

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
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, 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.

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
санитарного врача СССР А.И.Занченко
"28" января 1980 г. № 21 27-80

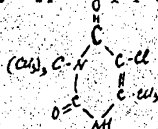
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

1. Характеристика анализируемого гербицида

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

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{11}H_{13}ClN_2O_2$ Мол. масса - 216,67

Физико-химические свойства: белый кристаллический порошок, без цвета и запаха, температура плавления 184°C , растворимое в воде - 7 мг/л при 25°C , хорошо растворим в диметилсульфоксиде, ацетонитриле, ксилоле, 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 енольной формы. LD_{50} - 5-7,5 г/кг живого веса.

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

2. Методика определения тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной 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% NaOH , дополнительной очистке 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 нг

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

Процент определения тербацила в мятном 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 трефлен 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

Кмолота соляная конц. х.ч.

Сульфат натрия безводный, х.ч.

Газ-носитель, азот особой чистоты

Вата гигроскопическая,

Оксид алюминия: прокалить оксид алюминия (0,1-0,2 мм) при 1300°C в течение 5 часов, счистить 5 мл 0,1 н соляной кислоты стенки колбы емкостью 1000 мл и добавить в колбу 100 г прокаленного оксида алюминия; встряхивать 30-40 мин.

Кислота соляная 0,1 н
5% силикона SE-30, нанесенного на Хроматон - К - АW, силианиро-
ванного ДМС S. (0,16-0,20 мм)
5% Star, нанесенного на Хроматон - К - АW, силианированного
ДМС S (0,16-0,20 мм).

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

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

Ротационный вакуумный испаритель - РVO - 64, ИР-1М или экви-
валентный

Вотряхиватель АВУ-1 или эквивалентный

Микрошприц МШ-10

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

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

2.4. Подготовка к определению

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

2.5. Ход анализа

2.5.1. Отбор образцов.

Отбор проб на анализ производится в соответствии с "Правилами
отбора проб на анализ пестицидов". Отбирают 50 г свежеобразованной ве-
ленистой массы и 10 г эфирного масла (мятного, лавандового, палачевого)

2.5.2. Проведение определения

2.5.2.1. Эфирные масла

Навеску эфирного масла растворяют в 50 мл н-гексана. Гексановый раствор переносят на делительную воронку емкостью 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 емкостью 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 элюируют 60 мл этилацетата. Элюат 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. Станок гомогенизатора промывают хлороформом и присоединяют смыв 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 н-гексана и встряхивают 1 мин. Отбрасывают гексановую фазу, операцию продолжают еще два раза. Ацетонитрил количественно переносят в отгонную колбу емкостью 100 мл и упаривают до суха. Остаток растворяют в 50±0,1 н едкого натра и количественно переносят в делительную воронку емкостью 250 мл, прибавляют 50 мл этилацетата и встряхивают 2 мин., органический слой отделяют и пропускают через воронку с нагревом до 45°C безводным сульфатом натрия. Операцию повторяют три раза. Экстракты объединяют и упаривают до 5 мл на ротационном испарителе. Остаток переносят 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 смыв к основному фильтрату, ацетоновый экстракт количественно переносят в отгонную колбу емкостью 250 мл и упаривают ацетон на ротационном испарителе. Остаток в колбе растворяют в 50 мл n-гексана, количественно переносят на делительную воронку емкостью 250 мл прибавляют 50 мл 1% раствора натрия и встряхивают в течение двух минут, отделяют щелочной слой, операцию повторяют еще два раза. Щелочные экстракты объединяют, отфильтровывают. Фильтрат количественно переносят на делительную воронку емкостью 250 мл, подкисляют 1,5-2 мл конд. 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 емкостью 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% Star
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 детектора	220	220
Хроматографируемый объем, мкл	2	2
Время удерживания, мин	4,1	12,5
Число теоретических тарелок	356	812
В.З.Т.Т.	2,6	1,23
Линейный динамический диапазон, мкг	1 - 60	

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 инъецируемой пробы, мкл
A - навеска, г
K - калибровочный коэффициент

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

$$K = \frac{1}{n} \left[\frac{H_1}{C V_1} + \frac{H_2}{C V_2} + \dots + \frac{H_n}{C V_n} \right], \text{ где}$$

- n - число введенных стандартных проб
H - высота пика стандартного раствора, мм
C - концентрации стандартного раствора, мкг/мл
V_n - объем, вводимый в хроматограф, мкл

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

2.7. Авторы

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

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Отр.

Хлорсодержащие пестициды

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

Фосфорсодержащие 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 дуробана 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 динитрооксона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-энзимным и газохроматографическим методом	84

	Стр.
6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "П" в рисе и воде газожидкостной хроматографией	93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фенитрооксона и п-нитрокрезола 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 малорана 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 тендкса в воде и почве	136
5. Методические указания по определению ФДН (N',N'-диметил-N-(3-хлорфенил)-гуанидина) в огурцах и воде методом тонкослойной хроматографии	139
6. Методические указания по определению дитена М-45 в продуктах питания растительного происхождения и воде	149

II. Гетероциклические соединения

7. Методические указания по определению базаграна в воде, почве, зерне и растительном материале	152
---	-----

	Стр.
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-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях	166
10. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом	174
11. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента	181
12. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симезина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезорантала, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией	188
13. Методические указания по определению кетофтора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое	198
14. Методические указания по определению ронстар (оксидизона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии	205
15. Методические указания по определению тагигарена в воде методом тонкослойной хроматографии	209
16. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии	214
17. Методические указания по определению трифторина в воде	220
18. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией	227
19. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией	234

Прочие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств хлората магния полярографическим методом ... 243
2. Методические указания по определению нортрона 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 вируса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом 280

Дополнения

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