

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,  
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЬ-  
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕ-  
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ  
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,  
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ ПРИ МСХ СССР

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

ЧАСТЬ XIII

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-1983

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агротехнических, 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.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

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 ИМПиТИ им. Мариновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР  
А.И.ЗАЙЧЕНКО

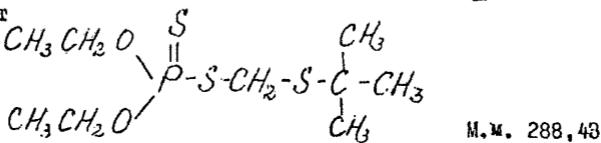
"30" марта 1981 г.

No. 2370-81

ВРЕМЕННЫЕ  
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
КАУНТЕРА В РАСТЕНИЯХ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ И ПОЧВЕ  
МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

## I. Характеристика анализируемого пестицида.

Каунтер -  $S$   $\left[ \left[ \text{ / I,I-диметилэтил / тио} \right] \text{ метил} \right] 0,0\text{-диэтилдитиофосфат}$



Эмпирическая Формула  $C_9H_{21}O_2S_3P$ .

Синонимы: тербуфос, AC 92100, CL 92100, ENF 27920.

Химически чистый препарат— бесцветная маслянистая жидкость со слабым неприятным запахом с температурой плавления  $29,2^{\circ}\text{C}$ ; с точкой кипения  $69^{\circ}\text{C}$  при  $0,01$  мм рт. ст.

давление пара  $2,6 \cdot 10^{-4}$  мм рт.ст. при  $26^{\circ}\text{C}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. при  $42^{\circ}\text{C}$ ;  $2,4 \cdot 10^{-2}$  мм рт.ст. при  $76^{\circ}\text{C}$ .

Трудно растворим в воде / 0,001%, /, растворим в ацетоне, ароматических углеводородах, хлорированных углеводородах, спиртах.

Каунтер / гранулированный 2-10% препарат / -фосфорогран -  
ческий инсектицид, эффективен против многих вредителей сельско-  
хозяйственных культур. Применяется путем внесения в почву.

## 2. Методика определения каштера в растворениях сахарной свеклы и личке методом тонкослойной хрома- тографии.

### 2.1. Основные положения.

#### 2.1.1. Принцип метода.

Предлагаемый метод основан на извлечении каштера из исследуемой пробы хлороформом с последующим хроматографированием в тонком слое силикагеля. Подвижной фазой является смесь н-гексана с ацетоном в соотношении 10:1.

Для обнаружения каштера пластинку опрыскивают растворами азотнокислого серебра и бромфенолового синего, они обесцвечиваются лимонной кислотой.

Количественное определение проводят путем сравнения интенсивности окраски и площади пятен проб и стандартных растворов на одной пластинке.

#### 2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций 5-70 мкг.

Нижний предел обнаружения 5 мкг в анализируемой пробе или 0,05 мг/кг.

Среднее значение определения при  $\bar{x} = 5$  равно 80 процентов.  
Доверительный интервал при  $\rho = 0,95$  равен  $80 \pm 8,3\%$ .

### 2.2. Реактивы и растворы.

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 20015-74

Ацетон, х.ч., ГОСТ 2600-79

н-Гексан, ч., ТУ-6-09-3375-78.

Натрий сернокислый, безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76.

Бромфеноловый синий инд., ч.д.а., ТУ-6-09-1958-76.

Азотнокислое серебро, ч.д.а., ГОСТ 1277-75.

Этиловый спирт, ТУ-6-09-1740-77.

Гипс медицинский, ОСТ- 21-8-74.

Окись алюминия для хроматографии, ТУ-6-09-3916-75, нейтральная, II степени активности.

Силикагель марки КСК для хроматографии, ТУ-6-09-2528-72. Силикагель измельчают, просеивают через сито 100 меш. Хранят без доступа влаги.

Кислота лимонная, ГОСТ 908-79, 2,5%-ный раствор.

Стандартный раствор каунтера / 1 мг/мл /. № 1 - 0,025 г препарата / 99% / растворяют в ацетоне в мерной колбе на 25 мл. Срок хранения I месяц.

