

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по определению микроколичеств
пестицидов в продуктах питания,
кормах и внешней среде**

н. 16, р. 2

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии
болезнями растений и сорняками

УТВЕРЖДАЮ

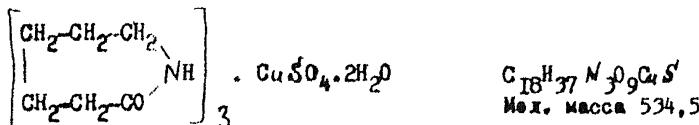
Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР

А.И.Зайченко
" 27 " апреля 1984 г.
№ 2994-84

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ
ЦЕРКОЦИДА В КАРТОФЕЛЕ, ОГУРЦАХ, ПОМИДОРАХ И ВОДЕ ТОНКОСЛОННОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

1. Краткая характеристика препарата

Церкоцид — новый отечественный фумигицид, характеризующий себя для борьбы с грибковыми заболеваниями картофеля, огурцов, томатов и других сельскохозяйственных культур. Действующее начало препарата — трикарбонолактама медь (II) сульфат дигидрат.



В чистом виде — кристаллы зеленовато-голубого цвета с Т.пл. 82–84°C. Хариз. растворим в воде, этиловом спирте, хуже в ацетоне, нерастворим в гексане, бензине.

LD₅₀ для крыс 1600 мг/кг, для мышей — 1260 мг/кг.

МДУ церкоцида в продуктах питания и воде не установлены.

2. Методика определения церкоцида в картофеле, огурцах, помидорах и воде тонкослойной хроматографией

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении церкоцида из зелени О.И. в раствором соляной кислоты, а из подкисленной воды — хлореферментом, перераспределении образовавшегося карбонолактами в хлорефере, очистке зелени и водного экстракта на колонке с окисью алюминия, а картофельного экстракта —

сожжением примесей раствором фосфорно-мolibденовой кислоты с последующим определением тенкеселевой хроматографией.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон измеряемых концентраций 10–40 мкг.

Предел обнаружения 10 мкг.

Предел обнаружения 0,4 мг/кг в зернах и 0,01 мг/л в воде.

Среднее значение определения стандартных количеств церкоцида

С при $n=15$ в зернах 84,4%, в воде 96,0%.

Стандартное отклонение S при $n=15$ в зернах $\pm 5,0\%$, в воде $\pm 5,1\%$.

Доверительный интервал среднего при $p=0,95$ и $n=5$ в зернах $84,4 \pm 6,2\%$, в воде $96,0 \pm 6,3\%$.

Размах измерения R в зернах 80–90%, в воде 85–100%.

2.1.3. Избирательность метода

Кроме карбамата (фитона) другие пестициды не мешают определению.

2.2. Реактивы и материалы

Этиловый спирт, хч, ГОСТ 5962–77, 96%-ный.

Метиловый спирт, хч, ГОСТ 6995–77.

Хлорформ, хч, ГОСТ 20015–77.

Бензол, хч, ГОСТ 5955–75.

HCl, хч, ГОСТ ЭП18–77, концентрированная, С, Ин. 2н.

Фосфорно-мolibденовая кислота, чда, ТУ 6-09-3540-78, 40%-ный раствор.

Гидроксиамин солянокислый, чда, ГОСТ 5456-79.

Баекий матр, хч, ГОСТ 4328–77, Ин.

Хлорид железа, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, чда, ГОСТ 4147–79.

Сульфат натрия, хч, безводный, ГОСТ 4166–76.

Проявляющие реагенты. Реактив I. Растворяют 2 г гидроксиамина солянокислого в 100 мл воды. Перед обработкой хроматограмм смешивают 20 мл полученного раствора с 5 мл 1н сажевого матра. Реактив 2. К 85 мл воды добавляют 15 мл 2н HCl и растворяют 10 г хлорида железа.

Окись алюминия, Al_2O_3 . По степени активности по Бреману, нейтральная, ВНР, "Реактив" или аналогичная.

Пластинки силуфол УФ₂₅₄.

Стандартные растворы церкоцида в этиловом спирте с содержанием 100 мкг/мл (раствор А) и 10 мкг/мл (раствор Б). Растворы стабильны при хранении в ходильнике в течение трех месяцев.

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Ротационный вакуумный испаритель, ТУ 25-11-917-76

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-1081-73

Камера для хроматографирования, ГОСТ 10565-74

Хроматографическая колонка длиной 10 см и внутренним диаметром 0,8 см с краном.

Сушильный шкаф, ТУ 64-1-1411-76

Колбы плоскодонные, ГОСТ 9737-70, на 250 и 500 мл.

Долительные воронки, ГОСТ 10054-75, на 25, 250 и 1500 мл.

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

Пульверизаторы стеклянные, ГОСТ 10391-74

Ниппетки на 1 и 10 мл с делениями, ГОСТ 1770-74.

Пробирки конические градуированные, ГОСТ 1770-74, на 10 мл.

2.4. Подготовка к определению

Хроматографические камеры за час до начала хроматографирования заполняют смесь подвижных растворителей хлороформ:метиловый спирт (50:4)

бензол: этиловый спирт (30:4) для мытья камеры подвижным растворителем.

Хроматографическую колонку заполняют 2% экстрактом аллюминия в 15 мл хлороформа. Избыток хлороформа сливается с подсушиванием слабого вакуума, оставляя слой растворителя на уровне 1-2 мм над поверхностью серебра.

2.5. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов, окружающей среды для определения микроличества пестицидов", утвержденными Минздравом СССР 21 августа 1979г., в 2051-79.

