

**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-*o* 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 лентяграна 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.

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 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 глила 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.....

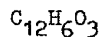
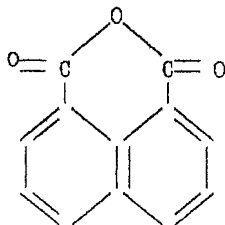
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Утверждено Министерством
здравоохранения СССР
" 29 " июля 1991 г
№ 6096-91

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ НАФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА В ЗЕРНЕ КУКУРУЗЫ, ЛЬНА И
ВОДЕ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

1. Краткая характеристика препарата

Нафталевый ангидрид - антидот последствия хлорсульфуроновых гер-
бицидов. Действующее начало - ангидрид 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты.



М.м. 198,2

Летучесть при 20°C $1 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Стабилен при pH 7, в кислой среде раз-
лагается до нафталевой кислоты. Растворимость в воде при 20°C 1%, в
этиловом спирте 2,2%, ацетоне - 2,5%. Нерастворим в гексане. Среднераст-
ворим в хлороформе. Соединение нетоксичное. МДУ в продуктах питания
еще не установлен, ПДК в воде водоемов санитарно-бытового водополь-
зования 0,5 мг/л.

2. Методика определения нафталевого ангидрида в кукурузе и льне ТСХ

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении нафталевого ангидрида из зерна кукурузы
или льна хлороформом, очистке экстракта хроматографией на колонке с
диоксида кремния для люминофоров, а затем микросублимацией в вакууме
с последующим определением ТСХ.

Разработчики: Л. И. Лещинская, Г. Ф. Бельская, К. Ф. Новикова, ВНИИХСЗР,
г. Москва

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон измеряемых концентраций 0,2-3,0 мг/кг в растительных продуктах, 0,25-3,75 мг/л в воде.

Предел обнаружения в хроматографической пробе 0,05 мкг.

Предел определения в пробе 0,2 мг/кг в растительных пробах, 0,00025 мг/л в воде.

Среднее определение стандартных количеств нафтаlevого ангидрида при $n=15$ 75%.

Стандартное отклонение $S^{+13\%}$.

Доверительный интервал среднего определения $75^{+15\%}$ (при $n=5$, $P=0,95$)

Размах варьирования 60-100%.

2.1.3. Избирательность метода

Метод селективен, ФОП, ХОП определению не мешают. Селективность метода обеспечивается сочетанием альтернативных систем подвижных растворителей различной полярности и трех проявляющих реагентов.

2.2. Реактивы и растворы

n-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78

Ацетон, чда, ГОСТ 2603-79, высушенный над Na_2SO_4 .

Хлороформ, чда., ГОСТ 20015-74.

Бензол, хч., ГОСТ 5955-75.

Этиловый спирт, ректификат.

Родамин-С, ТУ 856-53, или Родамин-В 1%-ный раствор в этаноле.

Двуокись кремния для люминофора (сход с сита размером 0,4 мм) по ГОСТ 9428-73.

Стандартные растворы нафтаlevого ангидрида в хлороформе с содержанием 100 мкг/мл (раствор 1) или 1 мкг/мл (раствор 2). Стандартные растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 3 месяцев.
Хроматографические пластинки марки "Силуфол" UV 254

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Камеры хроматографические с пришлифованными крышками,
ГОСТ 25336-82, или аналогичные

Источник УФ света с длиной волны 254 и 366 нм.

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-1081-73, или аналогичный.

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-817-76, или аналогичный с набором колб.

Пульверизаторы стеклянные, ГОСТ 25336-82, или аналогичные.

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

Колбы плоскодонные, ГОСТ 25336-82, вместимостью 250, 500 мл.

Колонка для хроматографии с краном длиной 15 см, внутренним диаметром 1 см

Прибор для микросублимации в вакууме .

Пробирки градуированные, ГОСТ 1770-74, с пробками на шлифах.

Пипетки с делениями, ГОСТ 20292-74Е, на 10,0; 1,0; 0,1 мл.

Микрошприц на 100 мкл.

Кофейная мельница бытовая.