Стандартный раствор каунтера / 0,1 мг/мл / № 2 готовят разбавлением ацетоном раствора № 1 в 10 раз.

Проявляющие реагенты:

№ 1. 0,05%-ный раствор бромфенолового синего в 50%-ном этаноле./ 250 мг бромфенолового синего растворить в 500 мл 50%-ного этанола /.

№ 2. 1%-ный водный раствор азотнокислого серебра / 5 г азотнокислого серебра растворяют в дистиллированной воде и раствор разбавляют до 500 мл /.

Перед проявлением смешивают равные объемы / по 5 мл / проявляющих реагентов № 1 и № 2. Этой смесью опрыскивают пластиинки.

Реактивы № 1 и № 2 хранят в склянках из темного стекла с притертными пробками для предохранения от действия света.

Подвижный растворитель: смесь н-гексана и ацетона в соотношении 10:1.

### 2.3. Приборы и посуда.

Аппарат для втягивания.

Колбы круглодонные.

Холодильник стеклянный для отгонки растворителя.

Ваня водяная.

Воронки химические, ГОСТ 8618-64.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74.

Пульверизатор стеклянный.

Камера для хроматографирования / экскатор/, ГОСТ 1065-68.

Капиллярные пипетки для нанесения проб.

Микроприц.

Стеклянные пластинки размером 9 x 12 и 18 x 18 см.

#### 2.4. Подготовка к определению.

##### 2.4.1. Приготовление пластинок.

Стеклянную пластинку тщательно моют содой, хромовой смесью и дистиллированной водой. Высушеннную пластинку покрывают сорбционной массой / 4 г силикагеля, 4 г окиси алюминия смешивают с 0,8 г гипса, прибавляют 20 мл дистиллированной воды и тщательно размешивают в стеклянном стаканчике в течение 10-15 мин. до однородной массы /, сушат на воздухе 80 мин., а затем 1 час в сушильном шкафу при температуре 100<sup>0</sup>С или 18-20 часов при комнатной температуре. Этой массы достаточно для приготовления 4-х пластинок размером 9x 12 см или 2-х пластинок размером 18x18 см.

##### 2.4.2. Отбор проб.

Пробы для анализа отбираются согласно унифицированным правилам отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микролицества пестицидов, утвержденным Зам.Главного государственного санитарного врача СССР за № 2051-79, 21.08.1979 г.

## 2.5. Проведение определения.

### 2.5.1. Экстракция.

Навеску почвы / 100 г / или измельченных листьев , или измельченных корней сахарной свеклы / 50 г / помещают в коническую колбу, заливают хлороформом до полного покрытия пробы. Экстрагируют час на аппарате для встряхивания. Пробы трижды промывают хлороформом, экстракты объединяют , фильтруют через слой безводного сернокислого натрия / весь объем 150-200 мл /. На водяной бане отгоняют до объема 0,1-0,5 мл и остаток наносят на пластинку размером 9х12 см в одну точку / диаметр пятна не должен превышать 1 см/ на расстоянии 1,5 см от нижнего края пластинки. На ту же пластинку наносят стандартный раствор каунтера в диапазоне ожидаемых концентраций.

### 2.5.2. Хроматографирование и проявление.

Пластинку под углом 60<sup>0</sup> к основанию с нанесенной пробой и стандартными растворами помещают в хроматографическую камеру при комнатной температуре. В качестве камеры используют экспандор, на дно которого ставят кристаллизатор с подвижным растворителем- смесь и-гексана и ацетона в соотношении 10:1.

После того, как жидкость поднимется на высоту 10 см, пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения растворителя.

После этого пластинку опрыскивают проявляющим раствором / проявляющий реагент № 1 и № 2 в соотношении 1:1 /, а затем раствором лимонной кислоты/ для обесцвечивания фона. При наличии каунтера в исследуемой пробе на пластинке проявляется сине-фиолетовое пятно /  $R_f = 0,7$  /.

При анализе ботвы сахарной свеклы, отобранный в более поздних фазах вегетации каунтер определяется с использованием двухмерной хроматографии.

