

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 XI

Москва - 1981

**Государственная комиссия по химическим средствам борьбы  
вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР**

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

**Часть XI-я**

**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 - 1981**

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 биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

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 ИМПитМ им.Е.И.Марциновского и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"Утверждено"

Заместитель Главного Государ-  
ственного санитарного врача СССР

А.И. Заиченко

" 19 октября 1979г

112081 -79

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГЕТЕРОФОСА В  
ОВОЩНЫХ КУЛЬТУРАХ, ПОЧВЕ, ВОДЕ И ВОЗДУХЕ МЕТОДАМИ  
ТОНКОСЛОЙНОЙ И ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

### 1. Краткая характеристика препарата

Гетерофос - новый отечественный нематитцид и почвенный ин-  
сектицид, разработанный и синтезированный во ВНИИ химических  
средств защиты растений. Препарат рекомендуется к использованию  
для борьбы с вредителями картофеля, кукурузы, томатов, огурцов  
и др. главным образом путем внесения в почву в виде гранул.

Действующее вещество - бесцветная жидкость со специфичес-  
ким запахом, температура кипения 120 °С при 0,3 мм рт.ст.,  
 $d_4^{20} = 1,143$ . Хорошо растворим в алифатических и ароматических  
углеводородах, спиртах, ацетоне, хлорсодержащих растворителях.

Структурная формула 
$$\begin{array}{c} C_6H_5O \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5O - P = O \\ \diagdown \quad \diagup \\ SC_3H_7 \end{array}$$

Химическое название: О-этил-О-фенил- S-пропилтиофосфат.

Гетерофос высокотоксичен для теплокровных - ЛД<sub>50</sub> ≈ 30-60 мг/кг.

ПДК в воздухе, воде и ДОК в пищевых продуктах не установлены.

Основная примесь, присутствующая в техническом продукте -  
О-метил-О-этил- S-пропилтиофосфат.

### 2. Методика определения гетерофоса в раститель- ных пробах, почве, воде и воздухе.

#### 2.1. Основные положения.

## 2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении препарата и его примеси органическими растворителями: гексаном – из воды, ацетоном с последующим перераспределением в гексан – из растительных проб и почвы; улавливание пестицида из воздуха производят с помощью пенополиуретана с последующей экстракцией гексаном из поглотителя. Идентификацию и количественное определение проводят с помощью ТСХ на пластинках "Силуфол" или методом ГЖХ с ТИД.

## 2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Нижний предел определения составляет для метода ТСХ – 0,05 мг/кг в почве и овощах, 0,002 мг/л в воде, 0,02 мг/м<sup>3</sup> в воздухе. При использовании метода ГЖХ чувствительность /нижний предел определения/ : повышается в 10 раз.

Минимально определяемые количества в пробе – 0,5 мкг гетерофоса, 1 мкг примеси /ТСХ/ и 0,2 нг гетерофоса, 0,5 нг примеси /ГЖХ/.

Процент определения гетерофоса в почве и овощах – 75–85%, в воде – 93–98%.

Доверительный интервал /при  $\alpha = 0,95$ ,  $n = 5$ / не более  $\pm 5\%$ .

## 2.1.3. Избирательность метода.

Другие фосфорорганические пестициды, применяемые на тех же культурах и вредителях, не мешают определению.

### 2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон осч ТУ 6-09-3513-75

Гексан ТУ 6-09-3375-73

Натрий сернокислый безводный чда

Носитель для газовой хроматографии хроматон *N-Aw 12/AC-S*  
/0,16–0,20 мм/ с 5% ХЕ-60 или 5% SE-30

Стандартные растворы гетерофоса и 0-метил-0-этил-S-пропилтиофосфата в ацетоне концентрацией 1 мг/мл /хранят в холодильнике в плотно закрытой колбе/. Срок хранения – 2 мес.

Проводящий реактив для ТСХ: 50 мг бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона и доводят до 100 мл 1%-ным водно-ацетоновым раствором азотнокислого серебра /ацетон:вода, 3:1/

5%-ный раствор лимонной кислоты в дистиллированной воде.

Срок хранения – 2 дня.

