

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

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

ЧАСТЬ XIV-я

Москва - 1984

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

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПитМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ :

Л.Г. Александрова, Д.В. Гиренко, А.А. Калинина (секретарь),  
М.А. Клисенко (председатель), Г.И. Короткова, Г.А. Хохоль-  
кова ( зам. председателя), В.Е. Кривенчук.

## "УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

А.И. ЗАЙЧЕНКО

№ 24 августа 1983 г.

№ 2858-83

**ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИРЕТРОИДОВ (амбуш, дельс, рикорд, сумицидин) В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ**

Физико-химические свойства препаратов приведены в табл. I  
При применении могут находиться в воздухе в виде паров и аэрозоля

**I. Характеристика метода**

1. Определение основано на хроматографировании анализируемых соединений на неподвижной фазе SE-30 с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР) и в тонком слое силикагеля с последующим обнаружением зон локализации препаратов путем обработки раствором нитрата серебра.

2. Отбор проб производится с концентрированием (бумажный фильтр "синяя лента" или стеклянный фильтр с пористой пластиной сорбционная трубка с пленочным сорбентом).

3. Предел измерения в анализируемом объеме пробы: ГХК - 3 мг, ТСХ - 3 мкг.

4. Предел измерения в воздухе (при отборе 30 л воздуха): ГХК - 0,05 мг/м<sup>3</sup>, ТСХ - 0,1 мг/м<sup>3</sup>

5. Диапазон измеряемых концентраций ГХК - 0,05-0,1 мг/м<sup>3</sup>, ТСХ - 0,1 - 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

6. Определению не мешают наполнители технического препарата

7. Граница суммарной погрешности измерения: ГХК - 13,5% - 15,7%; ТСХ - 17,2 - 19,5%.

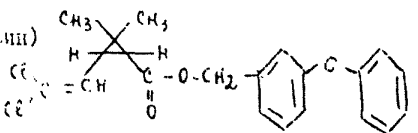
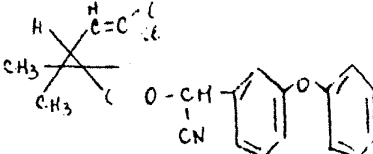
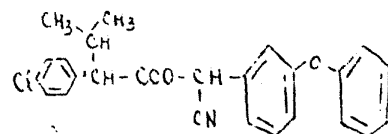
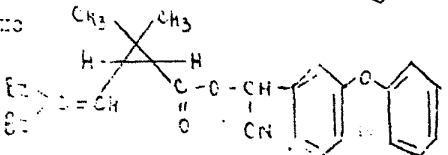
8. ОБУВ синтетических пиретроидов приведены в табл. I

**II. Реактивы, растворы, материалы**

Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79

Таблица I

## Физико-химические свойства пиретроидов

1. :Препарат(по : н/п:номенклатуре: :ИСО)	Структурная формула	: ОБУВ : Мг/м <sup>3</sup>	: Действующее : вещество	: Мол. : : масса	: Давление : паров мм : рт.ст.	: Р-мость : в орган. : р-теле
1. Амбуш (перметрин)		3,0	2-фенокси-бензил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоксилат	391,28	3,4.10 <sup>-7</sup> (25°)	ацетон хлороформ гексан бензол
2. Рипкорд (иперметрин)		0,3	α-циано-3-феноксибензил-2,2-диметил-3-(2,2-дихлорвинил)-циклопропанкарбоксилат	416	3,8.10 <sup>-8</sup> (70°)	ацетон метанол хлороформ
3. Сульфоксидин (фонвалерат)		0,3	α-циано-м-феноксибензил-изопропил-р-хлорфенилацетат	419,9	2,3.10 <sup>-7</sup>	ацетон метанол хлороформ
4. Денно		0,1	α-циано-3-феноксибензил-3-(2,2-дибромвинил)-3,3-диметилциклопропанкарбоксилат	505	1,5.10 <sup>-8</sup>	ацетон этанол

Гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78

Диэтиловый эфир, хч., ГОСТ 6262-79

Сульфат натрия безводный, свежeproкаленный, ГОСТ 4166-76

Этиленгликоль, чда, ГОСТ 10164-75 (растворим в воде неограниченно)

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

Аммиак 25% водный, ГОСТ 3760-79

Нитрат серебра, ГОСТ 1277-81

Пластины "Силуфол" (Силимарел, ЧССР)

Подвижная фаза: гексан-ацетон (4:1)

Проявляющий реагент: 0,5 г нитрата серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 7 мл аммиака и доводят объем до 100 мл ацетоном. Хранят в темном месте. Для обработки I пластинки берут 10 мл раствора.

