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 ветеринарного врача СССР

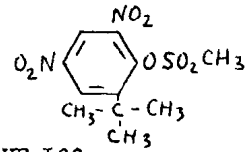
А.И.Заиченко

28 января 1980г. № 2131-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ НЕ-166 В ОГУРЦАХ ХРОМАТОГРАФИЕЙ В ТОНКОМ СЛОЕ И ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

I. Краткая характеристика препарата.

НЕ-166 рекомендуемый японской фирмой Nissho-Iwai Co. препарат в качестве гербицида для борьбы с сорняками при тепличном выращивании огурцов. Действующее начало препарата 2,4-динитро-6-терт-бутилфенилметил сульфонат



$C_{11}H_{14}O_7N_2S$

Мол.масса 318.1

НЕ-166 в чистом виде кристаллы со слабым ароматическим запахом, бесцветные. Т.пл.232,5 -133,5°С. Раствор НЕ-166 в гексане имеет максимум светопоглощения при 230 нм. Е-450. Растворимость НЕ-166 при комнатной температуре в 100 мл растворителя следующая: в диметилформамиде - 100г, диоксане - 57г, ацетоне -37г, бензоле - 16г, ксилоле -6г, этиловом эфире - 1,4г, метаноле - 0,7 г, н-бутиловом спирте - 0,15г, изооктане - 0,02г, н-гексане 0,02 г, воде - 0,008г. НЕ-166 стабилен на свету, чувствителен к влаге, основаниям, кислотам. Гидролитически разлагается до 2,4-динитро-6-терт-бутилфенола и метилсульфоновой кислоты.

ПДК НЕ-166 в продуктах питания не установлена.

2. Методики определения НЕ-166 в огурцах

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении НЕ-166 из огурцов ацетоном, перераспределении его из ацетоно-водной среды в хлороформ, доочистке экстракта микросублимацией в вакууме с последующим определением методом ТСХ или фотометрическим методом в виде продукта щелочного гидролиза (2,4-динитро-6-терт-бутилфенолята натрия) при λ 430 нм.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон измеряемых концентраций тонкослойной хроматографией 0,04-0,4 мг/кг фотометрическим методом 0,2-3,2 мг/кг.

Предел обнаружения	
тонкослойной хроматографией	I мкг
фотометрическим методом	5 мкг
Предел обнаружения	
тонкослойной хроматографией	0,04 мг/кг
фотометрическим методом	0,2 мг/кг

Среднее значение определения стандартных количеств пестицидов $\bar{o}$ при n=I5 тонкослойной хроматографией 80,0%

фотометрическим методом 9I,8%

при содержании НЕ-166 0,4 мг/кг и выше и 43,0% при содержании 0,2 мг/кг.

Стандартное отклонение тонкослойной хроматографией $\pm$ 13,C %

фотометрическим методом $\pm$ 12,5 %

Относительное стандартное отклонение S_r

тонкослойной хроматографии $\pm$ 17,0 %

фотометрическим методом $\pm$ 8,0 %

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

тонкослойной хроматографией $80,0 \pm 17,5$ %

фотометрическим методом $91,8 \pm 16,1$ %

Размах варьирования тонкослойной хроматографией 70-90%

фотометрическим методом 71,5-112,0%

2.1.3. Избирательность метода.

Прочие пестициды, рекомендуемые для обработки огурцов в тепличных условиях, в том числе карбофос, трихлорметафос-3, кельтан, тедион, немагон, купрозан, цинеб, беномил, ФДН, топсин-М определению обоими методами не мешают. Акрекс и диносеб при определении ТСХ не мешают, а фотометрическим методом могут определяться в сумме.

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, ГОСТ 2603-71 чда

Гексан МРТУ 6-09-2937-66 чда

Хлороформ ГОСТ 20015-74 свежеперегнанный над P_2O_5

Изооктан ТУ 6-09-921-71 для хроматографии

Na_2SO_4, х.ч., безводный ГОСТ 41-66-76

NaOH, 6%-ный раствор в C_2H_5OH, 5%-ный водный раствор по ГОСТ 4328-66

Стандартные растворы НЕ-166 - ацетоне с содержанием 100 мкг/мл (раствор А) и 10 мкг/мл (раствор Б)

Для приготовления стандартного раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл взвешивают 10 мг НЕ-166 с точностью $\pm 0,0002$г. Содержимое колбы растворяют в 20 мл ацетона, а затем доводят до метки тем же растворителем.

Для приготовления раствора Б из раствора А пипеткой отбирают 10 мл, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до

метки ацетоном.

Растворы А и Б при хранении в холодильнике стабильны в течение 2-х месяцев.

