

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

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

Часть XI

Москва - 1981

Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

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

Часть XI-я

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 - 1981

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

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 ИМПиТМ им. Е.И.Марциновского и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного государственного ветеринарного врача СССР

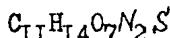
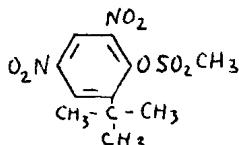
А.И.Звиченко

28 января 1980г. № 2131-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ
НЕ-166 В ОГУРЦАХ ХРОМАТОГРАФИЕЙ В ТОНКОМ СЛОЕ И ФОТОМЕТРИ-
ЧЕСКИМ МЕТОДОМ

I. Краткая характеристика препарата.

НЕ-166 рекомендуемый японской фирмой *Nissho-Iwai Co.* препарат в качестве гербицида для борьбы с сорняками при тепличном выращивания огурцов. Действующее начало препарата 2,4-динитро-6-терт-бутилфенилметил сульфонат



Мол. масса 318.1

НЕ-166 в чистом виде кристаллы со слабым ароматическим запахом, бесцветные. Т.пл. 232,5 - 133,5°C. Раствор НЕ-166 в гексане имеет максимум светопоглощения при 230 нм. Е-450. Растворимость НЕ-166 при комнатной температуре в 100 мл растворителя следующая: в диметилформамиде - 100г, диоксане - 57г,acetone - 37г, бензоле - 16г, ксиоле - 6г, этиловом эфире - 1,4г, метаноле - 0,7 г, н-бутиловом спирте - 0,15г, изооктане - 0,02г, н-гексане 0,02 г, воде - 0,008г. НЕ-166 стабилен на свету, чувствителен к влаге, основаниям, кислотам. Гидролитически разлагается до 2,4-динитро-6-терт-бутилфенола и метилсульфоновой кислоты.

ПДК НЕ-166 в продуктах питания не установлена.

2. Методики определения НЕ-166 в огурцах

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении НЕ-166 из огурцов щетином, перераспределении его из ацетоно-водной среды в хлороформ, доочистке экстракта микросублимацией в вакууме с последующим определением методом ТСХ или фотометрическим методом в виде продукта щелочного гидролиза (2,4-динитро-6-терт-бутилденолята натрия) при $\lambda = 430$ нм.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон измеряемых концентраций тонкослойной хроматографии 0,04–0,4 мг/кг фотометрическим методом 0,2–3,2 мг/кг.

Предел обнаружения

тонкослойной хроматографией 1 мкг

фотометрическим методом 5 мкг

Предел обнаружения

тонкослойной хроматографией 0,04 мг/кг

Фотометрическим методом 0,2 мг/кг

Среднее значение определения стандартных количеств пестицидов \bar{b} при $n=15$ тонкошаровой хроматографией 80,0%

Фотометрическим методом 91,8%

при содержании НЕ-166 0,4 мг/кг и выше и 43,0% при содержании 0,2 мг/кг.

Стандартное отклонение гонкоодной хроматографией $\pm 13,6\%$

фотометрическим методом $\pm 12.5\%$

Относительное стандартное отклонение S_2

тонкослойной хроматографии $\pm 17,0\%$

Доверительный интервал среднего при $p=0,95$ и $n=5$

тонкослойной хроматографией $80,0 \pm 17,5 \%$

фотометрическим методом $91,8 \pm 16,1 \%$

Размах вариирования тонкослойной хроматографией 70-90%

фотометрическим методом 71,5-112,0%

2.1.3. Избирательность метода.

Прочие пестициды, рекомендуемые для обработки огурцов в тепличных условиях, в том числе карбофос, трихлорметафос-3, кельтан, тедион, немагон, курозан, цинеб, беномил, ФДН, голонин-М определению обоими методами не мешают. Акрекс и диносеб при определении ТСХ не мешают, а фотометрическим методом могут определяться в сумме.

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, ГОСТ 2603-71 чда

Гексан МРТУ 6-09-2937-66 чда

Хлороформ ГОСТ 20015-74 свежеперегнанный над P_2O_5

Изооктан ТУ 6-09-921-71 для хроматографии

Na_2SO_4 , х.ч., безводный ГОСТ 41-66-76

$NaOH$, 6%-ный раствор в C_2H_5OH , 5%-ный водный раствор

по ГОСТ 4328-66

Стандартные растворы НЕ-166 - ацетоне с содержанием 100 мкг/мл (раствор А) и 10 мкг/мл (раствор Б)

Для приготовления стандартного раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл взвешивают 10 мг НЕ-166 с точностью $\pm 0,0002$ г. Содержимое колбы растворяют в 20 мл ацетона, а затем доводят до метки тем же растворителем.