Стандартный раствор амбуша (или дециса, или рипкорда, или сумицидина) №1, содержащий 100 мкг/мл вещества готовят растворением 10 мг препарата в мерной колбе с притертой пробкой в 100 мл гексана. Хранят в холодильнике не более 2-х месяцев.

К методу ГЖХ

Неподвижная фаза - 5% SE-30 нанесенная на хроматон XI-AW (0,16-0,20 мм)

Азот газообразный, особой чистоты, ГОСТ 9293-74

Стандартный раствор №2. Для приготовления раствора с концентрацией 2 мкг/мл вносят 5 мл раствора 1000 мкг/мл в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки гексаном. Хранят в холодильнике не более 2-х недель.

## II. Приборы и посуда

Электроаспиратор для отбора проб воздуха, ТУ-64-I-862-77

Фильтродержатели

Стекланный фильтр с пористой пластиной (фильтр Шотта) №2 (40 мк)

Стекланная трубка длиной 20 см, внутренний диаметр 1 см, заполненная стекланный крошкой (высота слоя крошки 10-12 см).

Приготовление стекланный крошки. 4-5 г стекланный крошки размером 3-5 мм помещают в стекланный трубку между двумя элочными перегородками и смачивают стекланный крошку 0,5 мл 50% раствора этиленгликоля в ацетоне. Сушат при комнатной температуре в течение 4-5 часов. Трубки обработанные сорбирующим раствором и закрытые глушками, можно хранить до отбора проб несколько дней.

Ротационный вакуумный испаритель для отгонки растворителей,  
МРТУ 42-2589-66

Водяная баня

Колбы конические емк. 100 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы грушевидные, ГОСТ 10394-72

Воронки химические диаметром 6 см, ГОСТ 8613-75

Колбы мерные на 25 мл, ГОСТ 1770-74

Цилиндры мерные на 50 мл, ГОСТ 1770-74

Воронки делительные, емк. 250 мл, ГОСТ 1770-74

К методу ТСХ

Пластинки для хроматографии "Силуфол"

Камера хроматографическая, ГОСТ 10565-63

Пульверизатор стеклянный, ГССТ 19391-63

К методу ГХ

Хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации или с детектором по захвату электронов (марки "Цвет", Газохром или др.)

Микрошприцы на 10 мкл

Колонка стеклянная, длина 0,5 м, внутренний диаметр 3 мм

IV. Условия отбора проб воздуха

Воздух со скоростью 1 л/мин последовательно аспирируют через помещенный в фильтродержатель бумажный фильтр "синяя лента" (или стеклянный фильтр Шотта) и для поглощения паров через сорбционную трубку с пленочным покрытием в течение 30 мин.

Для определения 1/2 ОБУВ следует отобрать не менее 30 л. Длительность хранения пробы в холодильнике не более 1-х суток.

V. Условия анализа

Бумажный фильтр, содержащий аэрозоль, из фильтродержателя помещают в коническую колбу и заливают 20 мл ацетона. Экстрагируют пестицид из фильтра в течение 30 мин. Экстракцию повторяют дважды. Объединяют ацетон, сушат безводным сульфатом натрия и сливают в колбу для отгонки растворителей.

