

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 И.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.

"Утверждено"

Заместитель Главного государственного
санитарного врача СССР А.И.Заиченко

"20" января 1980 г. № 27-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

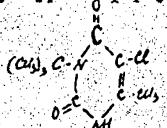
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРБАЦИЛА В ЭФИРНЫХ МАСЛАХ И ЭФИРО- МАСЛИЧНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО-

ГРАФИК

1. Характеристика анализируемого гербицида

Химическое название: 5-хлор-3-трет-бутил-6-метил урацил

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_{13}ClN_2$ Мол. масса - 216,67

Физико-химические свойства: белый кристаллический порошок, без цвета и запаха, температура плавления 184°C , растворимость в воде - 7 мг/л при 25°C , хорошо растворим в диметилсульфоксиде, ацетонитриле, ксиоле, циклогексаноне, хлороформе, этилацетате. Малолетуч. давление насыщенного пара при $29,5^{\circ}\text{C}$ - $4,8 \times 10^{-7}$ мм рт.ст. Способен к таутомерии, со щелочами образует соли, производные энольной формы. LD₅₀ - 5-7,5 г/кг живого веса.

Смачивающий порошок тербацила с содержанием 80% д.в. под торговым названием синбар (фириз Дюпон и Немур, США) применяется для борьбы с сорняками на плантациях мяты перечной до появления всходов и по всегидрующим растениям.

2. Методика определения тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газо-жидкостной хроматографии

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода

Методика основана на извлечении тербацила из гексанового раствора эфирного масла 1% NaOH, а из растительного сырья - хлороформом

или ацетоном, очистке перераспределением между ацетонитрилом и гексаном или между гексаном и 1% KAlSi_3 , дополнительная очистка на колонке с окисью алюминия. Идентификация и количественная оценка проводится на газовом хроматографе с детектором постоянной скорости рекомбинации.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Предел обнаружения - 1 мг

Предел обнаружения в эфирном масле - 0,1 мг/кг, в эфиромасличном сырье 0,05 мг/кг.

Процент определения тербацила в мятым масле - 74,2%

Стандартное отклонение при $n = 9$ - 2,5%

Процент определения тербацила в эфиромасличном сырье:

вариант "а" - 85,2%

вариант "б" - 77,4%

Стандартное отклонение при $n = 9$

вариант "а" - 1,5%

вариант "б" - 2,4%

2.1.3. Избирательность метода

Прочие рекомендованные на мяте перечной пестициды: хлорофос, прометрин и трефлан определению не мешают.

2.2. Реактивы и растворы

Стандартный раствор тербацила в этилацетате - 1-10 мкг/мл, хранить на холоде не более 30 дней.

Ацетон - х.ч.

Н - гексан, х.ч.

Хлороформ, х.ч.

Этилацетат, х.ч.

1% водный раствор едкого натра

Кислота соляная конц. х.ч.

Сульфат натрий безводный, х.ч.

Газ -носитель, взят особой чистоты

Вата гигроскопическая,

Окись алюминия: прокалить окись алюминия (0,1-0,2 мл) при 130°C в течение 5 часов, очистить 5 мл 0,1 н соляной кислоты стеклянной колбик ёмкостью 1000 мл и добавить в колбу 100 г прокаленной окиси алюминия; истраховать 35-40 мин.

Киодата соляная О, I н
5% силикона SE-30, нанесенного на Хроматон - K - AW, силанизированного ДМС 5. (0,16-0,20 мм)
5% St ap, нанесенного на Хроматон - K - AW, силанизированного ДМС 5 (0,16-0,20 мм).

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Газовый хроматограф "Цвет-106" с детектором постоянной окорости рекомбинации.

Ротационный вакуумный испаритель - РВО - 64, ИР-ИМ или эквивалентный.

Вотряхиватель АВУ-1 или эквивалентный

Микрошипци МШ-10

Колонка хроматографическая: стеклянную колонку 300 x 20 мм промывают последовательно содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и высушивают. Нижний конец колонки закрывают тампоном из гигроокопической ваты, обезжиренной гексаном. Колонка заполняется приготовленной окисью алюминия при непрерывном постукивании по отече резиновой трубкой. Высота слоя окиси алюминия - 50 мм, над окисью алюминия помещают слой безводного сульфата натрия - 20 мм.

Используемая стандартная химическая посуда из стекла (колбы Бунзена и Эрленмейера, воронки - Бюchnera, химические и делительные, пипетки и др.), выпускаемая отечественной промышленностью.

2.4. Подготовка к определению

Органические растворители перед началом работы необходимо очистить и перегнать, сульфат натрия прокалить при температуре 300-400° и употреблять нагретым до 45°C (хранить при этой температуре в термокамере). Хроматографическая колонка и детектор кондиционируются в рабочих условиях в течение 1-2 часов.

2.5. Ход анализа

2.5.1. Отбор образцов.

Отбор проб на анализа производится в соответствии с "Правилами отбора проб на анализ пестицидов". Отбирают 50 г свежесобранный зеленой массы и 10 г вымоченного масла (мятного, лавандового, пальмового).

