

**Министерство сельского хозяйства
Российской Федерации**

**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**

**Сборник № 21
Часть 1-ая**

**МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1994 г.**

Министерство сельского хозяйства
Российской Федерации

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

Сборник № 21
Часть 1-ая

МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1994 г.

Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с
вредителями, болезнями растений и сорняками

Редакционная коллегия:

Новикова К.Ф. — начальник сектора НИХСЗР; Калинин В.А. — к.с.н., профессор, зав. кафедрой ТСХА; Гиренко Д.Б. — к.х.н., зав. аналитической лабораторией УКР ВНИИГИНТОКС; Борисов Г.С. — зав. КТЛ РРСТАЗР; Устинова Т.Н. — ведущий специалист КТЛ РРСТАЗР.

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава РФ, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза РФ и лабораторий других ведомств, занимающихся определением остаточных количеств пестицидов, регуляторов роста растений и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госхимкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.

Ответственный за выпуск — Орехов Д.А., заместитель председателя
Госхимкомиссии —
тел. 207-63-90

Сборник подготовлен к изданию Российской республиканской станцией
защиты растений "Главхимзащиты" МСХ РФ
г.Раменское Московской обл., ул.Нефтегазосъемки 11/41 тел. (246) 3-09-52

ОГЛАВЛЕНИЕ

Хлорорганические пестициды

стр.

1. Методические указания по групповой идентификации хлорорганических пестицидов и их метаболитов в биоматериале, продуктах питания и объектах окружающей среды методом адсорбционной высокоэффективной жидкостной хроматографией.
29 июля 1991г. № 6129-91.....9..
2. Временные методические указания по определению модауна в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии.
29 июля 1991г. № 6109-91.....18..

Фосфорорганические пестициды

3. Методические указания по определению бициклада в растительном материале хроматографией в тонком слое.
29 июля 1991г. № 6113-91.....26...
4. Временные методические указания по определению офтанола-Т (по изо-фенфосу) в воде, почве, зерне и семенах сахарной свеклы.
29 июля 1991г. № 6105-91.....31...
5. Временные методические указания по определению метаболитов ФОП, производных тио- и дитиофосфорных кислот в биоматериале методом тонкослойной и газожидкостной хроматографии.
29 июля 1991г. № 6072-91.....36....
6. Методические указания по определению метаболитов фосамида в биологических средах методом тонкослойной хроматографией.
29 июля 1991г. № 6133-91.....48....
7. Методические указания по определению этримфоса в зерновых культурах методом газожидкостной хроматографии.
29 июля 1991г. № 6129-91.....57....
8. Методические указания по газохроматографическому определению остаточных количеств этамона в столовой и сахарной свекле, зеленой массе

растений и почве.

29 июля 1991г, № 6094-91.....62.....

9. Методические указания по определению эфала (этилфосфата алюминия и фосфористой кислоты) в растительных культурах, продуктах их переработки, воде, почве методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6132-91.....70....

Пиретроиды

10. Временные методические указания по определению изатрина в растительном материале методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6070-91,.....85.....

11. Временные методические указания по определению пиретроидов (перметрина, циперметрина, фенвалерата и декаметрина) в молоке и мясе методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г. N 6093-91.....91....

12. Временные методические указания по определению сумм-с в биологическом материале методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6101-91.....103....

Гетероциклические соединения

13. Временные методические указания по определению остаточных количеств азовита в зерне злаковых, зеленой массе растений, сахарной свекле, яблоках, почве и воде газожидкостной и тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г, N 5371-91.....110.....

14. Методические указания по определению байфидана в зерновых и лекарственных культурах, воде и почве методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6131-91.....123....

15. Методические указания по определению бутизана С в воде и почве ме-

тодом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6139-91.....131....

16. Временные методические указания по хроматографическому определению ивина и его метаболита, 2,6-лутидина в воде, овощах (картофель, огурцы, томаты).