### 2.3. Приборы и посуда.

Хроматограф газовый "Газохром" ИЮБ Т или любой другой  
с термодионым детектором

Генератор водорода

Аспирационное устройство для протягивания воздуха через  
поглотитель

Микрошприцы на 10 мкл

Пластины для ТСХ "Силуфол" /ЧССР/, промытые ацетоном и вы-  
сушенные при 120°C в течение 2 час. /хранят в эксикаторе/

Прибор для отгонки растворителей /ротационный вакуумный  
испаритель РИ-1/

Аппарат для встряхивания

Хроматографическая колонка стеклянная длиной 1м, внутренним  
диаметром 4 мм. Перед работой заполненная носителем колонка про-  
дуается при температуре 220°C в течение 20 час.

Аллонжи стеклянные

Мерные колбы на 100 мл

Колбы плоскодонные с пришлифованными пробками на 250 мл

Делительные воронки на 250 и 500 мл

Колбы круглодонные на 50 и 100 мл

Пульверизаторы стеклянные

Камера для хроматографирования /стеклянный сосуд с  
пришлифованным стеклом/

Стеклянные капилляры или микропипетки для нанесения  
проб на пластинку

Воронки химические

Цилиндры мерные

Фильтры АФА-В-18

### 2.4 Подготовка к определению

Воздух со скоростью 3 л/мин. протягивают в течение 15-20  
мин. через аллонж, заполненный последовательно 2-3 фильтрами  
АФА-В-18 /для улавливания пыли, содержащей пестицид/ и пробкой из  
пенополиуретана, которому готовят следующим образом: вырезают  
из пенополиуретановой губки пробки размером ~3 см и толщиной

2 см, заливают ацетоном на 15-20 мин., ацетон отжимают, еще раз промывают ацетоном, высушивают в струе сухого воздуха. Подготовленные таким образом пробочки хранят в эксикаторе или в плотно закрытой склянке.

Отбор почвенных и растительных проб и воды производят в соответствии с разработанными для отбора проб методическими указаниями.

## 2.5 Ход анализа

Воздух. Пенополуретан и фильтры переносят в химический стакан и трижды промывают ацетоном или гексаном порциями по 15 мл, тщательно отжимая растворитель пинцетом и сливая его в круглодонную колбу для стгона растворителей. Упаривают экстракт с помощью ротационного испарителя до объема 0,2-0,3 мл.

Вода. 500 мл воды помещают в делительную воронку и трижды экстрагируют гексаном порциями по 30 мл, встряхивая пробу 5 мин. Объединенный экстракт сушат безводным сернокислым натрием /~5-7 г/ и отгоняют растворитель до небольшого объема.

Почва. Навеску воздушно-сухой почвы 30 г помещают в колбу для экстракции, слегка увлажняют, заливают 60 мл ацетона и оставляют на ночь /либо экстрагируют на приборе для встряхивания, 30 мин./. Экстракт фильтруют через слой безводного сульфата натрия. Экстрагируют еще дважды порциями ацетона по 40 мл, встряхивая колбу 10 мин. Объединенный экстракт переносят в делительную воронку, разбавляют 4-кратным объемом воды и экстрагируют гетерофос из водно-ацетонового слоя гексаном порциями по 15-20 мл в течение 5 мин. 3 раза. Гексановые экстракты сушат безводным сернокислым натрием, упаривают.

Овощи. 30 г мелко измельченной ножом растительной массы /огурцы, картофель, томаты и т.д./ помещают в колбу емкостью 250 мл, заливают 60 мл ацетона и экстрагируют. Все операции - как и при экстракции из почвы.

## 2.6 Методы аналитического определения

### Определение пестицида методом ТСХ

После упаривания исследуемый раствор и стандартные растворы наносят на пластинку и хроматографируют. /Подвижный растворитель necessarily заливать в хроматографическую камеру за 20-30 мин. до начала хроматографирования/.

После поднятия фронта растворителя на 10-12 см пластинку вынимают из камеры, просушивают на воздухе до испарения растворителя и обрабатывают проявляющим реактивом. Гетерофос и 0-метил-0-этил-S-пропилтиофосфат проявляются в виде сине-фиолетовых пятен на серо-синем фоне. Для закрепления пластинки сушат 10 мин. при температуре около 80°C в сушильном шкафу и обрабатывают 5%-ным раствором лимонной кислоты. На желтом фоне проявляются четкие синие пятна. Окраска устойчива в течение нескольких суток.

