

**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.кафедры ТСХА; Гиренко Д.Б.-к.х.н., зав.аналитической лаборатории УКР ВНИИГИМОКС; 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, агротехнических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза РФ и лабораторий других ведомств, занимавшихся определением остаточных количеств пестицидов, регуляторов роста растений и биопрепараторов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Методические указания утверждены 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 высокоеффективной 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 офтаниола-Т (по изо-фенифосу) 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 фосфамида в биологических средах методом тонкослойной хроматографии.	
	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 эфалия (этилфосфата алюминия и фосфористой кислоты) в растительных культурах, продуктах их переработки, воде, почве методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, № 6132-91.....70...

Пиретроиды

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

29 июля 1991г, № 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. № 6093-91.....91...

12. Временные методические указания по определению суми-о в биологическом материале методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, № 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, № 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, № 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-дигидрина 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 лентаграна 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 харалли в воде методом хроматографии в тонком слое.

29 июля 1991г., N 6102-91.....182...

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

29 июля 1991г., N 6107-91.....191...

25. Методические указания по определению эллипса 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 димилина 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 нафу 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 виджилла в воздухе рабочей зоны.

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

3. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций глини 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 дикамбы в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
29 июля 1991г, N 6117-91.....295.....
7. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций дикната и эдина 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, № 6085-91.....323.....
- 11.Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций лондакса 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 офтаниола-Т (по изоферфосу) 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, № 6118-91.....349.....
- 16.Временные методические указания по измерению концентраций тиадиазола в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии
29 июля 1991г. № 6084-91.....354.....
- 17.Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций тотрила в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г. № 6089-91.....358.....
- 18.Временные методические указания по измерению концентраций фоликура в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии
29 июля 1991г, № 6112-91.....362.....
- 19.Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций фозилада в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, № 6088-91.....369.....
- 20.Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций харэлли 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 эфалия в воздухе рабочей зоны фотометрическим и газохроматографическим методом.
29 июля 1991г, № 6120-91.....387.....

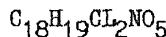
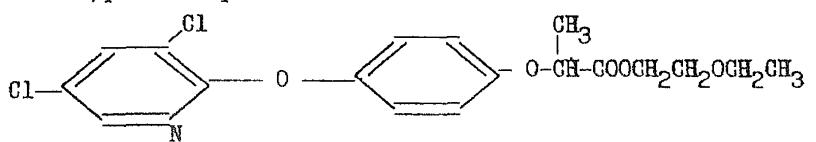
ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Утверждено Министерством
здравоохранения СССР
"29" июля 1991 г
№ 6100-91

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ
КЕНТАВРА В ВОДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ

1. Краткая характеристика препарата

Действующее вещество - этиоксиэтиловый эфир 2-/4-(3,5-дихлорпиридили-2-окси)фенокси/пропановой кислоты.



М.м. 400,28

Химически чистое соединение - кристаллическое вещество коричневого цвета с характерным запахом. Т плавления 68-69⁰С. Препарата не растворим в воде, ограничено растворим в этиловом спирте, хорошо растворим в ацетоне, ксилюле, хлороформе. Выпускается в виде 20%-ного к.е.

ДОК, ПДК, МДУ кентавра в настоящее время не установлены.

2. Методика определения

2.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении кентавра из пробы воды хлороформом, концентрировании экстракта и определении тонкослойной хроматографией.

Разработчики: А.М. Шмидтгина, Н.И. Рева, ВНИИГИТОКС, г. Киев

2.1.2.Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций 0,003–0,02 мг/л;

Предел обнаружения – 0,5–1,0 мкг;

Размах измерения – 76–80%;

Среднее значение определения стандартных количеств кентавра 78,5%;

Относительное стандартное отклонение среднего – 5,0%.

2.1.3.Избирательность метода

Метод специфичен. Гербициды, относящиеся к другим классам органических соединений, определению не мешают.

2.2.Реактивы и материалы

Кентавр (ВНИИХСЗР), 90%.

Хлороформ, хч, ГОСТ 20015–74.

Ацетон, чда, ГОСТ 2603–79.