29 июля 1991г, N 6079-91.....136.....

17. Временные методические указания по хроматографическому определению ивина в биологическом материале.

29 июля 1991г, N 6078-91.....143.....

18. Временные методические указания по определению остаточных количеств ивина и его комплексов в воде методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г. N 6077-91.....149.....

19. Временные методические указания по определению кентавра в воде методом хроматографии в тонком слое.

29 июля 1991г, N 6100-91.....155....

20. Временные методические указания по определению лантаграна в эфирных маслах методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6111-91.....162.....

21. Временные методические указания по определению рейсера в эфирных маслах лаванды и мяты методом газожидкостной хроматографии

29 июля 1991 г, N 6074-91.....168.....

22. Методические указания по определению топаза в сельскохозяйственных культурах газожидкостной и тонкослойной хроматографией.

8 июня 1989г, N 5009-89.....174....

23. Временные методические указания по определению харвалли в воде методом хроматографии в тонком слое.

29 июля 1991г, N 6102-91.....182....

24. Временные методические указания по определению експромта в воде методом хроматографии в тонком слое.

29 июля 1991г, N 6107-91.....191....

25. Методические указания по определению эллыкса в почве, зерне зерновых культур методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6273-91.....199...

Нитрофенолы и их производные

26. Методические указания по определению акрекса и диносеба в крови и моче тонкослойной хроматографией.

4 октября 1988г, N 4707-88.....210...

27. Методические указания по определению трефлана в зеленой массе и зерне зерновых культур методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6125-91.....215..

Производные мочевины и карбаминовой кислоты

28. Временные методические указания по определению остаточных количеств димлила в яблоках тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г, N 6075-91.....222..

29. Временные методические указания по определению остаточных количеств картолина-2 в зерне ячменя, пшеницы и других злаков, гречихи, бобах сои, сухих кормовых травах, почве и воде тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г. N 6097-91.....228.

30. Методические указания по определению картолина-2 в биосубстратах методом тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г, N 6115-91.....240.

Алканкарбоновые кислоты и их производные

31. Методические указания по ускоренному определению 2,4-Д и ТХА в биоматериале (органы и ткани мелких наземных и почвенных животных) методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6128-91.....247..

32. Методические указания по определению 2,4-Д в воде методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

29 июля 1991г. N 6127-91.....253..

Прочие пестициды

33. Временные методические указания по определению набу в эфирных маслах методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6110-91.....260..

34. Временные методические указания по определению остаточных количеств нафталевого ангидрида в зерне кукурузы, льна и воде тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991 г, N 6096-91.....265...

Методические указания по измерению концентраций пестицидов и полупродуктов их получения в воздухе рабочей зоны

1. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций бутизана в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6138-91.....272....

2. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций виджила в воздухе рабочей зоны.

26 февраля 1991г, N 5325-91.....276....

3. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций глина в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6134-91.....281.....

4. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций грамекса в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г. N 6082-91.....285.....

5. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций гранстара в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6090-91.....289.....

6. Методические указания по измерению концентраций оксиме дикабом в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
29 июля 1991г, N 6117-91.....295.....
7. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций диоксидов азота и диоксида азота в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6154-91.....300.....
8. Методические указания по измерению концентраций C_7 - C_9 - эфиров 2,4-ДМ; 2,4-Д и 2,4,5 - ТП- кислот в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии.
29 июля 1991г, N 6119-91.....308.....
9. Временные методические указания по измерению концентраций дуала в воздухе рабочей зоны методом фотометрии, тонкослойной и газожидкостной хроматографии.
29 июля 1991 г, N 6086-91.....314.....
- 10 Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций кентавра в воздухе рабочей зоны
29 июля 1991 г, N 6085-91.....323.....
11. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций люндакса в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6104-91.....329.....
12. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций 4-нитро-о-ксилола и 3-нитро-о-ксилола в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6116-91.....334.....
13. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций омайта в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6269-91.....339.....
14. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций офтанола-Г (по изофенфосу) в воздухе рабочей зоны
29 июля 1991г, N 6087-91.....344.....

15. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций 4-родан-2-нитроанилина в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6118-91.....349.....
16. Временные методические указания по измерению кооцентраций тиади-зола в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии
29 июля 1991г, N 6084-91.....354.....
17. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций тотрила в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6089-91.....358.....
18. Временные методические указания по измерению концентраций фолликура в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии
29 июля 1991г, N 6112-91.....362.....
19. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций физилада в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6088-91.....369.....
20. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций харелли в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, № 6071-91.373.....
21. Временные методические указания по измерению концентраций экспромта в воздухе методом газожидкостной хроматографии
29 июля 1991г, № 6081-91.....378.....
22. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций эллипса в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, № 6083-91.....383.....
23. Методические указания по измерению концентраций эфала в воздухе рабочей зоны фотометрическим и газохроматографическим методом.
29 июля 1991г, № 6120-91.....387.....

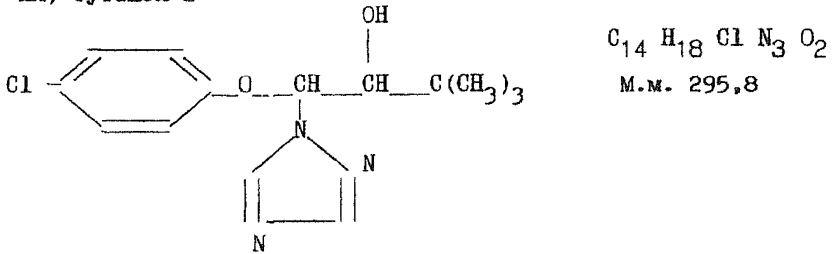
ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Утверждено
Министерством здравоохранения СССР
"29" июля 1991 г
№ 6131-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ БАЙФИДАНА
В ЗЕРНОВЫХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ, В ВОДЕ И ПОЧВЕ
МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Краткая характеристика препарата

Байфидан (триадименол)-1-4-(хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1-Н-1,2,4-триазол-1-ил)-бутанол-2



Химически чистый байфидан - бесцветный кристаллический порошок, устойчив в кислых, нейтральных и щелочных средах.

LD₅₀ для крыс 700-1200 мг/кг.

Байфидан - высокоэффективный фунгицид с системными свойствами из группы действующих веществ, относящихся к азоловым соединениям. Продукт отличается очень хорошим действием против настоящих мучнисторосяных грибов и против различных ржавчинных болезней. Наряду с хорошим защитным действием, байфидан обладает также ленебным и искореняющим действием. Байфидан применяется при воздействии зерновых культур, в овощеводстве, виноградарстве, при выращивании огурцов и дынь, а также в декоративном цветоводстве. Норма расхода - 125 г д.в. на га, то есть 0,5 л препарата на га.

Разработчики: А.Ф.Скuryят, Б.Б.Ешманская, М.М.Кивачицкая, БелНИИЗР, г.Минск
Г.П.Пушкина, НПО ВИЛР, г.Москва

Бифидан выпускается в виде эмульгирующего концентрата с 250 г триадемонола на 1 л (250 к.е.)

2. Методика определения бифидана

2.1. Основные положения

Метод основан на извлечении бифидана из анализируемой пробы органическим растворителем, очистке экстракта на колонке окиси алюминия с последующим определением методами газожидкостной хроматографии с термомонным (ТМД) детектором и тонкослойной хроматографии на пластинках "Силуфол".

2.1.2. Метрологическая характеристика метода (см. табл. 1)

2.1.3. Избирательность метода

Другие препараты по сфере применения, в данных условиях хроматографирования, определению не мешают.

2.2. Реактивы и растворы

Ацетон, чда, ГОСТ 2603-79.