Для анализа картофеля и огурцов подготавливают три параллельные навески массой 25г предварительно измельченные на кубики с размером грани 5 мм. Помидоры предварительно измельчают ножом на мелкие дольки, отбирая от каждого помидора узкий сегмент. Каждая из трех навесок также составляет 25 г.

2.6. Проведение определения

Картофель. Навеску анализируемой пробы помещают в плоскодонную колбу на 500 мл, заливают 50 мл 0,1н HCl и экотрепируют цервацил с помощью механического встряхивания колбы в течение 30 мин. Экстракт пропускают через бумажный фильтр в плоскодонную колбу на 250 мл.

Экстракцию картофеля проводят еще два раза тем же количеством раствора. К объединенному экстракту добавляют 10 и 40%-ного раствора фосфорно-мolibденовой кислоты. Раствор выдерживают при температуре в течение 20-30 мин, после чего отфильтровывают полученный белый осадок через бумажный фильтр, сбирая фильтрат в делительной воронке емкостью 250 мл. Препарат из солянокислого раствора извлекают экстракцией хлерефермом три раза, порциями по 50 мл. Объединенный хлерефермий экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, порциями фильтруют в грушевидную колбу емкостью 25 мл и концентрируют с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 0,1-0,2 мл.

Огурцы. Навеску огурцов помещают в плоскодонную колбу емкостью 500 заливают 50 мл 0,1N HCl и экстрагируют церкцидом с помощью механического встряхивания колбы в течение 30 мин. Экстракт пропускают через бумажный фильтр в делительную воронку емкостью 250 мл. Экстракцию церкцида повторяют еще два раза тем же количеством соляной кислоты. Из объединенного экстракта выделившийся капролактам экстрагируют хлерефермом, порциями по 30 мл три раза. Объединенный хлерефермий экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, порциями фильтруют в круглодонную колбу емкостью 50 мл и с помощью ротационного вакуумного испарителя концентрируют раствор до объема ~1 мл. Остаток переносят ^{хроматографическую} колбу ^{при открытом} кране. Кран коленки открывают, дают возможность экстракту впитаться в сорбент, колбочку несколько раз промывают хлерефермом и полученный раствор каждый раз переносят на хроматографическую коленку. Капролактам здирают с коленки с подседimentением слабого вакуума со скоростью 2 кап/с. Общий объем элюата 15 мл, отбирают элюат в грушевидную колбочку емкостью 25 мл. Полученный раствор концентрируют с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 0,1-0,2 мл.

Помидоры. Навеску томатов помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, добавляют 10-15 г безводного сульфата натрия, полученному массу тщательно перемешивают, приливают 50 мл 0,1N HCl и далее определение проводят по схеме, описанной для огурцов.

Веда. Одни литр воды помещают в делительную воронку емкостью 1,5-2 л, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и проводят экстракцию хлерефермом четыре раза, порциями по 50 мл. Объединенный хлерефермий экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, порциями фильтруют в круглодонную колбу емкостью 50 мл и с помощью ротационного вакуумного испарителя концентрируют раствор до объема ~1 мл. Очистку экстракта и дальнейшее определение проводят по схеме, описанной для огурцов.

Оботек, полученный после очистки экстракта, с помощью стеклянного капилляра количественные переносят на хроматографическую пластинку. Параллельно на пластинку наносят серию стандартных растворов церекцида с содержанием 10, 15, 20...40 мкг, которые готовят следующим образом. В серии делительных воронок емкостью 25 мл, которые содержат по 10 мл 0,1н HCl помещают соответственно 1; 1,5; 2; ...4 мл стандартного раствора Б с концентрацией церекцида 10 мкг/мл. Выделившийся капролактам экстрагируют хлореформом три раза, порциями по 10 мл. Хлореформные экстракты сумат над безводным сульфатом натрия, фильтруют в грушевидные калбочки емкостью 25 мл и с помощью ротационного вакуумного испарителя концентрируют раствор до объема 0,1-0,2 мл. Хроматограмму разывают в системе хлореформ:метилический спирт (50:4) или бензод:Этиловый спирт (30:4). После развития хроматограммы пластинку сушат на воздухе, а затем обрабатывают из пульверизатора раствором гидроксида магния (реактив 1). Влажную хроматограмму выдерживают в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 15-20 мин, а затем обрабатывают 10%-ным раствором BaCl₂ (реактив 2). Капролактам проявляется на пластинах в виде коричневых пятен на желтом фоне с R_f 0,40_±0,05 в первой и 0,28_±0,03 - во второй. Пятна стабильны в течение 5-7 мин.

2.7. Обработка результатов анализа

Количественное определение церекцида проводят путем сравнения площади и интенсивности окраски пятен рабочей пробы и серии стандартов. При большем содержании церекцида на пластинку наносят аликовую часть раствора.

Содержание церекцида в анализируемой пробе (X) в мг/кг или мг/л вычисляют по формуле

$$X = \frac{A \cdot V}{V_a \cdot P} \text{ мг/кг (мг/л), где:}$$

A - количество церекцида, найденное в хроматографируемой пробе, мкг;
 V - общий объем раствора, из которого при необходимости отбирают аликовую, мл;

V_a - аликовата, нанесенная на пластинку, мл (при нанесении всей пробы V_a = V');

P - навеска звездой в г или объем пробы воды в мл.

3. Требования безопасности

Соблюдать требования техники безопасности, установленные для работы с легковоспламеняющимися жидкостями и работы с интифевым спиртом.

4. Разработчики

Методические указания разработаны Ф.Р.Мельпер, К.Ф.Новиковой, Т.В.Алдошиной (Всесоюзный НИИ химических средств защиты растений с опытным заводом, г. Москва)