Гексан, хч, ТУ 6-09-3375-78.

Этилацетат, хч, ГОСТ 22300-76.

Кислота уксусная, хч, ГОСТ 18270-72,5% водный раствор.

Кислота лимонная, хч, ГОСТ 903-79, 2% водный раствор.

Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760-79.

Серебро азотнокислое, чда, ГОСТ 1277-81.

Бромфеноловый синий, чда, ТУ 6-09-4530-83.

Натрий сернокислый безводный, чда, ГОСТ 4166-76.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

Пластилин "Силуфол" (ЧССР).

Вата гигроскопическая..

2.3.Приборы, посуда

Весы аналитические ВЛА-200М.

Холодильник бытовой.

Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917-76.

Баня водяная, ТУ 64-1-2850-76.

Шкаф электрический сушильный, ТУ 64-1-1411-72.

Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 10396-75.

Колбы грушевидные, ГОСТ 25336-82, вместимостью 50-100 мл.

Колбы мерные, цилиндры, манзурки, пробирки, ГОСТ 1770-74.

Колбы конические плоскодонные, ГОСТ 25336-82.

Холодильник, ГОСТ 25336-82.

Воронки делительные, ГОСТ 25336-82, вместимостью 1 л.

Воронки лабораторные, диаметр 56 мм, ГОСТ 25336-82.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью на 1;5;10 мл.

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

Цульверизатор стеклянный, ГОСТ 25336-82.

Скальпель.

Камера для хроматографирования, ГОСТ 25336-82.

Камера для опрыскивания пластин, ТУ 25-11-430-70.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Приготовление стандартного раствора кентавра

10,2 мг (98%-ный препарат) кентавра помещают в мерную колбу на 100 мл, доводят ацетоном до метки. Получают раствор с концентрацией 100 мкг/мл.

Годен к употреблению в течение 30 дней.

Рабочие растворы кентавра с концентрацией 2,5;5,0;10,0 мкг/мл готовят в градуированных пробирках с пришлифованной пробкой вместимостью 10 мл соответствующим разбавлением ацетоном стандартного раствора.

Хранят рабочие растворы в холодильнике. Годны к употреблению 3-5 дней.

2.4.2. Приготовление растворов проявляющих реагентов, пластинок

1. Раствор азотнокислого серебра в аммиаке и ацетоне -0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, добавляют 12-15 мл аммиака (плотность 0,9 г/см куб) и доводят объем жидкости до 100 мл ацетоном. Раствор хранят на холоде в затемненном месте. Срок хранения 7-10 дней.

2. Бромфеноловый реагент. Готовят два раствора. 1. 0,5%-ный водно-ацетоновый (1:3) раствор азотнокислого серебра. 2. 10 мл 0,05%-ного раствора бромфенолового синего в ацетоне. Раствор 2 разбавляют раствором 1 до объема 100 мл. Годен к употреблению в течение 5-7 дней.

После обработки пластин бромфеноловым реагентом осветляют фон обработкой слоя сорбента свежеприготовленным 2%-ным водным раствором лимонной кислоты или 5%-ным водным раствором уксусной кислоты.

3. Очистка натрия сернокислого безводного. Натрий сернокислый безводный (100-200 г) помещают в химический стакан, заливают очищенным п-гексаном (высота растворителя составляет 1,5-2 см над уровнем слоя) и выдерживают 10-15 мин, периодически перемешивая стеклянной палочкой содержимое стакана. Гексан отделяют декантацией. Обработку соли свежими порциями гексана повторяют 2-3 раза. Очищенный гексаном натрий сернокислый безводный переносят на воронку Бюхнера, отфильтровывают, выдерживают в вытяжном шкафу до удаления паров растворителя и высушивают в сушильном шкафу при температуре 110-120 град.С. в течение 3-4 часов. Хранят реагент без доступа влаги.

4. Подготовка пластин "Силуфол". Пластинку "Силуфол" помещают в хроматографическую камеру, содержащую смесь растворителей ацетон-25%-ный аммиак в соотношении 7:3 (об/об). Глубина погружения пластинки в растворитель составляет 0,5 см. После подъема фронта растворителя до верхнего конца пластинки ее вынимают из камеры и выдерживают на воздухе до испарения растворителей. После этого пластинка готова к употреблению. Хранят подготовленные пластинки в эксикаторе над слоем осушителя.

