

**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 ННХСЗР; 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-*о* 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 лентарграна 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 харавли 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 аллицина 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 диметилена 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.

Алкancarбоновые 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 нафталявого 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 дикамбы в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
29 июля 1991г, N 6117-91.....295.....
7. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций дикната и адилла 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 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 офтанола-Т (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 коонцентраций тиадиа-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.....

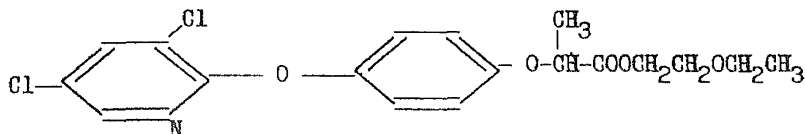
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

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 - этоксиэтиловый эфир 2-/4-(3,5-дихлорпиридил-2-окси)фенокси/пропановой кислоты.



$C_{18}H_{19}Cl_2NO_5$

М.м. 400,28

Химически чистое соединение - кристаллическое вещество коричневого цвета с характерным запахом. Т плавления 68-69⁰С. Препарат нерастворим в воде, ограниченно растворим в этиловом спирте, хорошо растворим в ацетоне, ксилоле, хлороформе. Выпускается в виде 20%-ного к.в.

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. Шмидтица, Н.И. Рева, ВНИИГИНТОКС, 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 варьирования - 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 908-79, 2% водный раствор.

Аммиак водный, чда, ГОСТ 3760-79.

Серебро азотнокислое, чда, ГОСТ 1277-81.

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

Натрий серноокислый безводный, чда, ГОСТ 4166-76.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

Пластины "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 грушевидный,ГОСТ 25336-82,емкостью 50-100 мл.

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

Колбы конические плоскодонные,ГОСТ 25336-82.

Холодильник,ГОСТ 25336-82.

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

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

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

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

Пульверизатор 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 емкостью 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 освещают 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 реактив 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 микроколичеств пестицидов" (МЗ СССР, ГСЗУ, Москва, 1980, № 2061-79 от 21.08.79 г). Отобранные пробы следует

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

2.6. Проведение определений

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 микрошпателькой 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 аммиаком 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-этилацетат (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:

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

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

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

P - 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.