Коэкстрактивные вещества, в небольшом количестве остающиеся в экстракте после переэкстракции из водно-ацетоновой среды в гексан, не мешают определению, так как остаются при хроматографировании практически на старте.

В качестве подвижных растворителей можно использовать одну из трех смесей, приведенных в таблице вместе с величинами  $R_f$  :

| Подвижный растворитель | $R_f$     |                                  |
|------------------------|-----------|----------------------------------|
|                        | гетерофос | 0-метил-0-этил-S-пропилтиофосфат |
| Гексан + ацетон 5:1    | 0,70      | 0,58                             |
| Гексан + ацетон 3:1    | 0,83      | 0,76                             |
| Гексан + ацетон 1:1    | 0,94      | 0,81                             |

Количество препарата и примеси вычисляют по следующим формулам:

$$\text{в воздухе} \quad \chi = \frac{A \cdot (273 + t) \cdot 760}{V_0 \cdot 273 \cdot P} \quad / \text{мг/м}^3 /;$$

$$\text{в воде} \quad \chi = \frac{A}{V} \quad / \text{мг/л} /;$$

$$\text{в почве} \quad \text{овощах} \quad \chi = \frac{A}{M} \quad / \text{мг/кг} /;$$

где A, — количество препарата, найденное путем визуального сравнения размера и интенсивности окрашивания пятен пробы и стандартных растворов, мкг;  $V_0$  — объем воздуха, отобранного при анализе (t, P), л; P — атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт.ст.; t — температура воздуха в месте отбора пробы, °C; V — объем отобранной для анализа пробы воды, мл; M — навеска почвы или растительной массы, г.



Определение методом ГЖХ.

#### Условия хроматографирования

Хроматограф "Газохром" с ТИД

Стеклоанная колонка I м х 0,4 см., заполненная хроматоном *N-APW-DHCS* с 5% ХЕ-60 / альтернативная колонка - 5% *SE-30* /.

Расход газов: азота- 60 мл/ мин., водорода- 23 мл/ мин., воздуха- 200 мл/мин.

Температуры: колонки 170 °C, испарителя- 220 °C.

Скорость протяжки ленты самописца 600 мм/ час.

Рабочая шкала электрометра I x 10<sup>-10</sup> А объемом

Линейность детектирования 0,01-20 нг в пробе ~ 2 мкл

При указанных условиях время удерживания гетерофоса составляет 2,6 мин., 0-метил-0- этил - *S* - пропилтиофосфата - 1,1 мин.

Количественное определение пестицида и примеси проводят путем сравнения площади пика исследуемого раствора гетерофоса с пиком, соответствующим эталонному раствору известной концентрации / при условии, что пики близки по величине и работа ведется в диапазоне линейности ТИД/:

$$A = V_i \cdot C_x = \frac{C_{эт}}{S_{эт}} \cdot S_x \cdot V_i$$

где  $C_x$  - концентрация исследуемого экстракта, мкг/мл;

$C_{эт.}$  - концентрация эталонного раствора, мкг/мл;

$S_x$  - площадь пика раствора неизвестной концентрации, мм<sup>2</sup>;  
 $S_{эт.}$  - площадь пика эталонного раствора, мм<sup>2</sup> *V<sub>i</sub> - объем экстракта, мл*

Площадь пиков определяют как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты.

Время удерживания других ФОП в приведенных условиях определению методом ГЖХ не мешают.

3. Настоящие методические указания разработаны Заманской И.Ш. и "аром К.А. / ВНИИ химических средств защиты растений/.

#### 4. Требования безопасности.

Соблюдаются требования безопасности, обычно при работе с ЛЗХ. Кроме того, следует учесть, что гетерофос- высокотоксичный препарат, поэтому при работе с ним требуется особая осторожность.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Отр.

