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

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

## по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде

т. 16, р. II

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

Москва — 1987 г.

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР

А.И.Заиченко

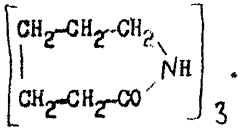
" 27 " апреля 1984 г.

№ 2994-84

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

## I. Краткая характеристика препарата

Церкоцид – новый отечественный фунгицид, хорошо зарекомендовавший себя для борьбы с грибковыми заболеваниями картофеля, огурцов, томатов и других сельскохозяйственных культур. Действующее начало препарата – трикапролактам медь (П) сульфат дигидрат.



$\cdot CuSO_4 \cdot 2H_2O$ $_3$

$C_{18}H_{37}N_3O_9CuS$
Мол. масса 534,5

В чистом виде – кристаллы зеленовато-голубого цвета с Т.пл.82-84°С. Хорошо растворим в воде, этиловом спирте, хуже в ацетоне, нерастворим в гексане, бензоле.

$ЛД_{50}$ 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.I. Основные положения

#### 2.I.I. Принцип метода

Метод основан на извлечении церкоцида из овощей 0,1н раствором серной кислоты, а из подкисленной воды – хлороформом, перераспределении образовавшегося капролактама в хлороформ, очистке овощного и водного экстракта на колонке с окисью алюминия, а картофельного экстракта –

осаждением примесей раствором фосфорно-молибденовой кислоты с последующим определением тонкослойной хроматографией.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон измеряемых концентраций I0–40 мкг.

Предел обнаружения I0 мкг.

Предел обнаружения 0,4 мг/кг в овощах и 0,0I мг/л в воде.

Среднее значение определения стандартных количеств церкоцида C при $n$=I5 в овощах 84,4%, в воде 96,0%.

Стандартное отклонение $S$ при $n$=I5 в овощах ±5,0%, в воде ±5,I%.

Доверительный интервал среднего при $p$= 0,95 и $n$=5 в овощах 84,4±6,2%, в воде 96,0±6,3%?

Размах варьирования R в овощах 80–90%, в воде 85–I00%.

2.I.3. Избирательность метода

Кроме картоцида (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.

Хлороформ, хч, ГОСТ 20015-74.

Бензол, хч, ГОСТ 5955-75.

HCI, хч, ГОСТ 3II8-77, концентрированная, 0,Iн, 2н.

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

Гидроксиламин солянокислый, чда, ГОСТ 5456-79.

Едкий натр, хч, ГОСТ 4328-77, Iн.

Хлорид железа, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, чда, ГОСТ 4I47-74.

Сульфат натрия, хч, безводный, ГОСТ 4I66-76.

Проявляющие реагенты. Реактив I. Растворяют 2г гидроксиламина солянокислого в I00 мл воды. Перед обработкой хроматограмм смешивают 20 мл полученного раствора с 5 мл Iн едкого натра. Реактив 2. К 85 мл воды добавляют I5 мл 2н HCI и растворяют I0 г хлорида железа.

Окись алюминия, $Al_2O_3$, II степени активности по Брокману, нейтральная, ВНР, „Реахим" или аналогичная.

Пластины силуфол $УФ_{254}$.

Стандартные растворы церкоцида в этиловом спирте с содержанием I00 мкг/мл (раствор А) и I0 мкг/мл (раствор Б). Растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение трех месяцев.

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Ротационный вакуумный испаритель, ТУ 25-11-917-76
Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-1081-75
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.
Делительные воронки, ГОСТ 10054-75, на 25, 250 и 1500 мл.
Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, на 100 мл.
Пульверизаторы стеклянные, ГОСТ 10391-74
Пипетки 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 смесью подвижных растворителей хлороформ:метиловый спирт (50:4) бензол:этиловый спирт (30:4) для насыщения камеры подвижным растворителем.

Хроматографическую колонку заполняют 2г окиси алюминия и 15 мл хлороформа. Избыток хлороформа сливают с подсоединением слабого вакуума, оставляя слой растворителя на уровне 1-2 мм над поверхностью сорбента.

2.5. Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными Минздравом СССР 21 августа 1979г., № 2051-79.

Для анализа картофеля и огурцов подготавливают три параллельные навески массой 25г предварительно измельченные на кубики с размером граней около 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 экстрагируют церкацид 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 растворителя. К объединенному экстракту добавляют 10 мл 40%-ного раствора фосфорно-молибденовой кислоты. Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 20–30 мин, после чего отфильтровывают полученный белый осадок через бумажный фильтр, собирая фильтрат в делительной воронке емкостью 250 мл. Препарат из солянокислого раствора извлекают экстракцией хлороформом три раза, порциями по 50 мл. Объединенный хлороформный 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 0,1н HCl и экстрагируют церкоцид с помощью механического встряхивания колбы в течение 30 мин. Экстракт пропускают через бумажный фильтр в делительную воронку емкостью 250 мл. Экстракцию церкоцида повторяют еще два раза тем же количеством соляной кислоты. Из объединенного экстракта выделившийся капролактам экстрагируют хлороформом, порциями по 30 мл три раза. Объединенный хлороформный 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 на хроматографическую колонку при открытом кране. Кран колонки открывают, дают возможность экстракту впитаться в сорбент, колбочку несколько раз промывают хлороформом и полученный раствор каждый раз переносят на хроматографическую колонку. Капролактам элюируют с колонки с подсоединением слабого вакуума со скоростью 2кап/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, полученную массу тщательно перемешивают, приливают 50 мл 0,1н HCl и далее определение проводят по схеме, описанной для огурцов.

Вода. Один литр воды помещают в делительную воронку емкостью 1,5–2 л, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и проводят экстракцию хлороформом четыре раза, порциями по 50 мл. Объединенный хлороформный 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.

Остаток, полученный после очистки экстракта, с помощью стеклянного капилляра количественно переносят на хроматографическую пластинку. Параллельно на пластинку наносят серию стандартных растворов церкоцида с содержанием 10, 15, 20...40 мкг, которые готовят следующим образом. В серию 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 церкоцида 10 мкг/мл. Выделившийся капролактам экстрагируют хлороформом три раза, порциями по 10 мл. Хлороформные экстракты сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют в грушевидные колбочки емкостью 25 мл и с помощью ротационного вакуумного испарителя концентрируют раствор до объема 0,1-0,2 мл. Хроматограмму развивают в системе хлороформ:метиловый спирт (50:4) или бензол:этиловый спирт (30:4). После развития хроматограммы пластинку сушат на воздухе, а затем обрабатывают из пульверизатора раствором гидроксиламина (реактив 1). Влажную хроматограмму выдерживают в сушильном шкафу при температуре 120°С в течение 15-20 мин, а затем обрабатывают 10%-ным раствором $FeCl_3$ (реактивом 2). Капролактам проявляется на пластинках 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 церкоцида проводят путем сравнения площади и интенсивности окраски пятен рабочей пробы и серии стандартов. При большом содержании церкоцида на пластинку наносят аликвотную часть раствора.

Содержание церкоцида 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 церкоцида, найденное в хроматографируемой пробе, мкг;

$V$ – общий объем раствора, из которого при необходимости отбирают аликвоту, мл;

$V_a$ – аликвота, нанесенная на пластинку, мл (при нанесении всей пробы $V = V_a$);

P – навеска овощей в г или объем пробы воды в мл.

3. Требования безопасности

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

4. Разработчики

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

gost.e-ecolog.ru