Этилацетат, хч., ГОСТ 22300-76.

Хлористый кальций, ГОСТ 4161-77.

Хлороформ медицинский, фармакопей, ГОСТ 20015-74.

Спирт этиловый, ГОСТ 5962-67.

Окись алюминия II ст. активности, ГОСТ 8136-85.

Натрий сернокислый, безводный, хч., ГОСТ 4166-77.

Лимонная кислота, чда., ГОСТ 908-79.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Водород из баллона, ГОСТ 3022-80, или получаемый из генератора водорода.

Воздух из баллона, ГОСТ 9-01-80, или нагнетаемый компрессором

3% OV-17 на газохроме (0,16-0,20 мм)

5% E-301 на хроматове N-AW-DMCS.

Бромфеноловый синий , ТУ 6-09-4530-77.

Азотнокислое серебро, ГОСТ 1277-75.

Стандартный раствор байфидана в спирте или ацетоне 1 мг/мл (I), из него готовится серия растворов с концентрацией 25мкг/мл(II), 10мкг/мл(III).

Проявляющие реактивы:

1.0,4% ацетоновый раствор бромфенолового синего с 2% водным раствором азотнокислого серебра в равных объемах.

2.2% водный раствор лимонной кислоты.

2.3.Приборы, аппаратура и посуда

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

Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, на 100 мл.

Колбы конические, ГОСТ 25336-82, на 300 мл.

Круглодонные колбы, ГОСТ 25336-82, на 250 мл.

Микропипетки, ГОСТ 20292-74, на 0,1 или 0,2 мл.

Воронки конические, ГОСТ 25336-82.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74, емк.50 мл.

Микропипетки, ГОСТ 20292-74.

Микрошприц МШ № 10, ТУ 2-833-024.

Делительные воронки, ГОСТ 25336-82 .

Хроматограф "Цвет-106", "Цвет-500" или аналогичный с ТИД.

2.4.Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб" № 2051-79 от 21.08.79.

2.5.Проведение определения

2.5.1.Экстракция

Вода. 200 мл воды в делительной воронке экстрагируют дважды по 100-200мл этилацетата в течение 3-5 минут.Осушенный и объединенный экстракт концентрируют на ротационном испарителе.Сухой остаток растворяют в 1мл ацетона, аликвоту вводят в хроматограф.

Почва, зерно. 100 г почвы или 10–20 г измельченного зерна экстрагируют 100–200 мл этилацетата на встряхивателе в течение 1 часа. Затем экстракцию повторяют, встряхивая анализируемую пробу в течение 30 минут со 100 мл этилацетата. Осушенный и объединенный экстракт упаривают на ротационном испарителе до объема 2–3 мл и проводят очистку.

Лекарственное сырье. Измельченная навеска лекарственного сырья (30 г сырого и 5 г сухого) заливают ацетоном (100 и 30 мл). Остаток промывают на фильтре дважды ацетоном. Ацетон отгоняют до 5–10 мл.

2.5.2. Очистка экстракта

Почва, зерно. Скоцентрированный экстракт переносят в бюкс, заполненный 5–10 г окиси алюминия. Колбу дважды смывают этилацетатом по 1 мл и также переносят в бюкс. Затем ставят бюкс на песочную баню (60°C) и выдерживают до полного улетучивания этилацетата. Стеклопалочкой тщательно перемешивают сорбент в бюксе и переносят в делительную воронку, в узкий конец которой помещают тампон из тигроскопической ваты. Для элвирования байфидана через колонку пропускают 400 мл воды. Скорость вытекания 120 кап/мин. Водный раствор экстрагируют хлороформом (3 раза по 50 мл), встряхивая каждый раз в течение 2 мин. Объединенный экстракт фильтруют через бумажный фильтр и безводный сервокислый натрий в грушевидную колбу и выпаривают на ротационном испарителе до 0,2 мл, а затем остаток высушивают током воздуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона.