Для приготовления раствора Б из раствора А пипеткой отбирают 10 мл, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до

метки ацетоном.

Растворы А и Б при хранении в холодильнике стабильны в течение 2-х месяцев.

2.3. Приборы и посуда

Спектрофотометр

Аппарат для встряхивания

Ротационный вакуумный испаритель

Хроматографическая камера

Пластинки "силикол" без УФ добавки

Колбы плоскодонные на 500 мл ГОСТ 10394-72

Делительные воронки на 1 л ГОСТ 10054-75

Микросублиматор

Пульверизатор

Мерные цилиндры на 100 мл ГОСТ 1770-74

Пробирки конические с пробками на шлифах на 10-15 мл

Пинетки ГОСТ 1770-74

Стеклянные капилляры

2.4. Ход анализа

Измельченную навеску огурцов (25г) помещают в плоскодонную колбу на 500 мл, заливают 50 мл ацетона и с помощью механического встряхивателя проводят экстракцию НЕ-166 в течение 30 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку ёмкостью 1 л. Экстракцию ацетоном повторяют еще два раза тем же количеством растворителя. К объединенному ацетоновому экстракту добавляют 300 мл дистиллированной воды и экстрагируют НЕ-166 хлороформом, порциями по 100 мл три раза. Объединенный хлоро-

формный экстракт сушат в течение 10-15 мин над безводным сульфатом натрия, после чего порциями переносят через бумажный фильтр в круглодонную колбу на 100 мл и с помощью ротационного вакуумного испарителя отгоняют растворитель. Последнюю порцию отгоняют до объема 2-3 мл. Остаток количественно с помощью ацетона переносят в патрон сублиматора и после удаления растворителя из горячей водяной бэнс проводят сублимацию НЕ-166 в течение 30 мин при температуре 100⁰С и давлении 0,3 мм рт.ст. После окончания сублимации омывают НЕ-166 с пальца сублиматора 8-10 мл ацетона в коническую пробирку ёмкостью 10-15 мл. Далее определение проводят либо методом ТСХ, либо фотометрическим методом.

2.4.1. Метод ТСХ.

Содержимое пробирки с помощью стеклянного капилляра, запаянного в верхней части, упаривают на горячей водяной бане до объема 0,2-0,3 мл. Остаток количественно, с помощью того же капилляра, но с отломанным запаянным концом, наносят на пластинки "силифол". Параллельно на пластинку с помощью стеклянных капилляров наносят серию стандартных растворов НЕ-166 с содержанием 1,2,3.... 1 мл. (Растворы наносят из конических пробирок, куда предварительно вносят, а затем упаривают до такого же объема 0,1; 0,2; 0,3; 1,0 мл стандартного раствора Б).

Хроматограмму развивают либо в системе гексан:ацетон (3:1), либо изооктан:ацетон (3:2). После развики хроматограмму сушат, а затем обрабатывают из пульверизатора 6%-ным спиртовым раствором NaOH . НЕ-166 проявляется в виде желтых пятен на белом фоне с R_f в первой системе $0,40 \pm 0,03$ и $0,50 \pm 0,03$ - во второй. Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом

по площади и интенсивности пятна. Содержание НЕ-166 в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$C_{\text{НЕ-166}} = \frac{c}{A} \text{ мг/кг, где}$$

с - количество НЕ-166, найденное в анализируемой пробе по хроматограмме в мкг

А - навеска огурцов в мг (25 мг)

2.4.2. Фотометрический метод

Содержимое пробирки упаривают до объема 3 мл, к остатку пипеткой добавляют 3 мл 5%-ного водного раствора NaOH , пробирку плотно закрывают пробкой и ее содержимое тщательно перемешивают. Вынимают пробку, через 10-15 мин после разделения слоев, верхний, окрашенный в желтый цвет слой, осторожно переносят пипеткой с широким носиком в 1 сантиметровую кювету и фотометрируют раствор, используя в качестве раствора сравнения холостую пробу из все реактивы и растворы, подвергнутые тем же операциям, что и рабочая проба.

Содержание НЕ-166 в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$C_{\text{НЕ-166}} = \frac{c}{A} \text{ мг/кг, где}$$

с - количество НЕ-166 найденное в исследуемой пробе по градуировочному графику

А - навеска огурцов в мг (25 мг)

2.4.2.1. Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика отбирают в пробирки из стандартного раствора А пипеткой 0,00; 0,05; 0,1; 0,2;...
... 0,8 мл, растворы упаривают досуха. К сухому остатку пипеткой

добавляют 3 мл ацетона и 3 мл 5%-ного водного раствора NaOH .
Далее поступают так же, как описано для рабочей пробы. Линей-
ность сохраняется в пределах 5-80 мкг.

