

**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. 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-с 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 лантаграна 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 харвалли 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 эллыкса 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 димиллина 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 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 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 дикабом в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
29 июля 1991г, N 6117-91.....295.....
7. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций диоксидов азота и диоксида азота 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 диоксида азота 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 кендавра 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 омаита в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6269-91.....339.....
14. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций офтанола-Г (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 кооцентраций тиади-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.....

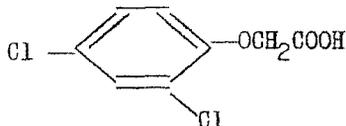
ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Утверждено Министерством
здравоохранения СССР
" 29 " июля 1991 г
№ 6128-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО УСКОРЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ 2,4-Д И ТХА
В БИОМАТЕРИАЛЕ (ОРГАНЫ И ТКАНИ МЕЛКИХ НАЗЕМНЫХ И ПОЧВЕННЫХ
ЖИВОТНЫХ) МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Краткая характеристика препаратов

2,4-Д (общее название - 2,4-дихлорфеноксисукусная кислота) - гербицид избирательного действия, эффективное средство для борьбы с однолетними двудольными сорняками.



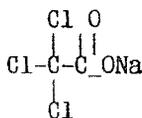
$C_8H_6O_3Cl_2$
М.м. 221,04

Белое кристаллическое вещество, $T_{пл.} 141^{\circ}C$, $T_{кип.} 160^{\circ}C$. Растворимость в воде 540 мг/л при $20^{\circ}C$, хорошо растворяется в ацетоне, спирте, эфире, четыреххлористом углероде.

Выпускается в виде 10% гранул, устойчива при хранении.

Норма расхода на посевах ржи и озимой пшеницы 10-12 кг/га в смеси с гранулированной аммиачной селитрой.

ТХА (общее название - натриевая соль трихлоруксусной кислоты) - гербицид, эффективный в борьбе с однолетними и многолетними злаковыми сорняками.



М.м. 185,33
 CCl_2CO_2Na

Разработчики: М. А. Клисенко, Е. И. Давыдок, В. Ф. Демченко, ВНИИГИНТОКС, г. Киев

Действующее вещество — трихлоруксусная кислота. Белое кристаллическое вещество; гигроскопичен. Т разл. около 350°C. Растворимость в воде 1200 г/л при 20°C. Технический препарат содержит 90-95% д.в. Выпускается в форме 90% р.п.

Без доступа влаги можно хранить несколько лет; водные растворы могут вызвать коррозию металлической тары. Норма расхода на свекле 5-14, плодовых культурах 15-20, льне, картофеле, капусте, свекле, моркови, огурцах 23-50 кг/га.

2. Методика определения 2,4-Д и ТХА в биоматериале наземных и почвенных животных методом ГХХ

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на совместном извлечении 2,4-Д и ТХА из биоматериала этанолом, концентрировании и очистке экстракта с последующим разделением газохроматографическим определением препаратов в одной пробе.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Среднее значение определения 2,4-Д и ТХА (%)	75 и 70
Стандартное отклонение (%)	— " — $\pm 4,69$ и $\pm 5,93$
Относительное стандартное отклонение (%)	— " — 2,1 и 2,7
Доверительный интервал (%)	— " — $\pm 3,7$ и $\pm 3,9$
Предел обнаружения (мг/кг)	— " — 0,002 и 0,001

2.1.3. Избирательность метода

Метод избирателен в присутствии глобальных загрязнителей биосферы — хлорпроизводных циклопарафинов (γ -ГХЦП и его изомеры), соединений дифенилметанового ряда (4,4'-ДДТ и его производные), а также различных азот- и фосфорсодержащих пестицидов.

2.2. Реактивы и растворы

Азот, осч., ГОСТ 9293-74.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

n-Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78.

Диметилсульфат, МРТУ 6-09-3688-67.

Метанол, хч., ГОСТ 6995-77.

Натрия гидрокарбонат, чда, ГОСТ 4201-66.

Натрия сульфат безводный, ч., ГОСТ 4166-76.

Натрия хлорид, хч., ГОСТ 4233-77.

Универсальные индикаторные бумаги рН 0-12 "Ласхепа", (ЧССР).

Фильтры "красная лента", ТУ 6-09-1678-77.

Хлористоводородная кислота, ч., ГОСТ 3118-77.

Хлороформ, фармакопея СССР.

Этиловый спирт, хч., ГОСТ 5962-67.

Эфир "для наркоза", фармакопея СССР, ГОСТ 6562-74.

0,5 М раствор гидрокарбоната натрия (42 г натрия гидрокарбоната растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью на 1000 мл; объем раствора доводят до метки).

Насыщенный раствор хлорида натрия в дистиллированной воде 5% раствор диметилсульфата в абсолютном метаноле.

Стандартный раствор метилового эфира 2,4-Д в н-гексане с концентрацией 0,02 мкг/мл.

Стандартный раствор метилового эфира ТХУ и н-гексане с концентрацией 0,01 мкг/мл.

