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.....1980г.

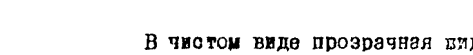
№ 2143-80

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

I. Краткая характеристика препарата

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

Структурная формула:



$C_{13}H_{21}O_3PS$

Мол.масса 576,0

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

$ЛД_{50}$ для крыс 620 мг/кг. ДОК рицида "П" в рисе и ПДК в воде еще не установлены.

2. Методика определения рицида "П" в рисе газожидкостной хроматографией.

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на извлечении рицида П из измельченного риса этилацетатом, а из воды гексаном и определением газожидкостной хроматографией с термоионным детектором (ТИД).

2.I.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=I5.

рис 74,8%

вода 94,6%

Стандартное отклонение S'

рис ± 3,3%

вода ±4,8%

Относительное стандартное отклонение S'_2

рис ±4,4 %

вода ±5,1

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

рис 74,8±4,I%

вода 94,6±6,0%

Размах варьирования R

рис 70-80%

вода 84-I00%

2.I.3. Избирательность метода.

Метод селективен. Другие пестициды, применяемые на рисовых плантациях, в том числе ялан, пропанид, изофос-3, рицид, метафос, хлорорганические пестициды определению не мешают. При определении рицида "П" в воде природных водоемов также не мешают диазинон, пиримифос-метил, трихлорметафос-3, тролен, бромофос, карбофос, сумитион, гардона, 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, мезоранил, 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.

Жидкая фаза полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС), ТУ 6-П--15-68.

Хлороформ -ГОСТ 20015-74.

Хроматон-N-AW-HMDS(0,200-0,160мм)
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 4I-66-76, х.ч., безводный.

Стандартный раствор рицида "П" в ацетоне с содержанием I00 мкг/мл (раствор А). Для приготовления раствора А в мерную кол-

бу емкостью 100 мл помещают навеску рицида "П" (10 мг) взятую на аналитических весах с точностью ±0,0002г. Навеску растворяют в 10 мл ацетона и доводят до метки тем же растворителем. Из раствора А пипеткой отбирают 1 мл ратвора (100 мкг) и переносят в мерную колбу емкостью 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 притертыми пробками ГОСТ 1770-74 на 10 мл

Микрошприцы на 10 мкл

Линейка

Секундомер

Сушильный шкаф

Фарфоровая чашка

Эксикатор

2.4. Подготовка к определению

Приготовление носителя с 2% ПДЭГС. В круглодонную колбу емкостью 300 мл берут навеску ПДЭГС 2 г, взвешенную с точностью ±0,02г, растворяют в 200 мл хлороформа. В полученный раствор при непрерывном плавном помешивании постепенно высыпают 44,5 г хроматона N-AW-HMDS (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 осыпаться со стенок колбы, его переносят в фарфоровую чашку и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 60-70°С в течение I часа. После охлаждения в эксикаторе 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 вышеуказанным 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 азота 75 мл/мин сначала в режиме программирования температуры от 50 до 210°С, а затем при 210°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.I 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 емкостью 500 мл, добавляют I50 мл этилацетата и экстрагируют рицид "П" с помощью механического встряхивания колбы в течение 30 мин. Экстракт фильтруют в коническую колбу на I л. Рицид "П" из риса экстрагируют еще трижды этилацетатом порциями по I00 мл. Объединенный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия (~40г) в течение I0 мин. Небольшими порциями декантируют раствор в круглодонную колбу, емкостью 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 ацетона. Колбу закрывают притертой пробкой, тщательно обмывают стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора.

Вода. Пробу воды I л переносят в делительную воронку, емкостью I,5 л, добавляют 20-30 г хлористого натра и рицид "П" экстрагируют гексаном, порциями по I00 мл четыре раза. Объединенный гексановый экстракт сушат над безводным сульфатом натрия. Небольшими порциями декантируют раствор в круглодонную колбу емкостью 50 мл. Растворитель отгоняют с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема I-2 мл. Безводный сульфат натрия

промывают небольшими порциями гексана. Последнюю порцию гексана отгоняют до объема I-2 мл и переносят остаток количественно с помощью ацетона в грушевидную колбу емкостью I0-I5 мл. Растворитель из грушевидной колбы отгоняют досуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 мл ацетона, колбу закрывают пришлифованной пробкой, тщательно обмывают стенки 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 $2.I0^{-I0}$А.

Стеклянная колонка длиной I50 см, внутренним диаметром 3,5 мм, заполнена хроматоном N-AW-HMDS (0,20-0,I60 мм) с 2% ПДЭГС.

Температура колонки I80°, испарителя 200°С.

Скорость азота 75 мл/мин , водорода I8 мл/мин , воздуха I80 мл/мин.

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

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

ялана	0 мин.30 с.
рицида	3 мин.42с.
изофоса-3	9 мин.25с.
метафоса	I9мин 30с.
пропанида	I9 мин.30с.

Относительное время удерживания (по метафосу) 0,22.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,5-I0 нг.

В хроматограф вводят 2 мкл раствора.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартами, по высоте пиков. Серию стандартных растворов рицида "П" 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 170°С, испарителя 190°С.

Скорость азота 60 мл/мин , водорода 18 мл/мин , воздуха 300 мл/мин.

Времена удерживания в этих условиях:

ялана 1 мин 45с.

рицида 5 мин. 7с.

рицида "П" 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:

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

Нпп - высота пика анализируемой пробы в мм

Нст - высота пика стандарта в мм

Сст - 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)

А - 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

I. Ф.Р.Мельцер, К.Ф.Новикова, Т.В.Алдошина."Определение изофоса-2, изофоса-3, рицида и ялана в рисе и воде газожидкостной хроматографией с термионным 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 изофоса-2 изофоса-3, рицида и ялана в рисе и воде газожидкостной хроматографией с ТИД", утвержденному Минздравом СССР № 1112-73 от 31.08.73г., опубликованному в МУ часть УI, том П, стр.466-470.

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