Лекарственное сырье. К ацетоновому экстракту добавляют 5 мл 0,05 н CaCl_2 и ставят в морозильную камеру на 1 час. Затем экстракт фильтруют через фильтр "синяя лента", добавляют 25 мл воды и экстрагируют байфидан этилацетатом (3 раза по 25 мл). Объединенный этилацетатный экстракт упаривают на ротационном испарителе до объема 5 мл. Далее поступают, как при очистке почвы и зерна. Остаток растворяют в 0,5 мл ацетона или спирта.

2.5.3. Условия газожидкостной хроматографии

Определение проводят на хроматографе "Цвет" с термоионным детектором. Используют стеклянную колонку длиной 1 м диаметром 3 мм, носитель газохром (0,16-0,20 мм с 3% OV-17), температура колонки 230° С, испарителя 290 град.С. Время удерживания - 1 мин.30 сек. Линейность детектирования сохраняется в пределах 1-6 нг. Рабочая шкала 2×10^{-10} . Для колонки с 5% Е-301 температура испарителя 230°С., температура колонки 210°С., рабочая шкала ИМТ - 2×10^{-10} . Время удерживания - 1 мин 15 сек. Для обеих колонок расход азота 75 мл/мин., воздуха - 150 мл/мин., водорода - 27 мл/мин. Скорость движения ленты самописца - 600 мм/час.

2.5.4. Условия хроматографирования в тонком слое

Определение байфидана проводят методом тонкослойной хроматографии на пластинках "Силуфол". С помощью микропипетки наносят на пластинку 0,1 мл экстракта. На расстоянии 2-3 см наносят 3-4 пятна стандартного раствора байфидана (1 мкг, 3 мкг, 5 мкг, 10 мкг). Пластинку хроматографируют в системе гексан:ацетон (3:2).

После того, как фронт растворителя поднимается на 10 см, пластинку вынимают из камеры, сушат на воздухе и опрыскивают последовательно проявляющими реактивами 1 и 2. При наличии в пробе байфидана появляется синее пятно. R_f препарата - 0,72.

2.6. Обработка результатов анализа

Газожидкостное определение

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом, по высоте пика.

Для количественного определения измеряют высоту пиков проб и стандартных растворов. Содержание в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{M_{ст} \cdot H_{пр} \cdot V_k}{H_{ст} \cdot V_x \cdot M}, \text{ где}$$

X - содержание в пробе мг/кг или мг/л;

M_{ст}-содержание в стандартном растворе, мг;

H_{ст}-высота пика стандартного раствора, мм;

H_{пр}-высота пика пробы, мм;

V_к- объем конечного экстракта, мл;

V_х- объем экстракта пробы введенного в испаритель, мкл;

M - навеска или объем пробы в г или мл.

Тонкослойная хроматография

Количественное определение содержания байфидана в пробах проводят путем сравнения интенсивности окраски и площади пятен пробы и стандартных растворов.

Содержание препарата в пробе рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V_1}{V_2 \cdot P}, \text{ где}$$

X - содержание байфидана в пробе, мг/кг;

A - количество препарата, найденное путем визуального сравнения со стандартным раствором в мкг;

V₁- объем пробы перед нанесением на пластинку в мл;

V₂- объем раствора, нанесенного на пластинку в мл;

P - навеска в г.

3. Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями и токсическими веществами.

Таблица 1

Метерологическая характеристика определения байфидана

Препарат	1 1 1 1	1 1 1	1 1	1 1	1		1		1
					1	1	1	1	
	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Байфидан	зерно		0,020	70,0-90,0	83,3	+	- 2,67	83,5	+ 5,6
	почва	0,004	0,012	72,0-95,0	90,8	+	- 2,84	90,8	+ 6,8
	вода		0,007	95,0-100	98,3	+	- 3,99	98,3	+ 7,7
ТСХ	лекарст- венные культуры	1,0	0,1	70-88	78,9	+	- 4,77		+ 5,99