Стеклянную трубку с крошкой промывают 150 мл дистиллированной воды так, чтобы сорбционная пленка полностью растворилась. Препараты экстрагируют из водного раствора дважды по 20 мл гексана. Объединяют органический слой, сушат безводным сульфатом

натрия и сливают в колбу ротационного испарителя. Испаряют растворитель под вакуумом до объема 0,1-0,2 мл при температуре не выше 50°C, досуха испаряют на воздухе. Сухой остаток растворяют в 1 мл гексана и проводят определение методами ГЖХ и ТСХ. (Если для поглощения аэрозоля использовали стеклянный фильтр с пористой пластиной, то поверхность фильтра смывают дважды по 20 мл ацетона, тщательно обмывая стенки фильтра, сливают ацетон через слой сульфата натрия в колбу для отгонки растворителя. С сорбционной трубки препарат элюируют так, как описано выше. Объединяют органический слой, концентрируют и анализируют методами ГЖХ и ТСХ).

Определение методом ГЖХ

Условия анализа:

Длина колонки-0,5 м

Диаметр колонки-3,0 мм

Твердый носитель - Хроматон N-AW (0,16-0,20 мм)

Жидкая фаза-5% SE-30

Температура колонки - 220°C

Температура испарителя - 240°C

Температура детектора - 250°C

Газ-носитель - азот особой чистоты

Скорость азота - 70 мл/мин

Скорость диаграммной ленты - 240 мм/час

Объем вводимой пробы - 5 мкл

Шкала -  $20 \cdot 10^{-12}$  а

Линейный диапазон детектирования - 3-15 нг

Время удерживания в табл.2

Таблица 2

Пестицид	:Время удерживания, мин	:Величина Rf
:	:	:(гексан-ацетон
:	:	: 4:1)
Амбуш	1,42	0,61
Рипкорд	2,50	0,45
Сумипидин	3,15	0,44
Делис	3,60	0,34

Количественное определение пестицида проводят по методу абсолютной калибровки.

Концентрацию препарата (X) в воздухе в мг/м<sup>3</sup> вычисляют по формуле

$$X = \frac{y \cdot V_i \cdot S_{np}}{S_{ст} \cdot V \cdot V_{20}}, \text{ где:}$$

- y - количество препарата во введенном в хроматограф стандартном растворе, мкг;
- S<sub>ст</sub> - площадь пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, мм<sup>2</sup>;
- S<sub>np</sub> - площадь пика препарата в исследуемом растворе пробы, мм<sup>2</sup>;
- V<sub>i</sub> - общий объем пробы, мл;
- V - объем экстракта, введенный в хроматограф, мл;
- V<sub>20</sub> - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л;
- Определение методом ТСХ

Пробу, сконцентрированную до объема 0,2–0,3 мл количественно наносят при помощи капиллярной пипетки на хроматографическую пластинку, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Центр пятна должен быть на расстоянии 1,5 см от нижнего края пластинки. Колбу с экстрактом 2–3 раза смывают порциями диэтилового эфира который также наносят в центр пятна. Справа и слева от пробы наносят серию стандартных растворов пестицида, содержащих 2, 5, 7 и 10 мкг препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, в которую за 30 мин до хроматографирования наливают смесь гексан–ацетон 4:1. После поднятия фронта подвижного растворителя на 10 см, пластинку вынимают и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения подвижного растворителя. После этого пластинку обрабатывают из пульверизатора раствором нитрата серебра, подсушивают и помещают под УФ-облучение в течение 15–20 минут. Пиретроиды проявляются пятнами серо-черного цвета. Величины R<sub>f</sub> приведены в таблице 2.

Количество препарата в пробе определяют сравнением интенсивности окраски и площади пятен пробы и стандартного раствора. Строится калибровочный график зависимости количества препарата в мкг от площади и интенсивности пятна. Прямой линейной зависимости между площадью и интенсивностью пятна и содержанием препарата в пятне наблюдается в интервале 1–10 мкг. Если содержание



препарата в пробе превышает верхнюю границу диапазона (10 мкг), то для нанесения на пластинку необходимо брать аликвотную часть экстракта (0,1; 0,2 мл и т.д.) параллельной пробы.

Концентрацию препарата ( $X$ ) в воздухе в мг/м<sup>3</sup> вычисляют по формуле:

$$X = \frac{f \cdot V_1}{V_{20} \cdot V}, \text{ где:}$$

$f$  - количество препарата, найденное в хроматографируемом объеме пробы, мкг;

$V_1$  - общий объем пробы, мл;

$V$  - объем пробы, взятый для хроматографирования, мл;

$V_{20}$  - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л;

#### VI. Требования безопасности

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

#### VII. Разработчики

Гиренко Д.Б., Клисенко М.А., ВНИИГИНТОКС, г.Киев; Горинштейн Р.О (ВНИИФС, г.Одесса).