3. Требования безопасности

Необходимо соблюдать правила безопасности, принятые для
работы с легковоспламеняющимися жидкостями и ядовитыми веществами.

4. Авторы.

Настоящая методика включает разработки авторского коллек-
тива ВНИИ химических средств защиты растений г.Москва
Новиковой К.Ф., Эйнисман Л.И., Алдошиной Т.В.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<u>Хлорсодержание пестициды</u>	
1. Методические указания по определению неорона в меде методом газовой хроматографии	I
2. Методические указания по определению нитрохлора и префорана в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии	8
3. Методические указания по определению ЭФ-2 в воде и почве газожидкостной хроматографией	14
4. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях хроматографией в тонком слое . .	22
5. Методические указания по определению полихлорированных бифенилов в присутствии хлорорганических пестицидов в птицепродуктах методом газовой хроматографии	45
<u>Фосфорсодержание пестициды</u>	
1. Методические указания по определению остаточных количеств волексона в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией .	52
2. Методические указания по определению остаточных количеств гетерофоса в овощных культурах, почве и воздухе методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии	61
3. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбиона в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией .	67
4. Методические указания по определению остаточных количеств изофоса-3 в рисе, почве и воде газожидкостной и тонкослойной хроматографией	75
5. Методические указания по определению метилнитрофоса и фенилнитрофосона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-энзимным и газохроматографическим методом	84

6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "Н" в рисе и воде газожидкостной хроматографией	93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фенинитрооксона и п-нитрокреазола в зерне и продуктах переработки зерна методом хроматографии в тонком слое	103
8. Энзимно-хроматографический метод определения фосфорорганических пестицидов в растительных продуктах и биосубстратах	109

Азотсодержащие пестициды

1. Производные мочевины, гуанидина, дитиокарбаминовой кислоты, анилиды карбоновых кислот, нитропроизводные, дитиокарбаматы	
1. Методические указания по определению дуала в растительном материале, почве и воде хроматографией в тонком слое	118
2. Методические указания по определению остаточных количеств гербицида малорена в почвах с различным содержанием гумуса методом ТСХ	124
3. Методические указания по определению остаточных количеств НЕ-166 в огурцах хроматографией в тонком слое и фотометрическим методом	129
4. Методические указания по определению остаточных количеств тенекса в воде и почве	136
5. Методические указания по определению ФДН (N,N' -диметил- N -(3-хлорфенил)-гуанидин) в огурцах и воде методом тонкослойной хроматографии	139
6. Методические указания по определению дитана М-45 в продуктах питания растительного происхождения и воде	149
П. Гетероциклические соединения	
7. Методические указания по определению базагрена в воде, почве, зерне и растительном материале	152

8. Методические указания по определению фунгицида бай- летона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов	159
9. Методические указания по газожидкостно-хроматогра- фическому определению бентазона в почве и растениях	166
10. Методические указания по определению диквата в се- менах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом	174
II. Методические указания по определению метазина в во- де, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента	181
12. Методические указания по определению остаточных ко- личеств сим-триазиновых гербицидов (симазина, эт- разина, пропазина, прометрина, семерона, мезорани- ла, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией	188
13. Методические указания по определению котофора в се- менах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое	198
14. Методические указания по определению ронстара (ок- сидазона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии	205
15. Методические указания по определению тачигарена в воде методом тонкослойной хроматографии	209
16. Методические указания по определению тэрбацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газо- жидкостной хроматографии	214
17. Методические указания по определению трифорина в воде	220
18. Методические указания по определению остаточных ко- личеств текто(тиабендиназола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией	227
19. Методические указания по определению остаточных ко- личеств фоназона в почве, воде, свекле и раститель- ных объектах газожидкостной хроматографией	234

Прочие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств хлората магния полярографическим методом ...	243
2. Методические указания по определению нитрона в воде, черноземной почве и сахарной свекле	248
3. Методические указания по определению содержания общей ртути в мясе, яйцах, рыбе, молочных продуктах, почве	255

Бактериальные пестициды

1. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом	268
2. Методические указания по определению витамицина А в воздухе методом тонкослойной хроматографии	276
3. Методические указания по определению полиэдров ви-руса ядерного полиэдроза капустной совки на растите-льных объектах иммунофлюоресцентным методом	280

Дополнения

1. Хроматографическое определение микроколичеств грапанида, линурона, монолинурона и их метаболи-тов в воде, почве и растительном материале	289
2. Методические указания по определению актеллика растительной продукции, почве и воде	296