### Хлорсодержащие пестициды

|  |    |
|--|----|
| 1. Методические указания по определению неорона в меде методом газовой хроматографии . . . . .   | I  |
| 2. Методические указания по определению нитрохлора и префорана в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии . . . . .                  | 8  |
| 3. Методические указания по определению ЭФ-2 в воде и почве газожидкостной хроматографией . . . . .  | 14 |
| 4. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях хроматографией в тонком слое . .             | 22 |
| 5. Методические указания по определению полихлорированных бифенилов в присутствии хлорорганических пестицидов в птицепродуктах методом газовой хроматографии . . . . . | 45 |

### Фосфорсодержащие пестициды

|   |    |
|---|----|
| 1. Методические указания по определению остаточных количеств волексона в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией .                | 52 |
| 2. Методические указания по определению остаточных количеств гетерофоса в овощных культурах, почве и воздухе методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии . . . . . | 6I |
| 3. Методические указания по определению остаточных количеств дуробана в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией .                 | 67 |
| 4. Методические указания по определению остаточных количеств изофоса-3 в рисе, почве и воде газожидкостной и тонкослойной хроматографией . . . . .                          | 75 |
| 5. Методические указания по определению метилнитрофоса и динитрооксона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-элюзионным и газохроматографическим методом . . . . .  | 84 |

|  | Стр. |
|--|------|
| 6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "П" в рисе и воде газожидкостной хроматографией . . . . .  | 93   |
| 7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фенитрооксона и п-нитрокрезола в зерне и продуктах переработки зерна методом хроматографии в тонком слое . . . . . | 103  |
| 8. Энзимно-хроматографический метод определения фосфорорганических пестицидов в растительных продуктах и биосубстратах . . . . .   | 109  |

#### Азотсодержащие пестициды

##### **1. Производные мочевины, гуанидина, дитиокарбаминовой кислоты, анилиды карбоновых кислот, нитропроизводные, дитиокарбаматы**

|  |     |
|--|-----|
| 1. Методические указания по определению дуала в растительном материале, почве и воде хроматографией в тонком слое . . . . .                                | 118 |
| 2. Методические указания по определению остаточных количеств гербицида малорана в почвах с различным содержанием гумуса методом ТСХ . . . . .              | 124 |
| 3. Методические указания по определению остаточных количеств НЕ-166 в огурцах хроматографией в тонком слое и фотометрическим методом . . . . .             | 129 |
| 4. Методические указания по определению остаточных количеств тендкса в воде и почве . . . . .  | 136 |
| 5. Методические указания по определению ФДН ( $N,N'$ -диметил- $N$ -(3-хлорфенил)-гуанидина) в огурцах и воде методом тонкослойной хроматографии . . . . . | 139 |
| 6. Методические указания по определению дитена М-45 в продуктах питания растительного происхождения и воде . . . . .                                       | 149 |

##### **II. Гетероциклические соединения**

|   |     |
|---|-----|
| 7. Методические указания по определению базаграна в воде, почве, зерне и растительном материале . . . . | 152 |
|---|-----|

|  | Стр. |
|--|------|
| 8. Методические указания по определению фунгицида бай-летона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов . . . . .  | 159  |
| 9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях . . . . .  | 166  |
| 10. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом . . . . .   | 174  |
| 11. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента . . . . .   | 181  |
| 12. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симезина, атразина, пропазина, прометрина, семазона, мезорантала, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией . . . . . | 188  |
| 13. Методические указания по определению кетофтора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое . . . . .   | 198  |
| 14. Методические указания по определению ронстар (оксидизона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии . . . . .   | 205  |
| 15. Методические указания по определению тагигарена в воде методом тонкослойной хроматографии . . . . .  | 209  |
| 16. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии . . . . .  | 214  |
| 17. Методические указания по определению трифторина в воде . . . . .   | 220  |
| 18. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией . . . . .   | 227  |
| 19. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией . . . . .   | 234  |

### Прочие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств хлората магния полярографическим методом ... 243
2. Методические указания по определению нортрона в воде, черноземной почве и сахарной свекле ..... 248
3. Методические указания по определению содержания общей ртути в мясе, яйцах, рыбе, молочных продуктах, почве ..... 255

### Бактериальные пестициды

1. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом ..... 268
2. Методические указания по определению витамина А в воздухе методом тонкослойной хроматографии ..... 276
3. Методические указания по определению полиэдров вируса ядерного полиэдроса капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом ..... 280

### Дополнения

1. Хроматографическое определение микроколичеств гропанида, линурона, монолинурона и их метаболитов в воде, почве и растительном материале ..... 289
2. Методические указания по определению актеллика растительной продукции, почве и воде ..... 296