

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.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

Л.И.Звиченко

* 28 * Января....1980г.

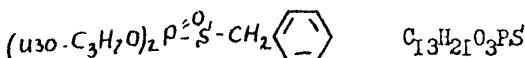
№ 2143-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ РИЦИДА "П" В РИСЕ И ВОДЕ ГАЗОЛИДКОСТИНОЙ
ХРОМАТОГРАФИЕЙ

I. Краткая характеристика препарата:

Рицид "П" - фунгицид, рекомендуемый для борьбы с пирокулярией риса. Действующее начало препарата 0,0-диметилопропил-
-S-бензилтиофосфат. Синоним - кетацин П.

Структурная формула:



Мол. масса 576,0

В чистом виде прозрачная жидкость с Т.кип. 110°C при
0,05 мм рт.ст. Растворимость в воде при 20°C 50 г/л. Хорошо
растворим в спиртах, бензоле,acetone, четыреххлористом угле-
роде, петролейном эфире, этилацетате.

LD₅₀ для крыс 620 мг/кг. ДОК рицида "П" в рисе и ДОК в
воде еще не установлены.

3. Методика определения рицида "П" в рисе газоэлюидной
хроматографией.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении пицида II из измельченного риса этилацетатом, а из воды гексаном и определением газо-жидкостной хроматографией с термоионным детектором (ТИД).

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон измеряемых концентраций

в рисе 0,025 - 0,5 мг/кг

в воде 0,0005- 0,002 мг/л

Предел обнаружения 0,5 нг в 2 мкл.

Предел обнаружения

в рисе 0,025 мг/кг

в воде 0,0005 мг/л

Среднее значение определения стандартных количеств пестицидов с при $n=15$.

рис 74,8%

вода 94,6%

Стандартное отклонение S'

рис $\pm 3,3\%$

вода $\pm 4,8\%$

Относительное стандартное отклонение S_2'

рис $\pm 4,4\%$

вода $\pm 5,1$

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

рис $74,8 \pm 4,1\%$

вода $94,6 \pm 6,0\%$

Размах варьирования R

рис 70-80%

вода 84-100%

2.1.3. Избирательность метода.

Метод селективен. Другие пестициды, применяемые на рисовых плантациях, в том числе ялан, пропанид, изофос-З, рицид, метафос, хлорорганические пестициды определению не мешают. При определении рицида "П" в воде природных водоемов также не мешают диазинон, пиримифос-метил, трихлорметафос-З, тролен, бромофос, карбофос, сумитон, гардон, фталофос, фозалон, рогор, антио, цианокс, гетерофос, этафос и ряд других фосфорорганических пестицидов, не мешают также триазиновые гербициды, в том числе пропазин, атразин, прометрин, симазин, семерон, мезхранил, метазин, метопротрин.

2.2. Реактивы и материалы.

Гексан ТУ 6-09-3375-73, х.ч., свежеперегнанный.

Этилацетат, МРТУ 6-09-6515-70, х.ч.

Ацетон, ГОСТ 2603-71, х.ч.

Водная фаза полидигиленгликоль сульфат (ПДЭГС), ТУ 6-П-15-68.

Хлороформ - ГОСТ 20015-74.

Хромаген-*N*-Aw-HmDS (0,200-0,160 мк)

Хроматон *N* супер (0,20-0,160 мм) с 3% SE-30 готовый товарный носитель фирмы "Хемапол" ЧССР.

Газообразный азот особой чистоты.

Водород из баллона или получаемый из генератора водорода.

Воздух из баллона или нагнетаемый компрессором.

Хлористый натр.

Сульфат натрия ГОСТ 41-66-76, х.ч., безводный.

Стандартный раствор рицида "П" в ацетоне с содержанием 100 мкг/мл (раствор А). Для приготовления раствора А в мерную кол-

буемкостью 100 мл помещают навеску рицида "П" (10 мг) взятую на аналитических весах точностью $\pm 0,0002\text{г}$. Навеску растворяют в 10 мл ацетона и доводят до метки тем же растворителем. Из раствора А пипеткой отбирают 1 мл раствора (100 мкг) и переносят в мерную колбу ёмкостью 100 мл, доводят до метки ацетоном. Раствор Б содержит рицида "П" 1 мкг/мл. Растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 1 года.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда.