После отгона растворителя на водяной бане, остаток /0,1-0,5 мл / наносят на пластинку 18 x 18 см полоской длиной 5 см и шириной 1 см на расстоянии 1,5 см от нижнего края / нижняя сторона пластинки 13 см / и 2 см от левого края пластиинки.

Хроматографирование проводят в подвижном растворителе смеси и-гексана и ацетона / 10:1 /. Дают растворителю продвинуться на высоту 12-14 см, затем пластиинку высушивают на воздухе. Далее ее поворачивают на 90° так, чтобы левый край пластиинки служил основанием. С левой стороны пластиинки наносят стандарт каунтера / в диапазоне ожидаемых концентраций / и хроматографируют в том же подвижном растворителе.

После проявления пластиинок / теми же реактивами, что и в предыдущем случае / получаем пятна с  $R_f = 0,7$ .

#### 2.6. Обработка результатов анализа.

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

Содержание каунтера / мг/кг / вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A}{P} , \text{ где}$$

X- содержание препарата в пробе, мг/кг;

A- количество препарата, найденное путем сравнения пятна пробы с пятнами стандартных растворов, мг;

P- масса исследуемой пробы, кг.

В. Методика разработана в Украинском научно-исследовательском институте защиты растений г.Киева кандидатом химических наук Кавецким Владимиром Николаевичем, старшим инженером химиком Лесовой Валентиной Александровной.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДА, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии.	I
2. Методические указания по определению ХОП и симтриазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГХХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблоках методом ТСХ.	23
 ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ	
1. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГХХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению болстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГХХ.	36
3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита - аминометилбензойной кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных количеств дуробана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ.	54
5. Временные методические указания по определению каунтора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ.	61

6.	Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ.	67
7.	Временные методические указания по определению обунака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водоемов.	76
8.	Временные методические указания по определению протиофоса в растительном материале, почве и воде методами ГЖХ и ТСХ.	82
9.	Временные методические указания по определению селекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЖХ.	91
10.	Временные методические указания по определению хлорофоса энзимно-хроматографическим методом в листьях белладонны и траве мяты перечной.	98
11.	Методические указания по определению в зерне и продуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззараживания зерна и зернохранилищ, хроматографическими методами.	105

#### АЗОТСОДЕРЖАНИЕ ПЕСТИЦИДОВ

1.	Методические указания по определению остаточных количеств акрекса, диносеба, каратана, ДНОКа в воде, почве и растительном материале хроматографическими методами.	119
2.	Временные методические указания по определению байгона методом ГЖХ в молоке.	138
3.	Временные методические указания по определению барнона в воде, почве, растениях методом ГЖХ.	148

- |  |     |
|--|-----|
| 4. Методические указания по определению кронетона в воде, почве, корнеклубнеплодах и растительном материале ТСХ.                             | 154 |
| 5. Временные методические указания по определению ридомила методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.                      | 160 |
| 6. Временные методические указания по определению ровраля методом ТСХ в воде, почве, томатах, картофеле, винограде, виноградном соке и вине. | 168 |
| 7. Временные методические указания ронилана в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГХХ.  | 175 |
| 8. Временные методические указания по определению эвисекта в растительной продукции, почве и в воде ТСХ.                                     | 182 |
| 9. Временные методические указания по определению этиримола в растительной продукции, почве и воде ТСХ.                                      | 188 |

#### ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- |   |     |
|---|-----|
| 1. Временные методические указания по определению геранилбутирата методом ГХХ и ТСХ в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы. | 195 |
| 2. Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и цитрусовых методом газовой хроматографии.            | 206 |
| 3. Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГХХ.   | 211 |
| 4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде.  | 217 |

5. Временные методические указания по определению остаточного методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях.	224
6. Методические указания по определению хлората маргания в почве, воде, растениях (подсолнечнике, лука) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами.	230
7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов ивенильного горючона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ.	247
Дополнения	258

Л- 71958 от 20.1.83 г. Тираж 2000 экз., заказ № 1873  
Типография ВАСХНИЛ