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.

gost.e-ecolog.ru

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.кафедры ТСХА; Гиренко Д.Б.-к.х.н., зав.аналитической лаборатории 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 изофенфосу) 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 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 эфаля (этилфосфита 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 суми-α 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 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 харелли 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 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 газохроматрографическому 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 адила 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 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 тиадиазола 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 фоликура в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии

29 июля 1991г, N 6112-91.....362.....

19.Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций фюзилада в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 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 эфаля в воздухе рабочей зоны фотометрическим и газохроматографическим методом.

29 июля 1991г, № 6120-91.....387.....

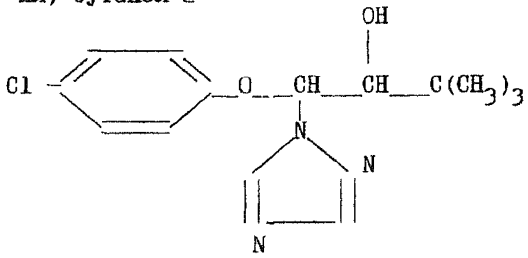
# ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Утверждено
Министерством здравоохранения СССР
"29" июля 1991 г
№ 6131-91

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ БАЙФИДАНА В ЗЕРНОВЫХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ КУЛЬТУРАХ, В ВОДЕ И ПОЧВЕ МЕТОДАМИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

## 1.Краткая характеристика препарата

Байфидан (триадименол)-1-4-(хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1-Н-1,2,4-триазол-1-ил)-бутанол-2



$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$

М.м. 295,8

Химически чистый байфидан - бесцветный кристаллический порошок, устойчив в кислых, нейтральных и щелочных средах.

$ЛД_{50}$ для крыс 700-1200 мг/кг.

Байфидан - высокоэффективный фунгицид с системными свойствами из группы действующих веществ, относящихся к азоловым соединениям. Продукт отличается очень хорошим действием против настоящих мучнисторосяных грибов и против различных ржавчинных болезней.Наряду с хорошим защитным действием, байфидан обладает также лечебным и искоренякщим действием. Байфидан применяется при воздействии зерновых культур, в овощеводстве,виноградарстве, при выращивании огурцов и дынь,а также в декоративном цветоводстве.Норма расхода - 125 г д.в. на га, то есть 0,5 л препарата на га.

---

Разработчики: А.Ф.Скурьят, Е.Б.Ешманская,М.М.Кивачицкая,БелНИИЗР,г.Минск
Г.П.Пушкина, НПО ВИЛР, г.Москва

Байфидан выпускается в виде эмульгирующего концентрата с 250 г триадеменола на 1 л (250 к.э.)

2.Методика определения байфидана

2.1.Основные положения

Метод основан на извлечении байфидана из анализируемой пробы органическим растворителем, очистке экстракта на колонке окиси алюминия с последующим определением методами газожидкостной хроматографии с термоионным (ТИД) детектором и тонкослойной хроматографии на пластинках "Силуфол".

2.1.2.Метрологическая характеристика метода (см.табл.1)

2.1.3.Избирательность метода

Другие препараты по сфере применения, в данных условиях хроматографирования, определению не мешают.

2.2.Реактивы и растворы

Ацетон, чда, ГОСТ 2603-79.

Этилацетат, кч., ГОСТ 22300-76.

Хлористый кальций, ГОСТ 4161-77.

Хлороформ медицинский, фармакопея,ГОСТ 20015-74.

Спирт этиловый ,ГОСТ 5962-67.

Окись алюминия П ст.активности, ГОСТ 8136-85.

Натрий сернокислый, безводный, кч.,ГОСТ 4166-77.

Лимонная кислота, чда.,ГОСТ 908-79.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Водород из баллона,ГОСТ 3022-80,или получаемый из генератора водорода.

Воздух из баллона,ГОСТ 9-01-80,или нагнетаемый компрессором

3% OV-17 на газохроме (0,16-0,20 мм)

5% Е-301 на хроматоне N-AW-DMCS.

Бромфеноловый синий , ТУ 6-09-4530-77.

Азотнокислое серебро, ГОСТ 1277-75.

Стандартный раствор байфидана в спирте или ацетоне 1 мг/мл (1), из него готовится серия растворов с концентрацией 25мкг/мл(П),10мкг/мг(Ш).

Проявляющие реактивы:

1.0,4% ацетоновый раствор бромфенолового синего с 2% водным раствором азотнокислого серебра в равных объемах.

2.2% водный раствор лимонной кислоты.

2.3.Приборы, аппаратура и посуда

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-76.

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

Колбы конические, ГОСТ 25336-82,на 300 мл.

Круглодонные колбы, ГОСТ 25336-82, на.250 мл.

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

Воронки конические, ГОСТ 25336-82.

Цилиндры мерные, ГОСТ 1770-74, емк.50 мл.

Микропипетки, ГОСТ 20292-74.

Микрошприц МШ № 10,ТУ 2-833-024.

Делительные воронки,ГОСТ 25336-82 .

Хроматограф "Цвет-106", "Цвет-500" или аналогичный с ТИД.

2.4.Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб" № 2051-79 от 21.08.79.

2.5.Проведение определения

2.5.1.Экстракция

Вода.200 мл воды в делительной воронке экстрагируют дважды по 100-200мл этилацетата в течение 3-5 минут.Осушенный и объединенный экстракт концентрируют на ротационном испарителе.Сухой остаток растворяют в 1мл ацетона, аликвоту вводят в хроматограф.

Почва, зерно. 100 г почвы или 10-20 г измельченного зерна экстрагируют 100-200 мл этилацетата на встряхивателе в течение 1 часа. Затем экстракцию повторяют, встряхивая анализируемую пробу в течение 30 минут со 100 мл этилацетата. Осушенный и объединенный экстракт упаривают на ротационном испарителе до объема 2-3 мл и проводят очистку.

