИЕ

ГАМОИДОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

	стр
1. Временные методические указания по газохроматографическому определению альфа-3 в почве, воде и растительном материале	I
2. Временные методические указания по определению даконила в растительной продукции, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией	8
3. Временные методические указания по определению дактала в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии	14
4. Методические указания по определению остаточных количеств далафона в воде, почве, моркови, винограде и в хлопковых семенах тонкослойной хроматографией	19
5. Методические указания по определению ДД и ДДБ в почве методом газожидкостной хроматографии	27
6. Временные методические указания по фотоэлектроколориметрическому определению глифтора в органах и тканях животных	35
7. Методические указания по определению пентадина методом газожидкостной хроматографии в семенах и зеленой массе люпина и люпина .	43
8. Временные методические указания по определению сумицидина в корневых клубнеплодах, молоке, растениях, почве методом газожидкостной хроматографии.	52
9. Временные методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в мясе, органах и тканях животных хроматографическими методами	58
10. Методические указания по определению тиодана в растительных маслах методом газожидкостной хроматографии	65
11. Временные методические указания по определению остаточных количеств тотрила в луке зеленом, репчатом методом тонкослойной хроматографии	69

ФОСФОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению фосфорорганических пестицидов (дифос, ДДВФ, хостаквик, цианокс, циодрин) в почве хромато-энзимным методом 74

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Временные методические указания по определению бутылкап-такса в почве, воде и растительном материале методом газожидкостной хроматографии 83
2. Временные методические указания по определению остаточных количеств дифенамида в почве, растениях и эфирных маслах ^{ДР 40 ДРС} жидкостной хроматографией 90
3. Временные методические указания по определению дефолианта дронпа методом хроматографии в тонком слое в волокнах, листьях, семенах хлопчатника и в почве 96
4. Временные методические указания по определению остаточных количеств картоцида (фитона) в картофеле, огурцах, томатах, луке, свекле и воде методом тонкослойной хроматографии 102
5. Временные методические указания по определению КН-77 в воде методом тонкослойной хроматографии 107
6. Временные методические указания по определению лигурона и лирониона в луке зеленом, репчатом методом тонкослойной хроматографии 113
7. Временные методические указания по определению метирама в растительных образцах (яблоках, огурцах, томатах) газохроматографическим методом 121.
8. Временные методические указания по определению митака в растительном материале, почве, воде, органах, тканях и моче животных методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 129
9. Временные методические указания по определению нимрода в почве, воде, огурцах методом тонкослойной хроматографии 136

10. Временные методические указания по определению роданида натрия в семенах подсолнечника и воде методом тонкослойной хроматографии. 144
11. Временные методические указания по определению рубигина в яблоках и огурцах хроматографическим методом 149
12. Временные методические указания по определению остаточных количеств сангора в воде, почве и в растительных объектах методом газожидкостной хроматографии 155
13. Временные методические указания по определению стомпа в воде, почве и растительных объектах методами газожидкостной, тонкослойной хроматографии и УФ-спектрофотометрии 167
14. Временные методические указания по определению сумилекса в воде, почве, семенах подсолнечника и биосредах методом тонкослойной хроматографии 183
15. Временные методические указания по определению остаточных количеств суффикса в почве хроматографическими методами 193
16. Временные методические указания по определению ТИ-78 в клубнях картофеля и воде 199
17. Методические указания по определению остаточных количеств ташигарена в почве тонкослойной хроматографией 206
18. Временные методические указания по определению томилола в воде, почве и растительном материале методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 211
19. Временные методические указания по определению ФДН / К1, К1 -диметил-К1-(3-хлорфенил)-гуанидина / в почве методом тонкослойной хроматографии 218
20. Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурон, которан, монурон, диурон, арезин, линурон, паторан, малоран) в почве, растительном материале и овощах методом газожидкостной хроматографии 225
21. Методические указания по определению фенилмочевинных гербицидов (фенурона, которана, монурона, диурона, дикурана, дозанекса, тенорана, фалорана, арезина, линурона, паторана, малорана) в воде, почве, растительной массе, овощах методом тонкослойной хроматографии 254
22. Методические указания по хроматографическому определению феномедифама (бетанала) в воде, почве, сахарной свекле и биологических средах 244

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- I. Временные методические указания по определению перофала в яблоках и почве методом тонкослойной хроматографии 257
2. Временные методические указания по определению действующего вещества препарата пликтран и его метаболитов (окись дихлоргексилолова, циклогексилолованная кислота) в воде, почве и растительном материале хроматографическим методом и неорганического олова в тех же средах спектрофотометрическим методом 263

РАЗНОЕ

- I. Методические указания . Общие требования к методикам измерения концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны 273

Л - 64298 от 200385, Тираж 2000 экз., Заказ № 1020

Типография ВАСХНИЛ