

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ,
КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ**

Часть 17-я

Данные методики апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ, БОЛЕЗНЯМИ
РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть 17-я

Данные методики апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками

Москва - 1988г .

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Агропрома 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 Госагропрома СССР

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренкс, А.А.Килинина (зам.председателя), М.А.Клисенко (председатель), Г.И.Короткова, М.В.Письменная, Г.А.Хохолькова, В.Е.Кривенчук.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государствен-
ного санитарного врача СССР

А.И.ЗАМЧЕНКО

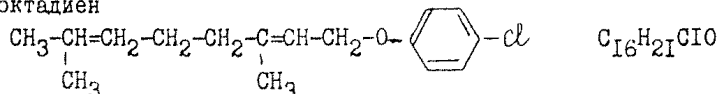
"12" апреля 1985 г.

№3254-85

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТОДАМИ
ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ АНАЛОГА
ЮВЕНИЛЬНОГО ГОРМОНА -п-ХЛОРФЕНИЛОВОГО ЭФИРА ГЕРАНИОЛА
В ЗЕРНЕ ПШЕНИЦЫ, ПОЧВЕ, ВОДЕ И ЗЕЛЕННЫХ ЛИСТЯХ РАСТЕНИЙ

1. Краткая характеристика препарата

п-Хлорфениловый эфир гераниола-I-(4-хлорфенокси)-3,7-диметил-
2,6-октадиен



М.м.264,5; желтоватая жидкость со слабым запахом, $p^{20}_D = 1,5291$
температура кипения при 1 мм рт.ст.155°C, плохо

растворим в воде, растворим в органических растворителях, стабилен
в нейтральной среде. ЛД₅₀ для крыс - более 5000 мг/кг. Рекоменду-
ется использовать для борьбы с вредителями овощных и оранжевых
культур, зерна.

2. Методика определения п-хлорфенилового эфира гераниола
в зерне пшеницы, почве, воде и зеленых листьях растений

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении п-хлорфенилового эфира гераниола
органическим растворителем, очистке экстрактов методом препаратив-
ной хроматографии на окиси алюминия, идентификации методом тонко-
слойной хроматографии и количественном определении методом газо-
жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на
неподвижных фазах 5Е-30 и ХЕ-60.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций 0,002-5,0 мг/кг. В таблицах
1 и 2 приведены средние значения определений, стандартное отклоне-
ние и доверительный интервал для различных концентраций.

Таблица I

Метрологическая характеристика ТСХ метода обнаружения р-хлорфенилового эфира гераниола в объектах окружающей среды (для $n=4$)

Анализируемый объект	Диапазон : задаваемых : концентраций, мг/кг :	Размах : варьирования : в % :	Среднее : значение : определения : в % :	Относительное : стандартное : отклонение : в % :	Доверительный : интервал в % : при $P = 0,95$:
Зерно	0,10-2,87	83-91	87,1	1,2	3,2
Вода	(2-5) · 10 ⁻³	72-99	88,2	5,2	14,0
Почва	0,05-1,00	75-96	86,4	5,2	14,0
Листья	0,24-5,00	68-86	74,3	8,5	13,4

Таблица 2.

Метрологическая характеристика ГЭХ метода количественного определения полового η -хлорфенилового эфира гераниола в объектах окружающей среды

Объект	Задано мг/кг	Число параллельных определений	Обнаружено в % при $P = 0,95$	Стандартное отклонение %	Доверит. интервал %
Зерно	2,876	4	71,6 \pm 4,4	2,8	4,4
	2,014	3	73,9 \pm 3,8	1,6	3,8
	0,096	3	71,5 \pm 15,2	6,1	15,2
Вода	$5,03 \cdot 10^{-3}$	3	93,4 \pm 12,8	5,2	12,8
	$2,02 \cdot 10^{-3}$	4	68,7 \pm 4,8	3,0	4,8
Почва	1,00	5	75,3 \pm 3,6	2,9	3,6
	0,048	3	77,2 \pm 5,9	2,4	5,9
Листья	5,00	4	76,8 \pm 7,4	4,7	7,4
	0,24	4	76,2 \pm 12,7	8,0	12,7

2.1.3. Избирательность метода в присутствии пестицидов, близких по химическому строению и области применения.