2.5. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичества пестицидов" (МС СССР, ГСВУ, Москва, 1980, № 2061-79 от 21.08.79 г.). Отобранные пробы следуют

хранить в стеклянной таре в защищенном от света месте не более 3 суток.

2.6. Проведение определения

2.6.1. Экстракция

На одно определение берут из анализируемого образца две пробы воды по 500 мл.

500 мл воды помещают в делительную воронку вместимостью 1 л и экстрагируют трижды свежими 15 мл порциями хлороформа, встряхивая каждый раз содержимое воронки в течение 2-3 мин. После четкого разделения фаз экстракт количественно фильтруют через очищенный безводный сульфат натрия в грушевидную колбу на 50 мл для отгонки растворителя на ротационном испарителе или водяной бане. Аналогично проводят обработку другой 500 мл порции воды. Вновь полученный экстракт пропускают через тот же безводный сульфат натрия в воронке в ту же колбу для отгонки растворителя. Растворитель испаряют до объема 1-1,5 мл при температуре 60-63 град.С., остаток растворителя испаряют в токе сжатого воздуха досуха при комнатной температуре.

2.6.2. Хроматографирование

Сухой остаток в колбе растворяют в 1 мл ацетона, закрывают колбу герметично пробкой, перемешивают содержимое, оставляют стоять на 5-7 мин и 0,2 мл полученного раствора наносят микропипеткой на очищенную пластинку "Силуфол". Рядом с пробой наносят по 0,2 мл каждого рабочего раствора кентавра, что соответствует содержанию в пятне 0,5; 1,0; 2,0 мкг препарата. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, куда за 10-15 мин до хроматографирования наливают смесь растворителей гексан-ацетон (4:1) (смесь 1) либо гексан-этилацетат (4:1) (смесь 2) в таком количестве, чтобы глубина погружения пластинки в растворитель составляла 0,5 см. После подъема фронта растворителя от линии старта на высоту 10 см хроматографирование прекращают. Пластинку выдерживают в вытяжном

шкафу до испарения растворителей и обрабатывают одним из проявляющих реагентов. При обработке аммиакатом серебра пластинку орошают до влажного состояния, выдерживают в вытяжном шкафу 15-20 мин (до исчезновения запаха аммиака) и подвергают УФ-облучению в течение 10-15 мин. (нефильтрованные УФ лучи лампа ПРК-4). Пластинку помещают на расстоянии 20 см от источника света. При наличии кентавра на хроматограмме проявляются пятна серо-черного цвета. Линейный диапазон определения 0,4-1,0 мкг.

После обработки пластинки бромфеноловым реагентом пластинку опрыскивают раствором лимонной (или уксусной) кислоты. О наличии кентавра в пробе свидетельствует появление в этом случае серо-синего пятна на желтом фоне. Линейный диапазон определения 1-10 мкг. Величины R_f кентавра в указанных подвижных растворителях следующие: гексан-ацетон (4:1) - величина R_f 0,44, гексан-стилацетат (4:1) - величина R_f 0,40.

Примечание. При содержании кентавра в пробе больше 0,02 мг/л после испарения хлороформа сухой остаток в колбе растворяют в 2 мл ацетона и анализируют как указано выше.

2.6.3. Обработка результатов анализа

Количественная оценка проводится путем сравнения площадей и интенсивности окраски пятен пробы и рабочих растворов.

Содержание кентавра в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \times V}{P \times 0,2}, \text{ где}$$

Х - содержание кентавра в исследуемой пробе, мг/л;

А - количество кентавра в пятне пробы, найденное путем сравнения со стандартами, мкг;

Р - объем исследуемой пробы, мл;

V - окончательный объем экстракта пробы, мл;

0,2 - объем экстракта пробы, нанесенный на пластинку, мл.

3. Требования безопасности

Следует соблюдать все необходимые требования безопасности, рекомендуемые при работе в химических лабораториях.