2.3. Приборы и посуда

Спектрофотометр

Аппарат для встряхивания

Ротационный вакуумный испаритель

Хроматографическая камера

Пластинки "силуфол" без УФ добавки

Колбы плоскодонные на 500 мл ГОСТ 10394-72

Делительные воронки на 1 л ГОСТ 10054-75

Микросублиматор

Пульверизатор

Мерные цилиндры на 100 мл ГОСТ 1770-74

Пробирки конические с пробками на шлифах на 10-15 мл

Пипетки ГОСТ 1770-74

Стеклянные капилляры

2.4. Ход анализа

Измельченную навеску огурцов (25г) помещают в плоскодонную колбу на 500 мл, заливают 50 мл ацетона и с помощью механического встряхивателя проводят экстракцию НЕ-166 в течение 30 мин. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку емкостью 1 л. Экстракцию ацетоном повторяют еще два раза тем же количеством растворителя. К объединенному ацетоновому экстракту добавляют 300 мл дистиллированной воды и экстрагируют НЕ-166 хлороформом, порциями по 100 мл три раза. Объединенный хлоро-

формный экстракт сушат в течение 10-15 мин над безводным сульфатом натрия, после чего порциями переносят через бумажный фильтр в круглодонную колбу на 100 мл и с помощью ротационного вакуумного испарителя отгоняют растворитель. Последнюю порцию отгоняют до объема 2-3 мл. Остаток количественно с помощью ацетона переносят в патрон сублиматора и после удаления растворителя на горячей водяной бане проводят сублимацию НЕ-166 в течение 30 мин при температуре 100°С и давлении 0,3 мм рт.ст. После окончания сублимации смывают НЕ-166 с пальца сублиматора 8-10 мл ацетона в коническую пробирку емкостью 10-15 мл. Далее определение проводят либо методом ТСХ, либо фотометрическим методом.

2.4.1. Метод ТСХ.

Содержимое пробирки с помощью стеклянного капилляра, запаянного в верхней части, упаривают на горячей водяной бане до объема 0,2-0,3 мл. Остаток количественно, с помощью того же капилляра, но с отломанным запаянным концом, наносят на пластинки "силуфол". Параллельно на пластинку с помощью стеклянных капилляров наносят серию стандартных растворов НЕ-166 с содержанием 1,2,3.... 1 мл. (Растворы наносят из конических пробирок, куда предварительно вносят, а затем упаривают до такого же объема 0,1; 0,2; 0,3; .... 1,0 мл стандартного раствора Б). Хроматограмму развивают либо в системе гексан:ацетон (3:1), либо изооктан:ацетон (3:2). После развития хроматограмму сушат, а затем обрабатывают из пульверизатора 6%-ным спиртовым раствором NaOH. НЕ-166 проявляется в виде желтых пятен на белом фоне с R_f в первой системе 0,40±0,03 и 0,50±0,03 - во второй. Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом

по площади и интенсивности пятна. Содержание НЕ-166 в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$C_{НЕ-166} = \frac{c}{A} \text{ мг/кг, где}$$

с - количество НЕ-166, найденное в анализируемой пробе по хроматограмме в мкг

А - навеска огурцов в мг (25 мг)

2.4.2. Фотометрический метод

Содержимое пробирки упаривают до объема 3 мл, к остатку пипеткой добавляют 3 мл 5%-ного водного раствора NaOH, пробирку плотно закрывают пробкой и ее содержимое тщательно перемешивают. Вынимают пробку, через 10-15 мин после разделения слоев, верхний, окрашенный в желтый цвет слой, осторожно переносят пипеткой с широким носиком в 1 сантиметровую кювету и фотометрируют раствор, используя в качестве раствора сравнения холостую пробу на все реактивы и растворы, подвергнутые тем же операциям, что и рабочая проба.

Содержание НЕ-166 в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$C_{НЕ-166} = \frac{c}{A} \text{ мг/кг, где}$$

с - /количество НЕ-166 найденное в исследуемой пробе по градуировочному графику

А - навеска огурцов в мг (25 мг)

2.4.2.1. Построение градуировочного графика.

Для построения градуировочного графика отбирают в пробирки из стандартного раствора А пипеткой 0,00; 0,05; 0,1; 0,2;.... ... 0,8 мл, растворы упаривают досуха. К сухому остатку пипеткой

добавляют 3 мл ацетона и 3 мл 5%-ного водного раствора NaOH. Далее поступают так же, как описано для рабочей пробы. Линейность сохраняется в пределах 5-80 мкг.

3. Требования безопасности

Необходимо соблюдать правила безопасности, принятые для работы с легковоспламеняющимися жидкостями и ядовитыми веществами.

4. Авторы.

Настоящая методика включает разработки авторского коллектива ВНИИ химических средств защиты растений г.Москва Новиковой К.Ф., Эйнисман Л.И., Алдошиной Т.В.

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