Близким по строению и области применения является *p*-бромфениловый эфир гераниола, однако в системах гексан-этилацетат (9:1) и гексан-ацетон (4:1) они четко разделяются. Фосфорорганические пестициды не мешают определению *p*-хлорфенилового эфира гераниола.

2.2. Реактивы и материалы

Гексан, ч., ТУ 6-С9-3375-78

Циклогексан, ч., ТУ 6-С9-4357-77

Диэтиловый эфир, для наркоза

Натрий серноукислый б/в, х.ч., ГОСТ 4166-81

Алюминия окись для хроматографии II ст. активности, ТУ 6-09-3916-83

Алюминия окись II ст. акт. по Брокману, пр-во ВНР "Реакхим"

Иод кристаллический.

Хроматон *N*-AW ДМСС (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30

Хроматон *N*-AW ДМСС (0,16-0,20 мм) с 5% XE-60

Стандартный раствор *p*-хлорфенилового эфира гераниола в гексане - 100 мкг/мл и 10 мкг/мл.

2.3. Приборы и посуда

Хроматограф серии "Цвет" с пламенно-ионизационным детектором

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76

Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75

Аппарат для встряхивания АБУ-1, ТУ 64-1-1081-73

Колбы конические емк. 250 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы круглодонные емк. 500, 250, 100 мл, ГОСТ 10394-72

Фильтр Шотта № 3

Воронка делительная, емк. 2 л, ГОСТ 8613-75

Воронки химические, ГОСТ 8613-75

Пипетки 1-10 мл, ГОСТ 20292-74

Микропипетки 0,1-0,2 мл, ГОСТ 1770-74

Стекланные пластинки для ТСХ размером 8 x 16 мм

Экскватор для проявления пластин в парах иода

Сосуды для ТСХ объемом не менее 1 л с крышками

Сосуды для препаративной ТСХ (кристаллизаторы с крышками)

Микрошприц емк. 10 мкл, МБ ТУ 5Е.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 просеянной почвы массой 50 г, воды объемом 1 л, зерна пшеницы 50 г, зеленые листья растений - 10 г.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция, очистка экстракта.

Почва. 50 г почвы помещают в коническую колбу, заливают 150 мл диэтилового эфира и встряхивают 1 час. Раствор фильтруют через слой сульфата натрия б/в. Повторяют экстракцию дважды с 70 мл растворителя в течение 15 минут. Объединенные экстракты концентрируют на ротационном вакуумном испарителе до 1-2 мл при температуре 30°. Остаток количественно переносят на пластину с незакрепленным слоем окиси алюминия П-ой ст. активности по Брокману. Толщина слоя - 2 мм. Вещество элизируют циклогексаном в сосуде для препаративной ТСХ, размещая пластину под углом 7-10°. Зону, соответствующую р-хлорфениловому эфиру (по сопоставлению со стандартом, который обнаруживают в аналогичных условиях при проявлении в парах иода), количественно переносят на фильтр Шотта № 3 и промывают подогретым до 40-50° гексаном. Фильтрат (очищенный экстракт) при необходимости концентрируют на ротационном испарителе и анализируют методами ТСХ и ГЭХ.

Вода. Пробу воды объемом 1 л помещают в делительную воронку и трижды экстрагируют гексаном порциями 150, 80 и 80 мл по 2 минуты. Органический слой отделяют, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют при температуре не выше 40° и далее очищают и анализируют, как описано выше.

