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

gost.e-ecolog.ru

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.Заиченко
"28"января 1980 г. № 2127-80

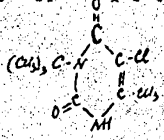
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

I. Характеристика анализируемого гербицида

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

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_9H_{13}O_2N_2$ Мол. масса - 216,67

Физико-химические свойства: белый кристаллический порошок, без цвета и запаха, температура плавления 184°С, растворимость в воде - 7 мг/л при 25°С, хорошо растворим в диметилсульфоксиде, ацетонитриле, ксилоле, циклогексаноне, хлороформе, этилацетате. Малолетуч: давление насыщенного пара при 29,5°С - 4,8 х 10^{-7} мм рт.ст. Способен к таутомерии, со щелочами образует соли, производные енольной формы. $ЛД_{50}$ - 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 газо-жидкостной хроматографии

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода

Методика основана на извлечении тербацила из гексанового раствора эфирного масла I% 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 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, азот особой чистоты

Вата гигроскопическая,

Окись алюминия: прокалить окись алюминия (0,1-0,2 мм) при 130°С в течение 5 часов, смочить 5 мл 0,1 н соляной кислоты стенки колбы емкостью 1000 мл и добавить в колбу 100 г прокаленной окиси алюминия; встряхивать 30-40 мин.

Кислота соляная 0,I н
5% силикона SE-30, нанесенного на Хроматон - N - AW, силанизированного ДМСS. (0,I6-0,20 мм)
5% Stap, нанесенного на Хроматон - N - AW, силанизированного ДМСS (0,I6-0,20 мм).

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Газовый хроматограф "Цвет-I06" с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Ротационный вакуумный испаритель - РVО - 64, ИР-IМ или эквивалентный
Встряхиватель АВУ-I или эквивалентный
Микрошприц МШ-IО

Колонка хроматографическая: стеклянную колонку 300 х 20 мм промывают последовательно содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и высушивают. Нижний конец колонки закрывают тампоном из гигроскопической 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 - Бюхнера, 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°С (хранить при этой температуре в термошкафу). Хроматографическая колонка и детектор кондиционируются в рабочих условиях в течение I-2 часов.

2.5. Ход анализа

2.5.I. Отбор образцов.

Отбор проб на анализ производится в соответствии с "Правилами отбора проб на анализ пестицидов". Отбирают 50 г свежесобранной зеленой массы и I0 г эфирного масла (мятного, лавандового, пальмового)

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 х 30 мл, экстракты объединяют, пропускают через безводный сульфат натрия и упаривают до 5 мл на ротационном испарителе при температуре бани не выше 55°С. 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°С досуха. Колбу смывают 1 мл этилацетата и 2-5 мкл 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 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 проделывают еще два раза. Ацетонитрил количественно переносят в отгонную колбу емкостью 100 мл и упаривают досуха. 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 нагретым до 45°С 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 вакуумом, 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 н-гексана, количественно переносят на делительную воронку емкостью 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 емкостью 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 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% Sr ap
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 детекторов	220	220
Хроматографируемый объем, мкл	2	2
Время удерживания, мин	4,1	12,5
Число теоретических тарелок	356	812
Б З Т Т	2,8	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
V_1 – объем анализируемой пробы, мл
V_2 – объем инъектируемой пробы, мкл
A – навеска, г
K – калибровочный коэффициент

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

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

n – число введенных стандартных проб
H – высота пика стандартного раствора, мм
C – концентрации стандартного раствора, мкг/мл
V_{1-n} объем, вводимый в хроматограф, мкл

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

2.7. А в т о р ы

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 Хилик Л.А.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

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 дурсбана 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

Стр.

6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "П" в рисе и воде газожидкостной хроматографией 93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фенитроксона 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

I. 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 тендекса 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 дитана 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 байлетона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов I59
9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях I66
I0. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом I74
II. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента I8I
I2. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симазина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезоранила, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией I88
I3. Методические указания по определению котофора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое I98
I4. Методические указания по определению ронстара (оксидиазона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии 205
I5. Методические указания по определению тачигарена в воде методом тонкослойной хроматографии 209
I6. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии 2I4
I7. Методические указания по определению трифорина в воде 220
I8. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией 227
I9. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией 234

Прочие пестициды

I. 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

I. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом 268
2. Методические указания по определению витамицина 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

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

gost.e-ecolog.ru