Хроматограф Цвет-106 или аналогичный прибор с термоионным детектором (ТИД).

Хроматографические колонки длиной 150 см и 200 см внутренним диаметром 3,5 мм.

Кофейная мельница

Ротационный вакуумный испаритель

Механический встряхиватель

Колбы плоскодонные ГОСТ 10394-72 на 1 л

Колбы мерные ГОСТ 1770-74 на 100 мл

Пипетки ГОСТ 1770-74 на 10 мл и 1 мл

Воронки делительные ГОСТ 10054-75 на 500 мл

Колбы круглодонные ГОСТ 10394-72 на 50, 300, 500 мл

Пробирки с притертymi пробками ГОСТ 1770-74 на 10 мл

Микроприцы на 10 мкл

Линейка

Секундомер

Сушильный шкаф

Фарфоровая чашка

Эхолокатор

2.4. Подготовка к определению

Приготовление носителя с 2% ПДЭГС. В круглодонную колбу ёмкостью 300 мл берут навеску ПДЭГС 2 г, взвешенную с точностью $\pm 0,02$ г, растворяют в 200 мл хлороформа. В полученный раствор при непрерывном плавном помешивании постепенно высыпают 44,5 г хроматона *N*-AW - *HMTAŚ* (0,20–0,16 мм). Растворы по объему должно быть не менее, чем в два раза больше насыпного объема сорбента. С помощью ротационного вакуумного испарителя, при слабом нагревании водяной бани удаляют растворитель. После того, как носитель при вращении колбы начнет легко осипаться со стенок колбы, его переносят в фарфоровую чашку и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 60–70 $^{\circ}$ С в течение 1 часа. После охлаждения в экскаторе носитель пересыпают в темную склянку с плотно закрываемой пробкой.

Приготовление колонок. Для заполнения колонки носителем выходной ее конец закрывают термостойкой ватой, подсоединяют к слабому вакууму и, при осторожном постукивании резиновым вакуумным шлангом, затягивают постепенно подготовленную выше-указанным способом или готовую, товарную насадку. После равномерного уплотнения насадки, колонку отсоединяют от вакуума, входной конец закрывают термостойкой ватой и подсоединяют колонку к испарителю хроматографа. Колонку кондиционируют при скорости взета 75 мл/мин сначала в режиме программирования температуры от 50 до 210 $^{\circ}$ С, а затем при 210 $^{\circ}$ С в течение 10 часов (без подсоединения к детектору). После завершения кондиционирования, колонку подсоединяют к детектору и общую подготовку прибора проводят согласно инструкции

2.4.1 Подготовка проб к анализу.

Рис измельчается с помощью кофейной мельницы до размера частиц равных размеру частиц манной крупы. Для анализа берут 50г измельченного риса.

2.5 Проведение определения.

Рис. Навеску риса 50г помещают в круглодонную колбу ёмкостью 500 мл, добавляют 150 мл этилацетата и экстрагируют рицид "П" с помощью механического встряхивания колбы в течение 30 мин. Экстракт фильтруют в коническую колбу на 1 л. Рицид "П" из риса экстрагируют еще трижды этилацетатом порциями по 100 мл. Объединенный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия (~ 40г) в течение 10 мин. Небольшими порциями декантируют раствор в круглодонную колбу, ёмкостью 50 мл и отгоняют растворитель с помощью ротационного вакуумного испарителя. Промывают сульфат натрия небольшими порциями этилацетата. Последнюю порцию растворителя отгоняют полностью. К сухому остатку пипеткой добавляют 5 мл эфтерона. Колбу закрывают притертой пробкой, тщательно обмывают стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора.

Вода. Пробу воды 1 л переносят в делительную воронку, ёмкостью 1,5 л, добавляют 20-30 г хлористого натра и рицид "П" экстрагируют гексаном, порциями по 100 мл четыре раза. Объединенный гексановый экстракт сушат над безводным сульфатом натрия. Небольшими порциями декантируют раствор в круглодонную колбу ёмкостью 50 мл. Растворитель отгоняют с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 1-2 мл. Безводный сульфат натрия

промывают небольшими порциями гексана. По последнюю порцию гексана отгоняют до объема 1-2 мл и переносят остаток количественно с помощью эфира в грушевидную колбу ёмкостью 10-15 мл. Растворитель из грушевидной колбы отгоняют досуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 мл эфира, колбу закрывают прилипированной пробкой, тщательно обмывают стеки колбы растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора.