Лекарственное сырье. Измельченная навеска лекарственного сырья (30 г сырого и 5 г сухого) заливают ацетоном (100 и 30 мл). Остаток промывают на фильтре дважды ацетоном. Ацетон отгоняют до 5-10 мл.

2.5.2. Очистка экстракта

Почва, зерно. Сконцентрированный экстракт переносят в бюкс, заполненный 5-10 г окиси алюминия. Колбу дважды смывают этилацетатом по 1 мл и также переносят в бюкс. Затем ставят бюкс на песочную баню ($60^{o}C$) и выдерживают до полного улетучивания этилацетата. Стеклянной палочкой тщательно перемешивают сорбент в бюксе и переносят в делительную воронку, в узкий конец которого помещают тампон из гигроскопической ваты. Для элюирования байфидана через колонку пропускают 400 мл воды. Скорость вытекания 120 кап/мин. Водный раствор экстрагируют хлороформом (3 раза по 50 мл), встряхивая каждый раз в течение 2 мин. Объединенный экстракт фильтруют через бумажный фильтр и безводный сернокислый натрий в грушевидную колбу и выпаривают на ротационном испарителе до 0,2 мл, а затем остаток высушивают током воздуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл ацетона.

Лекарственное сырье. К ацетоновому экстракту добавляют 5 мл 0,05 н $CaCl_2$ и ставим в морозильную камеру на 1 час. Затем экстракт фильтруют через фильтр "синяя лента", добавляют 25 мл воды и экстрагируют байфидан этилацетатом (3 раза по 25 мл). Объединенный этилацетатный экстракт упаривают на ротационном испарителе до объема 5 мл. Далее поступают, как при очистке почвы и зерна. Остаток растворяют в 0,5 мл ацетона или спирта.

2.5.3.Условия газожидкостной хроматографии

Определение проводят на хроматографе "Цвет" с термоионным детектором. Используют стеклянную колонку длиной 1 м диамером 3 мм, носитель газохром (0,16-0,20 мм с 3% ОУ-17), температура колонки 230° С, испарителя 290 град.С.Время удерживания - 1 мин.30 сек.Линейность детектирования сохраняется в пределах 1-6 нг.Рабочая шкала 2 $x10^{-10}$ Для колонки с 5% Е-301 температура испарителя 230°С.,температура колонки 210°С., рабочая шкала ИМТ - 2 х $10^{-10}$ .Время удерживания - 1 мин 15 сек.Для обеих колонок расход азота 75 мл/мин.,воздуха - 150 мл/мин, водорода - 27 мл/мин.Скорость движения ленты самописца -600 мм/час.

2.5.4.Условия хроматографирования в тонком слое

Определение байфидана проводят методом тонкослойной хроматографии на пластинках "Силуфол".С помощью микропипетки наносят на пластинку 0,1 мл экстракта.На расстоянии 2-3 см наносят 3-4 пятна стандартного раствора байфидана (1 мкг, 3 мкг, 5 мкг, 10 мкг).Пластинку хроматографируют в системе гексан:ацетон (3:2).

После того, как фронт растворителя поднимается на 10 см, пластинку вынимают из камеры, сушат на воздухе и опрыскивают последовательно проявляющими реактивами 1 и 2.При наличии в пробе байфидана появляется синее пятно.$R_f$ препарата - 0,72.

2.6.Обработка результатов анализа

Газожидкостное определение

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом, по высоте пика.

Для количественного определения измеряют высоту пиков проб и стандартных растворов.Содержание в пробе расчитывают по формуле:

$$X = \frac{Мст \cdot Нпр \cdot Vк}{Нст \cdot Vх \cdot М}$$ , где

X - содержание в пробе мг/кг или мг/л;

Мст-содержание в стандартном растворе, нг;

Нст-высота пика стандартного раствора, мм;

Нпр-высота пика пробы, мм;

Vк- объем конечного экстракта, мл;

Vх- объем экстракта пробы введенного в испаритель, мкл;

М - навеска или объем пробы в г или мл.

Тонкослойная хроматография

Количественное определение содержания байфидана в пробах проводят путем сравнения интенсивности окраски и площади пятен пробы и стандартных растворов.

Содержание препарата в пробе рассчитывается по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V_1}{V_2 \cdot P}$$ , где

X - содержание байфидана в пробе, мг/кг;

A - количество препарата, найденное путем визуального сравнения со стандартным раствором в мкг;

$V_1$ - объем пробы перед нанесением на пластинку в мл;

$V_2$ - объем раствора , нанесенного на пластинку в мл;

P - навески в г.

3.Требования техники безопасности

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями и токсическими веществами.

Таблица 1

Метерологическая характеристика определения байфидана

| Препарат | Объект | Минимальное детектируемое количество мкг | Нижний предел определения мг/л, мг/кг | Размах варьирования % | Среднее значение определения % | Стандартное отклонение, % | Доверительный интервал среднего при n=5, P=0,95 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Байфидан | зерно | | 0,020 | 70,0–90,0 | 83,3 | ± 2,67 | 83,5 ± 5,6 |
| | почва | 0,004 | 0,012 | 72,0–95,0 | 90,8 | ± 2,84 | 90,8 ± 6,8 |
| | вода | | 0,007 | 95,0–100 | 98,3 | ± 3,99 | 98,3 ± 7,7 |
| ТСХ | лекарственные культуры | 1,0 | 0,1 | 70–88 | 78,9 | ± 4,77 | ± 5,99 |

gost.e-ecolog.ru