Зерно. 50 г зерна помещают в коническую колбу и экстрагируют гексаном трижды, используя последовательно 70, 30 и 30 мл растворителя в течение 60, 3 и 3 минут. Объединенный экстракт очищают и анализируют, как описано выше.

Зеленые листья растений. Навеску 10 г измельченного растительного материала помещают в коническую колбу и трижды экстрагируют гексаном порциями по 70 мл в течение 40, 10 и 10 минут. Объединенный растительный экстракт очищают и анализируют, как описано выше.

2.5.2. Идентификация и количественное определение р-хлорфенилового эфира гераниола

2.5.2.1. Метод тонкослойной хроматографии

Для качественной идентификации р-хлорфенилового эфира гераниола в воде, почве, зерне пшеницы и зеленых листьях растений методом ТСХ см. "Методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов явенильного гормона: алтосида, алтозара и р-бромфенилового эфира гераниола в растениях картофеля и почве методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии" (часть XIII, 1963 г.). Нижний предел обнаружения р-хлорфенилового эфира гераниола методом ТСХ 2 мкг, или 0,002 мг/л для воды, 0,04 мг/кг для почвы и проб растительного происхождения. В таблице 3 приведены значения R_f р-хлорфенилового эфира гераниола в некоторых системах подвижных растворителей.

2.5.2.2. Метод газожидкостной хроматографии.

Носитель - Хроматон $N-AW-DMC\beta$ (0,16-0,20 мм),

Неподвижная фаза - 5% ХЕ-60, либо 5% $\beta E-30$,

Расход азота - 60 мл/мин, - 40 мл/мин,

Температура испарителя - 210°C, - 230°C,

Температура колонки - 180°C, - 205°C,

Шкала электрометра - $2 \cdot 10^{-11} A$,

Линейный диапазон детектирования - 10-100 нг,

Минимально детектируемое количество - 10 нг,

Время удерживания - 7,58 мин (на ХЕ-60) и - 4,11 мин (на $\beta E-30$),

Вводимый в колонку газового хроматографа объем анализируемого экстракта 1-2 мкл.

2.6. Обработка результатов

Содержание р-хлорфенилового эфира гераниола в пробе при определении методом ГЖХ рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{C_{ст.} \cdot V_1 \cdot h_2 \cdot V_3}{V_2 \cdot h_1 \cdot M}, \text{ где}$$

X - содержание вещества в пробе, мг/кг, мг/л

$C_{ст.}$ - содержание вещества в стандарте, мкг/мл

V_1 - объем стандарта, введенного в колонку газового хроматографа, мкл

V_2 - объем анализируемой пробы, введенной в колонку газового хроматографа, мкл

V_3 - общий объем анализируемой пробы, мл

h_1 - высота пика стандарта, мм

h_2 - высота пика анализируемой пробы, мм

M - масса пробы, взятой для анализа, г

Таблица 3.

Значения R_f *p*-хлорфенилового эфира гераниола в некоторых системах (24°C)

Элюэнт	R_f	
	! на пластинах ! ! Силуфол	! на пластинах ! ! из окиси алюминия
Циклогексан	0,10	0,50
Гексан-этилацетат, 4:1	0,78	-
Гексан:этилацетат, 9:1	0,57	-
Гексан-диэтиловый эфир, 9:1	0,75	0,90

3. Требования техники безопасности.

В процессе работы по данным методическим указаниям нужно придерживаться правил техники безопасности, рекомендованных при работе с органическими растворителями и токсическими веществами.

4. Методические указания подготовлены

Албул И.А. - Всесоюзный научно-исследовательский институт биологических методов защиты растений, г.Кишинев.