Условия хроматографирования

Хроматограф Цвет I06 с ТИД.

Скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин.

Рабочая шкала электрометра $2 \cdot 10^{-10} A$.

Стеклянная колонка длиной 150 см, внутренним диаметром 3,5 мм, заполнена хроматоном *N-AW-HMDS* (0,20-0,160 мм) с 2% ПДЭГС.

Температура колонки 180⁰, испарителя 200⁰C.

Скорость азота 75 мл/мин, водорода 18 мл/мин, воздуха 180 мл/мин.

Время удерживания рицида II в этих условиях 2 мин 27 с.

Пестициды, применяемые на рисовых плантациях определение не мешают. В этих условиях времена удерживания

ядана 0 мин.30 с.

рицида 3 мин.42с.

изофоса-3 9 мин.25с.

метафоса 19мин 30с.

пропанида 19 мин.30с.

Относительное время удерживания (по метафосу) 0,22.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,5-10 мг.

В хроматограф вводят 2 мкл раствора.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартами, по высоте пиков. Серию стандартных растворов рицида "Н" готовят следующим образом. В пробирки с пришлифованными пробками емкостью 10 мл пипеткой добавляют 2,5 и 5 мл. раствора Б, доводят растворы до 10 мл ацетоном. Пробирки закрывают пробкой и перемешивают. Растворы содержат 0,25 и 0,5 мкг/мл. Готовят ежедневно. В хроматограф вводят одинаковый объем рабочей пробы и стандарта (2 мкл).

Если при введении в хроматограф получаются слишком большие пики или происходит "зашкаливание", готовят менее концентрированные растворы, добавляя в конечный объем пипеткой замеренное количество дополнительного ацетона.

Альтернативные условия хроматографирования:

Колонка длиной 2 м, внутренним диаметром 3,5 мм заполнена хроматоном N-супер (0,16-0,20 мм) с 3% SE-30.

Температура колонки 170⁰С, испарителя 190⁰С.

Скорость азота 60 мл/мин , водорода 18 мл/мин , воздуха 190 мл/мин.

Времена удерживания в этих условиях:

ялана 1 мин 45с.

рицида 5 мин. 7с.

рицида "Н" 5 мин.44 с.

метафоса 6 мин.36с.

изофоса-3 16 мин.35с.

2.6 Обработка результатов анализа.

Содержание рицида "П" в анализируемой пробе в мг/кг или мг/л вычисляют по формуле:

$$C = \frac{H_{ph} \cdot C_{ст} \cdot V}{H_{ст} \cdot V_a \cdot A} \text{ мг/кг (мг/л), где}$$

Н_{рн} - высота пика анализируемой пробы в мм

Н_{ст} - высота пика стандарта в мм

С_{ст} - содержание рицида "П" в стандарте , введенного в хроматограф в нг

V - объем рабочего раствора в мл, из которого отбирали аликвоту

V_a - объем аликвоты, вводимой в хроматограф в мкл (2 мкл)

A - навеска анализируемого риса в г или объем воды в мл

3. Требования безопасности.

При работе соблюдать правила безопасности, принятые для работы с легковоспламеняющимися жидкостями.

4. Литература

И.Ф.Р.Мельцер, К.Ф.Новикова, Т.В.Алдошина. "Определение изофосса-2, изофосса-3, рицида и яланы в рисе и воде газожидкостной хроматографией с термомолекулярным детектором" в книге "Методы определения микроколичеств пестицидов", М., "Колос", 1977г., стр.219-222.

5. Авторы.

Настоящая методика разработана авторским коллективом ВНИИ химических средств защиты растений, г.Москва Ф.Р.Мельцер, К.Ф.Новиковой, Т.В.Алдошиной.

6. Дополнение.

Настоящие Методические указания рекомендуются в качестве дополнения к "Методу определения остаточных количеств изофосса-2 и изофосса-3, рицида и яланы в рисе и воде газожидкостной хроматографией с ТИД", утвержденному Минздравом СССР № III2-73 от 31.08.73г., опубликованному в МУ часть VI, том II, стр.466-470.

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, фениндрооксона 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