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

## I. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ:

	стр.
Агелона и ситрина . . . . .	3
Актеллика и примипида . . . . .	8
Алара . . . . .	13
Бензоилпропэтила и этилового эфира N-3,4- дихлор- фенилаланина . . . . .	17
Беномила и БМК . . . . .	22
Бентазона . . . . .	30
Биоресметрина . . . . .	35
Болстара . . . . .	40
Бронокота . . . . .	48
Бутиллаптакса . . . . .	52
Бутокарбоксима . . . . .	59
Гидрела . . . . .	63
ГМК-Na . . . . .	66
Даконила . . . . .	70
Диавинона, эптама, гамма-изомера ГХЦ, феномедифама, ленапипла, фосфамида и пиразона . . . . .	77
Дигидрела . . . . .	89
Диквата . . . . .	93
Зоокумарина . . . . .	97
Карбофурана . . . . .	100
Крочетона . . . . .	104
Менида и 3-хлор-4-метиленилина . . . . .	108
Метазина и компонентов гибридной смеси "карагард" . . . . .	113
Мятака . . . . .	118
Офунака . . . . .	124
Пликтрана . . . . .	128
Ратпидана . . . . .	132
Раундана . . . . .	138
Ровраля . . . . .	143
Розалина . . . . .	148
Синтетических пиретроидов (амбуш, депис, рипкорд, сумицидин) . . . . .	154
Стомпа . . . . .	161

	стр.
Сумилекса . . . . .	166
Томиллона . . . . .	173
Триморфамида . . . . .	180
Фекама-трибуфона . . . . .	186
Фталана . . . . .	192
Препарата 242 . . . и металилхлорида (МХ) . . . . .	200
Хостаквика . . . . .	206
Эдила . . . . .	210

II. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ  
И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Хлорорганические пестициды

Методические указания по определению остаточных количеств гексахлорана (линдана) в сушеном картофеле полярографическим методом . . . . .	213
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Фосфорорганические пестициды

Методические указания по определению дифоса (абата) в продуктах животного происхождения методом тонкослойной хроматографии . . . . .	218
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Методические указания по определению метафоса, фосфамида и хлорофоса в сушеных овощах и плодах (картофель, морковь, петрушка, яблоки, груши, слива) методами тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии . . . . .	223
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Временные методические указания по определению метилнитрофоса, фенилтрооксона и п-нитрокрезола в лесной растительности и почве тонкослойной хроматографией . . . . .	241
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Методические указания по определению трихлорметафоса-З и его метаболитов в биоматериале методом газо-жидкостной хроматографии . . . . .	252
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

## Азотсодержащие пестициды

	стр.
Методические указания по хроматографическому определению бутораббоксима в почве, воде и растительном материале . . . . .	260
Методические указания по определению . . . ИМК-Ма, гидрела, дигидрела методом спектрофотометрии в воде, растительном материале (томаты, блоки, свекла) . . .	267
Временные методические указания по определению лонтрела в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии . . . . .	275
Временные методические указания по определению паврлана методом газо-жидкостной хроматографии в почве, табаке и в табачном дыме . . . . .	285
Временные методические указания по определению розалина в растительных объектах, воде и почве хромато-спектрофотометрическим методом . . . . .	296
Методические указания по определению трефлана в воде, почве, томатах и капусте методом УФ-спектрофотометрии с использованием тонкослойной хроматографии . . . . .	305
Методические указания по фотометрическому определению эдила в воде, растительном масле, семенах подсолнечника, траве . . . . .	311
Методические указания по определению остаточных количеств пинбеа в сушеных овощах и плодах фотометрическим методом . . . . .	317

## Биопрепараты

Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата вириин-диприона на растительных объектах ИФ-методом . . . . .	325
Временные методические указания по определению остаточных количеств биопрепарата вирин-КШ на растительных объектах иммуно-флюоресцентным методом . . .	331