2.4. Подготовка к определению

Хроматографические камеры за 1 час до начала хроматографирования заполняют смесью гексан-ацетон (2:1) и хлороформ-гексан (95:5) для насыщения камер парами подвижных растворителей. Объем подвижного растворителя в камере должен по высоте находиться не выше, чем на 0,7-1,0 см от уровня дна камеры.

Хроматографическую колонку заполняют на высоту 10 см суспензией двуокиси кремния для люминофоров в гексане. Избыток растворителя сбрасывают при подсоединении слабого вакуума, оставляя слой растворителя на уровне 1-3 мл над поверхностью сорбента.

2.5.Отбор проб

Отбор проб для анализа проводят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными Минздравом СССР 21 августа 1979 г № 2051-79.

2.6.Подготовка проб к анализу

Кукурузу и лен размалывают с помощью кофейной мельницы до консистенции манной крупы. Для анализа берут навеску помола кукурузы (10 г), льна (2,5 г).

2.7.Проведение определения

Кукуруза, лен. Навеску кукурузы (10 г), льна (2,5 г) помещают в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл, увлажняют ее 3 мл воды (дистиллированной) и экстрагируют нафталиновый ангидрид хлороформом трижды порциями по 70 мл. Экстракт фильтруют в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл, сушат над безводным сульфатом натрия (5-7 г) и фильтруют в круглодонную колбу вместимостью 250 мл.

С помощью ротационного вакуумного испарителя концентрируют раствор до объема ~0,5 мл. Остаток переносят на подготовленную колонку, заполненную двуокисью кремния для ламинофоров в гексане. Перенос осуществляют с помощью бензола. Раствору дают возможность впитаться в сорбент, колбу несколько раз обмывают бензолом и полученный раствор при открытом кране переносят на колонку. Нафталиновый ангидрид элюируют с колонки 25 мл бензола.

Бензольный экстракт концентрируют с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема ~0,5 мл и остаток количественно переносят в патрон сублиматора 25 мл ацетона. Затем нагреванием на горячей водяной бане полностью отгоняют растворитель из патрона, вставив предварительно запаянный капилляр для равномерного кипения раствора. После отгона

растворителя в сублиматор вставляют "палец", подсоединяют водяное охлаждение и проводят сублимирование при давлении 0,2-0,3 мм рт.ст. на кипящей водяной бане в течение 40 мин.

После окончания сублимации систему разгерметизируют и смывают нафтаевый ангидрид с пальца сублиматора 20 мл безводного ацетона в грушевидную колбочку вместимостью 50 мл.

Отгоняют ацетон с помощью ротационного вакуумного испарителя досуха и к сухому остатку добавляют пипеткой 1 мл безводного ацетона. Колбочку закрывают пробкой на шлифе и тщательно обмывают стенки растворителем. Наносят на хроматографическую пластинку с помощью микрошприца аликвоту (50-200 мкл) полученного раствора.

Вода. Воду (1 л) помещают в делительную воронку вместимостью 2000 мл и экстрагируют нафтаевый ангидрид трижды хлороформом, порциями по 50 мл. Объединенные хлороформные экстракты сушат над безводным сульфатом натрия (~10 г). Фильтруют, концентрируют с помощью вакуумного испарителя до объема ~0,5 мл, остаток переносят в патрон сублиматора, сублимируют нафтаевый ангидрид и проводят все определения как это описано для кукурузы.

2.7.1. Определение ТСХ.

Справа и слева от рабочей пробы наносят с помощью микрошприца серии стандартных растворов нафтаевого ангидрида с содержанием: 0,5; 0,6; 0,7; 1,0; ... 10 мкг. Хроматограмму развивают в системе гексан-ацетон (2:1) или хлороформ-гексан (95:5). После развития хроматограмму высушивают, а затем рассматривают при длине волны 254 нм, где нафтаевый ангидрид проявляется в виде светящихся голубовато-зеленых пятен с $R_F = 0,4^{+0,03}$ и в первой системе растворителей и $0,06^{+0,03}$ - второй с нижним пределом обнаружения 0,5 мкг. Если хроматограмму обработать 0,1%-ным раствором родамина Б или С, то нафтаевый ангидрид просматривается при $\lambda = 254$ нм