2.3. Приборы и посуда

Хроматограф типа "Цвет-100" снабженный детектром по захвату электронов или постоянной скорости рекомбинации.

Аппарат для встряхивания АБУ-6С, ТУ 64-1-2451-78.

Весы аналитические типа ВЛР-200, ГОСТ 24104-80.

Весы технические типа ВЛКТ-500, ГОСТ 24104-80.

Испаритель ротационный типа ИР-1М2, ТУ 25-1173-102-84.

Линейка металлическая, ГОСТ 25706-83.

Микрошприц, МШ-10М, ТУ 2-833-106, или аналогичный.

Воронки делительные, ГОСТ 25336-82, на 100 мл.

Воронки конические, ГОСТ 25336-82.

Колбы конические с пришлифованной пробкой, ГОСТ 25336-82, на 100 мл.

Колбы круглодонные со шлифом, ГОСТ 25336-82, на 100 мл.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, на 100 и 1000 мл.

Пипетки мерные, ГОСТ 20292-74, на 1 и 5 мл.

Пробирки мерные, ГОСТ 1770-74, на 10 мл.

Ступки фарфоровые, ГОСТ 9147-80.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74, на 10, 25 и 100 мл.

2.4. Отбор, хранение и подготовка проб

Отбор, хранение и подготовка проб к анализу проводится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.79 г за № 2051-79. Пробы готовят к анализу в день отбора.

2.5. Проведение анализа

2.5.1. Экстракция препаратов из анализируемой пробы

Навеску биоматериала массой 1-2 г (если все органы или ткани меньше указанной массы, берут общую навеску от нескольких особей) помещают в фарфоровую ступку и измельчают ножницами, туда же насыпают 10-30 г сульфата натрия (или толченого стекла) и тщательно растирают до однородной массы, которую переносят в плоскодонную колбу вместимостью на 100 мл с притертой пробкой. Ступку ополаскивают 5 мл этанола, который сливают в колбу с пробкой и приливают туда же еще 5-20 мл этого растворителя. Колбу помещают на 20 мин в аппарат для встряхивания. Этанольный экстракт фильтруют через складчатый фильтр в круглодонную колбу со шлифом вместимостью на 100 мл. Экстракцию пробы повторяют еще раз 10-25 мл этанола в течение 10 мин, после чего экстракт присоединяют к первой порции, а пробу переносят на фильтр и дважды промывают

ее 5 мл растворителя каждый раз ополаскивая им колбу из-под пробы. Этанольный экстракт упаривают на ротационном испарителе при 60–70°C до водного остатка, который (после охлаждения) смешивают с 10 мл 0,5М раствора гидрокарбоната натрия и переносят в делительную воронку вместимостью на 100 мл, колбу ополаскивают еще 10 мл гидрокарбоната натрия, который присоединяют к первым 10 мл. Для очистки пробы от сопутствующих примесей хлор- и фосфорорганических пестицидов, а также других органических веществ, проводится их переэкстракция (2 раза по 20 мл) в начале хлороформом, затем н-гексаном (оба растворителя отбрасываются). В раствор бикарбоната натрия приливают 0,2 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, пробу перемешивают и, после окончания выделения углекислого газа, из подкисленного водного раствора извлекают 2,4-Д и ТХУ диэтиловым эфиром, повторяя переэкстракцию 3 раза (10, 10 и 5 мл). Объединенные эфирные экстракты отмыкают дистиллированной водой до нейтральной pH (3 раза по 50 мл) и фильтруют через прокаленный сульфат натрия в круглодонную колбу со шлифом вместимостью на 50 мл. Делительную воронку ополаскивают небольшим количеством эфира, которым промывают сульфат натрия на фильтре. Эфирный экстракт упаривают досуха на ротационном испарителе при 30–35°C. Далее проводят получение производных 2,4-Д и ТХУ с помощью 5%-ного раствора диметилсульфата в метаноле хроматографическое определение метиловых эфиров на 1м колонке, заполненной инертным носителем Chromaton N-AW-DMCS с 5% SE-30 в режиме, описанном в известных методиках (определение остаточных количеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М.).

Хроматографическое определение метилового эфира ТХУ можно также проводить и при другом температурном режиме: T детектора 120°C, T испарителя 100°C, T колонки 50°C, что позволяет более четко разделить производные продуктов превращения ТХУ и сопутствующих примесей.

2.6. Обработка результатов анализа

Расчет содержания 2,4-Д и ТХУ в анализируемой пробе биоматериала при определении методом газожидкостной хроматографии производят по формуле:

$$X (\text{мг/кг}) = \frac{h_1 \cdot V \cdot C \cdot V_1}{h_2 \cdot V_2 \cdot P} \quad , \text{ где}$$

h_1 - высота хроматографического сигнала пробы, мм;

h_2 - высота хроматографического сигнала стандартного раствора, мм;

V - объем анализируемой пробы, мл;

P - навеска анализируемой пробы, г;

C - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;

V_1 - объем стандартного раствора, введенный в хроматограф, мл;

V_2 - объем раствора пробы, введенный в хроматограф, мл.

3. Требования безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, концентрированными кислотами.