2.5.2. Проведение определения

2.5.2.1. Эфирные масла

Навеску эфирного масла растворяют в 50 мл и-гексана. Гексановый раствор переносят на делительную воронку ёмкостью 250 мл, прибавляют 50 мл 1% едкого натра и встряхивают две минуты, отделяют нижний слой. Операцию повторяют еще два раза. Щелочные экстракты объединяют, подкисляют 1,5-2 мл конц. соляной кислоты до pH = 3-4, переносят в делительную воронку ёмкостью 250 мл и экстрагируют тербацил этилацетатом - 3 x 30 мл, экстракты объединяют, пропускают через безводный сульфат натрия и упаривают до 5 мл на ротационном испарителе при температуре бани не выше 55°C. Остаток в колбе переносят на колонку с окисью алюминия, промытую этилацетатом. После того как остаток полностью впитывается в слой адсорбента, колбу снова смывают 5 мл этилацетата и переносят на колонку. Операцию повторяют 3-5 раз. Тербацил эмульгируют 60 мл этилацетата. Эмульсию упаривают на ротационном испарителе при температуре бани 55°C до суха. Колбу смывают 1 мл этилацетата и 2-5 мл вводят в испаритель хроматографа.

2.5.2.2. Эфиромасличные растения

Вариант "а". Навеску измельчают в гомогенизаторе со 150 мл хлороформа (6000-8000 об/мин), встряхивают в течение 30-40 мин и фильтруют под вакуумом. Стакан гомогенизатора промывают хлороформом и присоединяют сывь к основному фильтрату. Прибавляют в фильтрат 10 мл воды и упаривают хлороформ на ротационном испарителе. Остаток (около 5 мл) количественно - 50 мл ацетонитрила, переносят в делительную воронку, прибавляют 25 мл и-гексана и встряхивают 1 мин. Отбрасывают гексановую фазу, операцию продлевают еще два раза. Ацетонитрил количественно переносят в отгонную колбу ёмкостью 100 мл и упаривают досуха. Остаток растворяют в 50-60, I н едкого натра и количественно переносят в делительную воронку ёмкостью 250 мл, прибавляют 50 мл этилацетата и встряхивают 2 мин., органический слой отделяют и пропускают через воронку с нагретым до 45°C безводным сульфатом натрия. Операцию повторяют три раза. Экстракты объединяют и упаривают до 5 мл на ротационном испарителе. Остаток переносится на предварительно подготовленную колонку с окисью алюминия. Дальнейший ход анализа аналогичен вышеописанному для масел.

Вариант "б". Навеску свежего сырья крупно измельчают и гомогенизируют со 150 мл ацетона, встряхивают в течение 30–40 мин. и оставляют на ночь. Затем содержимое колбы фильтруют по вакууму, колбу промывают 30 мл ацетона и присоединяют смык к основному фильтрату, ацетоновый экстракт количественно переносят в отгонную колбу ёмкостью 250 мл и упаривают ацетон на ротационном испарителе. Остаток в колбе растворяют в 50 мл и-гексана, количественно переносят на делительную воронку ёмкостью 250 мл прибавляют 50 мл 1% едкого натра и встряхивают в течение двух минут, отделяют щелочной слой, операцию повторяют еще два раза. Щелочные экстракты объединяют, отфильтровывают. Фильтрат количественно переносят на делительную воронку ёмкостью 250 мл, подкисляют 1,5–2 мл конц. соляной кислоты до pH = 3–4, прибавляют 30 мл этилацетата и встряхивают в течение одной минуты. Отделяют органический слой, операцию повторяют три раза. Экстракты объединяют, пропускают через безводный сульфат натрия и переносят в отгонную колбу ёмкостью 250 мл, упаривают до 5 мл и переносят остаток на предварительно подготовленную колонку с окисью алюминия. Дальнейший ход анализа аналогичен вышеописанному для масел.

2.5.2.3. Условия хроматографического разделения

	: 5% SE-30	: 5% 3 ₇ ар
Размеры колонки	1000 x 3 мм	1000 x 3 мм
Материал колонки	стеклянная	стеклянная
Форма колонки	спиральная	спиральная
Расход газа-носителя, мл/мин		
через колонку	60	60
на поддув детектора	150	150
Температура: испарителя	230	230
термостата колонок	190	190
термостата детекто- ров	220	220
Хроматографируемый объем, мкл	2	2
Время удерживания, мин	4,1	12,5
Число теоретических тарелок	356	812
БЭТ	2,8	1,23
Линейный динамический диапазон, %	1 – 80	

2.6. Обработка результатов анализа

Количественный расчет препарата в анализируемой навеске проводят по следующей формуле:

$$X = \frac{H \cdot V_1}{K \cdot V_2 \cdot A}, \text{ где}$$

X - количество препарата в пробе, мг/кг

H - высота пика препарата в анализируемой пробе, мм

V₁ - объем анализируемой пробы, мл

V₂ - объем инъектируемой пробы, мкл

A - навеска, г

K - калибровочный коэффициент

Для расчета калибровочного коэффициента проводят хроматографирование ряда стандартных растворов. К рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{1}{n} \left[\frac{H_1}{CV_1} + \frac{H_2}{CV_2} + \dots + \frac{H_n}{CV_n} \right], \text{ где}$$

n - число введенных стандартных проб

H - высота пика стандартного раствора, мм

C - концентрация стандартного раствора, мкг/мл

V₁-п объем, вводимый в хроматограф, мкл

Содержание микролиствия гербицида в пробах вычисляют как среднее из трех параллельных определений.

2.7. Авторы

Методика разработана во ВНИИ эфиромасличных культур старшим научным сотрудником лаборатории гербицидов Берановым Ю.С. под руководством доктора биологических наук Клименко М.А. и кандидата сельскохозяйственных наук Хилик Л.А.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Хлорсодержание пестициды

1. Методические указания по определению нафрана 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

Фосфорсодержание пестициды

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 фенитрооксона 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, фениндроксона 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 базаграна 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, овоцах 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 тербацила 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(тиабендазола) 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 витамина А в воздухе методом тонкослойной хроматографии	276
3. Методические указания по определению полиэдров ви-руса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом	280

Дополнения

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