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

Фосфорорганические пестициды

- | | | | |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----|
| I. | Временные методические указания по определению <u>актеллика</u> и <u>базудина</u> в чае с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии | 22 мая 1985 г. №3888-85 | 3 |
| 2. | Временные методические указания по определению актеллика в биологическом материале хроматографическими методами (дополнение к №2085-79) | 21 ноября 1985 г. №4038-85 | II |
| 3. | Методические указания по определению дифоса (абата) в продуктах растениеводства методом тонкослойной хроматографии (дополнение к №1350-75 от 22.09.75 г.) | 22 мая 1985 г. №3886-85 | I9 |
| 4. | Методические указания по определению примипида в растительном материале и в почве с помощью тонкослойной и газожидкостной хроматографии | 21 ноября 1985 г. №4028-85 | 24 |
| 5. | Методические указания по определению сульфидифоса в мясе, молоке и кормах методом тонкослойной хроматографии | 3 января 1985 г. №3198-85 | 33 |
| 6. | Методические указания по определению остаточных количеств <u>хлорофоса</u> в картофеле хроматоэнзимным методом (дополнение к №3185-85 от 03.01.85 г.) | 22.05.85 г. №3895-85 | 39 |

стр.

Хлорорганические пестициды

7. Временные методические указания по определению блазера в воде, почве, сое и зеленых листьях методом хроматографии в тонком слое
27 ноября 1984 г. №3156-84 43
8. Временные методические указания по определению дилора в меде методом тонкослойной хроматографии
22 мая 1985 г. №3684-85 51
9. Временные методические указания по хроматографическому определению ДЦ в воде
22 мая 1985 г. №3876-85 57
10. Временные методические указания по определению модауна в воде и почве газожидкостной хроматографией
21 ноября 1985 г. №4030-85 60
11. Методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в воде хроматографическими методами
21 ноября 1985 г. №4035-85 64
12. Временные методические указания по определению триаллата методом газожидкостной хроматографии в воде, почве и зерне пшеницы
21 ноября 1985 г. №4032-85 73
13. Временные методические указания по определению методами ГЖ и ТСХ аналога ювенильного гормона п-хлорфенилового эфира гераниола в зерне пшеницы, почве, воде и зеленых листьях
12 апреля 1985 г. №3254-85 81

стр.

14. Временные методические указания по определению остаточных количеств физалида в свекле методом газожидкостной хроматографии
22 мая 1985 г. №3875-85 88
15. Временные методические указания по определению регулятора роста растений ЭБЭ-5 в воде, растительном материале методом ТСХ
21 ноября 1985 г. №4031-85 93
16. Методические указания по определению остаточных количеств хлорорганических пестицидов и продуктов их разложения (α-изомера ГХЦП, γ-изомера ГХЦП, гептахлора, альдрина, кельтана, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в воде хроматографическими методами при совместном присутствии I июля 1986 г. №4120-86 99
- Азотсодержащие пестициды
17. Временные методические указания по определению ацетала в воде, почве, картофеле, зерне и зеленой массе кукурузы и сои методами ГХ и ТСХ
21 ноября 1985 г. №4029-85 II3
18. Методические указания по определению дифенамида в воде в воде методом тонкослойной хроматографии
21 ноября 1985 г. №4033-85 I23
19. Методические указания по определению карахола и его метаболита бензоилпропкислоты в почве методом газожидкостной хроматографии
31 июля 1984 г. №3072-84 I27

стр.

20. Временные методические указания по определению лентаграма в растительной продукции, почве и воде ТСХ
12.04.85 г. №3253-85 I36
21. Методические указания по определению монуро-на и диурона в чае методом газожидкостной хроматографии 3 января 1985 г. №3187-85 I42
22. Временные методические указания по определению набу в воде, почве, капусте, сое и зеленых листьях методом хроматографии в тонком слое 22 мая 1985 г. №3880-85 I48
23. Временные методические указания по определению раундапа в воде методом ТСХ (дополнение к №2434-81)
21 ноября 1985 г. №4034-85 I56
24. Временные методические указания по определению соналена в воде, почве и зеленой массе сои хроматографическими методами
3 января 1985 г. №3200-85 I62
25. Временные методические указания по определению соналена в маслах подсолнечника, репса и клещевины ГЖХ 22 мая 1985 г. №3894-85 I67
26. Временные методические указания по определению стомпа методом ГЖХ в табаке
12 апреля 1985 г. №3252-85 I71
27. Методические указания по определению тилга в растениях, почве, воде методом газожидкост-

