

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 с 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, аграрохимических, 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 И.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 Государственного санитарного врача СССР

А.И. Зайченко

• 19 октября 1979г

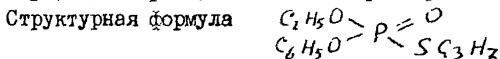
№2081 -79

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

I. Краткая характеристика препарата

Гетерофос - новый отечественный нематицид и почвенный инсектицид, 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 специфическим запахом, температура кипения 120 °С при 0,3 мм рт.ст.,  $\rho_{4}^{20} = 1,143$ . Хорошо растворим в алифатических и ароматических углеводородах, спиртах, ацетоне, хлорсодержащих растворителях.



Химическое название: О-этил-О-фенил-5-пропилтиофосфат.

Гетерофос высокотоксичен для теплокровных - LD<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-5-пропилтиофосфат.

2. Методика определения гетерофоса в растительных 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 пластиинке "Сидуфол" 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 гетерофосса, 1 мкг примеси УТСХ/ и 0,2 нг гетерофосса, 0,5 нг примеси ГЖХ/.

Процент определения гетерофосса 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 осн ТУ 6-09-3513-75

Гексан ТУ 6-09-3375-73

Натрий сернокислый безводный чда

Носитель для газовой хроматографии хроматон  $N \cdot 4W \cdot 244S$   
/0,16-0,20 мм/ с 5% ХЕ-60 или 5% 5Е-30

Стандартные растворы гетерофосса и 0-метил-0-этил-5-пропилтиофосфата в ацетоне концентраций 1 мг/мл /хранят в ходильнике в плотно закрытой колбе/. Срок хранения - 2 мес.

Проверяющий реактив для ТСХ: 50 мг бромбензолового синего растворяют в 10 мл ацетона и доводят до 100 мл 1%-ным водно-ацетоновым раствором азотнойкислого 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" II06 Т или любой другой с термоионным детектором

Генератор водорода

Аспирационное устройство для протягивания воздуха через поглотитель

Микроширины на 10 мкм

Пластиинки для ТСХ "Силуфол" /ЧССР/, промытые ацетоном и высушенные при 120°С 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 продувается при температуре 220°С 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 соусд 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 пестициды/ и пробкой из пенополиуретана, которую 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 экскаторе 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. Пенополиуретан 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 стекна 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. З 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 необходимо 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 сбрасывают гравитирующим реактивом. Гетерофос и 0-метил-0-этил-

*S*-пропилтиофосфат проявляются в виде сине-фиолетовых пятен на серо-синем фоне. Для закрепления пластиинки 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-ацитоновой 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- <i>S</i> -пропилтиофосфат
Гексан + ацетон 5:1	0,70	0,58
Гексан + ацетон 3:1	0,88	0,76
Гексан + ацетон 1:1	0,92	0,81

Количество препарата и примеси вычисляют по следующим формулам:  
в воздухе

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

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

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

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; Р - атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт.ст.;  $t$  - температура воздуха в месте отбора пробы, °С;  $V$  - объем отобранной для анализа пробы воды, мл; M - навеска почвы или растительной массы, г.

## Определение методом ГХХ.

### Условия хроматографирования

Хроматограф "Газохром" с ТИД

Стеклянная колонка 1 м x 0,4 см., заполненная хроматоном  
*N-Aw-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<sup>0</sup>С, испарителя- 220<sup>0</sup>С.

Скорость протяжки ленты самописца 600 мм/час.

Рабочая шкала электрометра 1 x10<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 - 5' - пропилтиофосфата - 1,1 мин.

Количественное определение пестицида и пришеси 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/:

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

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*-объем экстракта, ml

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

Времена удерживания других ФОП в приведенных условиях определению методом ГХХ не мешают.

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

#### 4. Требования безопасности.

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

## СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

### Хлорсодержание пестициды

1. Методические указания по определению нафрана 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

### Фосфорсодержание 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 . . . . .	61
3. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбиона 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 фенитрооксона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-энзимным и газохроматографическим методом . . . . .	84

6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "Н" в рисе и воде газожидкостной хроматографией . . . . .	93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фениндроксона и п-нитрокреазола 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 малорена 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 тенекса в воде и почве . . . . .	136
5. Методические указания по определению ФДН ( <i>N,N'</i> -диметил- <i>N</i> -(3-хлорфенил)-гуанидин) в огурцах и воде методом тонкослойной хроматографии . . . . .	139
6. Методические указания по определению дитана М-45 в продуктах питания растительного происхождения и воде . . . . .	149
 П. Гетероциклические соединения	
7. Методические указания по определению базаграна в воде, почве, зерне и растительном материале . . . . .	152

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-хроматогра- фическому определению бентазона в почве и растениях	166
10. Методические указания по определению диквата в се- менах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом . . . . .	174
II. Методические указания по определению метазина в во- де, почве, овоцах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента . . . . .	181
12. Методические указания по определению остаточных ко- личеств сим-триазиновых гербицидов (симазина, эт- разина, пропазина, прометрина, семерона, мезорани- ла, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией . . . . .	188
13. Методические указания по определению котофора в се- менах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое . . . . .	198
14. Методические указания по определению ронстара (ок- сидазона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии . . . . .	205
15. Методические указания по определению тачигарена в воде методом тонкослойной хроматографии . . . . .	209
16. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газо- жидкостной хроматографии . . . . .	214
17. Методические указания по определению трифорина в воде . . . . .	220
18. Методические указания по определению остаточных ко- личеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией . . . . .	227
19. Методические указания по определению остаточных ко- личеств фоназона в почве, воде, свекле и раститель- ных объектах газожидкостной хроматографией . . . . .	234

### Прочие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств хлората магния полярографическим методом ...	243
2. Методические указания по определению нитрона 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 ви-руса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом .....	280

### Дополнения

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