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
№ 6127-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ 2,4-Д В ВОДЕ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1.Краткая характеристика препарата

Краткая характеристика препарата приведена на стр.247.

2.Методика определения 2,4-Д в воде

2.1.Основные положения

2.1.1.Принцип метода

Метод основан на концентрировании 2,4-Д в пробе и последующем определении препарата с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ.

2.1.2.Метрологическая характеристика метода

Среднее значение определения (%)	- 90
Стандартное отклонение (%)	- 8,06
Относительное стандартное отклонение (%)	- 3,61
Доверительный интервал ($\pm$%)	- 2,95

Предел обнаружения (мг/л) в неочищенной и очищенной пробе -0,7 и 0,002

2.1.3.Избирательность метода

Метод избирателен в присутствии глобальных загрязнителей окружающей среды-производных циклопарафинов(у-ГХЦГ и его изомеры),соединений дифенилметанового ряда (ДДТ и его производные),а также галакона,глифосата и других гербицидов,применяемых на зерновых культурах.

2.2.Реактивы и растворы

Вода дистиллированная,ГОСТ 6709-72.

н-Гексан,ч.,ТУ 6-09-3375-78.

Разрабочики:М.А.Клисенко,В.Ф.Демченко,Е.И.Давидюк,ВНИИГИНТОКС,г.Киев

Метанол,хч.,ГОСТ 6995-77.

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

Натрия гидрокарбонат,чда.,ГОСТ 4201-66.

Универсальные индикаторные бумаги pH 0-12 "Lachema"(ЧССР).

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

Хлороформ,Фармакопея СССР,ГОСТ 20015-74.

Хлористоводородная кислота,ч.,ГОСТ 3118-77.

Эфир для наркоза,Фармакопея СССР,ГОСТ 6265-74.

Стандартный раствор 2,4-Д в воде с концентрацией 10 мкг/мл.

2.3.Приборы и посуда

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.

Микроколонка стандартная металлическая (50 х 2 мм)с сорбентом.

"Силасорб C_{18}",5 мкм,"Chemapol"(ЧССР).

Хроматограф микроколоночный жидкостный типа "Милихром".

Воронки делительные,ГОСТ 25336-82,на 250 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 плоскодонные,ГОСТ 25336-82,на 250 мл.

Пипетки мерные,ГОСТ 20292-74,на 1 мл.

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

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

Линейка металлическая,ГОСТ 25706-83.

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 микро-

количеств пестицидов",утвержденными заместителем Главного государственного санитарного врача СССР 21.08.79 за № 2051-79.

2.5.Подготовка к определению

2.5.1.Приготовление элюента

Элюирующая смесь - вода-метанол в объемном соотношении 7:3 готовится заранее,перед проведением хроматографического анализа.Цилиндром вместимостью на 100 мл отмеряют 70 мл дистиллированной воды,которую выливают в плоскодонную колбу с пришлифованной пробкой вместимостью на 100 мл; туда же приливают 30 мл метанола,колбу закрывают пробкой,содержимое перемешивают при легком взбалтывании и дают смеси отстояться в течение 30-40 мин,после чего фильтруют в сосуд для элюента.Элюент отстаивают еще некоторое время (до прекращения образования пузырьков воздуха на стенках сосуда)и приступают к подготовке хроматографической системы прибора к анализу.

2.5.2.Подготовка хроматографической системы к проведению определения 2,4-Д.Подготовку прибора к хроматографическому анализу начинают с промывку насоса свежеприготовленным элюентом,после чего насос заполняют элюирующей смесью вода-метанол (7:3)и приступают к промывке хроматографической системы и заполнению кюветы сравнения элюентом.Подготовка хроматографа продолжается до установления равномерного нулевого выходного сигнала детектора и снижения шумов до минимума.

2.6.Проведение анализа

2.6.1.Экстракция препарата из анализируемой пробы

Чистую пробу воды (прозрачная и бесцветная) фильтруют через складчатый фильтр и проводят хроматографический анализ неочищенной пробы,вводя в колонку от 5 до 40 мкл (вводимый объем берется по усмотрению оператора, но не более 40 мкл).

Если проба воды грязная (мутная и окрашена или содержит сопутствующие примеси природных органических соединений, других пестицидов, влияющих на проведение анализа) поступают следующим образом: 100 мл отфильтрованной пробы помещают в плоскодонную коническую колбу вместимостью на 250 мл, туда же добавляют 4 г гидрокарбоната натрия, взвешенного на технических весах, и, при перемешивании раствора, его растворяют в пробе, после чего содержимое колбы переносят в делительную воронку вместимостью на 250 мл. Для удаления из пробы влияющих на анализ примесей проводится их переэкстракция сначала в хлороформ (2 раза по 25 мл), а затем в п-гексан (2 раза по 25 мл). при взбалтывании содержимого воронки в течение 1 мин. Растворители, содержащие сопутствующие примеси пробы, отбрасывают, а водный раствор сливают в колбу вместимостью на 250 мл и постепенно приливают туда 1 мл хлористоводородной кислоты, раствор перемешивают при легком взбалтывании. После прекращения выделения углекислого газа раствор переносят в делительную воронку и проводят переэкстракцию 2,4-Д в диэтиловый эфир (2 раза по 20 мл) в течение 1 мин. Водный раствор отбрасывают, а объединенный эфирный экстракт отмывают дистиллированной водой (до нейтрального pH), фильтруют через прокаленный сульфат натрия в круглодонную колбу со шлифом вместимостью на 100 мл, упаривают на ротационном испарителе при 30-35°С до небольшого объема, переносят в мерную пробирку и упаривают в токе азота особой чистоты досуха. Сухой остаток пробы растворяют в 0,2 мл дистиллированной воды и проводят хроматографический анализ.

2.6.2. Хроматографическое определение 2,4-Д методом ВЭЖХ

Количественное определение 2,4-Д проводят при следующих условиях хроматографирования: неподвижная фаза -"Силасорб C_{18}", 5 мкм; подвижная фаза - вода с метанолом в объемном соотношении 7:3; скорость элюирующего потока

200 мкл/мин;поддиапазон чувствительности измерений 0,2 А;время измерения выходного сигнала 0,6с;скорость протяжки диаграммной ленты 300 мм/час; длина волны поглощения светового потока 280 нм;объем удерживания 235 мкл.

После окончания подготовки прибора к анализу проводится хроматографирование градуировочного раствора 2,4-Д (10 мкг/мл) в объеме от 5 до 40 мкл (5,10,15,20,30,40 мкл),а затем пробы воды в объеме,необходимом для обнаружения препарата(но не более 40 мкл) как в несконцентрированной,так и в сконцентрированной (при необходимости) пробе.Если содержание в пробе находится за пределом верхней границы обнаружения,часть ее разбавляют в определенном объеме дистиллированной воды и анализ повторяют при тех же условиях хроматографирования.

2.6.3.Обработка результатов анализа

Количественное определение 2,4Д проводят методом соотношения со стандартами,путем сравнения площади пиков в анализируемом образце воды и стандартном растворе.

Расчет проводят по формуле:

$$X=\frac{S_1 \times V \times C}{S_2 \times P}, \text{ (мг/л), где:}$$

S_1 - площадь пика 2,4-Д в пробе, $мм^2$;

S_2 - площадь пика стандартного раствора,$мм^2$;

C - концентрация стандартного раствора,мкг/мл;

V - объем анализируемой пробы,мл;

P - конечный объем исходной пробы,мл.

3. Требования безопасности

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

ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

gost.e-ecolog.ru