- ной хроматографии
3 января 1985 г. № 3190-85 179
28. Методические указания по определению триадимифона (байлетона) методом ТСХ в воде
22 мая 1985 г. № 3892-85 184
29. Методические указания по определению фенмедифама и десмедифама в воде природных водоемов ТСХ
21 ноября 1985 г. № 4036-85 189
- Прочие пестициды
30. Временные методические указания по определению остаточных количеств арилона по бензолсульфонамиду в зернах хлопка, почве и воде тонкослойной хроматографией
21 ноября 1985г. № 4057-85 196
31. Методические указания по определению гидразида малеиновой кислоты в табаке колориметрическим методом
12 апреля 1985г. №3251-85 204
32. Методические указания по определению диметилсульфоксида и его метаболита диметилсульфона методом газожидкостной хроматографии в сахарной свекле, картофеле и зеленой массе
28 мая 1986 г. № 4119-86 211
33. Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата 320-К в зерне и воде тонкослойной хроматографией
22 мая 1985 г. № 3890-85 217
34. Временные методические указания по определению ДРХ-4189 (ГЛИН) в воде, почве, растительном материале методом газожидкостной хроматографии
22 мая 1985г. № 3885-85 225

Методические указания по определению пестицидов в воздухе

35. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ацетала и его продукта II-хлорметил-2-метил-6-этилхлорацетанилида в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4027-85 230
36. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций препаративной формы АКГ-80А-84 в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4025-85 235
37. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций смеси геранилгексаноата и геранилоктаноата в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4024-85 239
38. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентрации геранилизовалерлата в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4026-85 243
39. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций 2,4-Д в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4122-86 247
40. Временные методические указания по определению дакталя в воздухе рабочей зоны газохроматографическим методом
22 мая 1985 г. №3882-85 254
41. Методические указания по хроматографическому измерению концентрации диметилсульфата в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4021-85 260

стр.

42. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций дозанекса, 3-хлор-4-метоксианилида, 3-хлор-4-метоксинитробензола в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4017-85 266
43. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций ивина в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4127-86 275
44. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций ленапила в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4125-86 279
45. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций динурона в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4020-85 284
46. Временные методические указания по хроматографическому и газохроматографическому измерению концентраций донтрежа в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4016-85 288
47. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций метоксихлора, анизола и хлораля в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4022-85 298
48. Временные методические указания по фотометрическому и хроматографическому измерению концентраций милкала в воздухе рабочей зоны
22 мая 1985 г. №3881-85 307

стр.

49. Временные методические указания по измерению концентрации в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами
22 мая 1985 г. №3887-85 315
50. Методические указания по газохроматографическому измерению концентрации пентахлорнитробензола в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4041-85 322
51. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентрации ресина в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4126-86 327
52. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентрации ромулида в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4018-85 331
53. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций триадимефона (байлетона) в воздухе рабочей зоны
22 мая 1985 г. №3893-85 335
54. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций хостаквика в воздухе рабочей зоны
1 июля 1986 г. №4124-86 340
55. Методические указания по хроматографическому измерению концентрации фозалона и полупродуктов его производства бензоксазолон и 3-оксиметил-6-хлорбензоксазолон в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. №4019-85 345

56. Временные методические указания по фотометрическому измерению концентрации препарата **ЭБФ-5** в воздухе рабочей зоны
21 ноября 1985 г. № 4023-85 350
57. Методические указания по определению **лепидоцида** на обработанных им растениях иммунофлюоресцентным методом
22 мая 1985 г. № 3891—85 355