

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  
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.Заченко

" 28 " Января.....1980г.

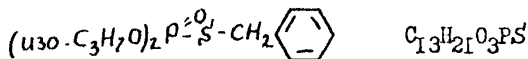
№ 2143-80

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

#### 1. Краткая характеристика препарата

Рицид "П" - фунгицид, рекомендуемый для борьбы с перидоулярией риса. Действующее начало препарата 0,0-диизопропил-5-бензилтиофосфат. Синоним - кетацин П.

Структурная формула:



Мол.масса 576,0

В чистом виде прозрачная вязкость с Т.кип. 100°C при 0,05 мм рт.ст. Растворимость в воде при 20°C 50 г/л. Хорошо растворим в спиртах, бензоле, ацетоне, четыреххлористом углеводе, петролейном эфире, этилацетате.

ДЛ<sub>50</sub> для крыс 620 мг/кг. ДОК рицида "П" в рисе и ЦЖК в воде еще не установлены.

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

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении рцида П из измельченного риса этилацетатом, а из воды гексаном и определением газо-жидкостной хроматографией с термомонным детектором (ТМД).

### 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-3, рицид, метафос, хлороорганические пестициды определению не мешают. При определении рицида "П" в воде природных водоемов также не мешают диазинов, пиримифос-метил, трихлорметафос-3, тролан, бромфос, карбофос, сумитион, гердона, фталофос, фозалон, рогор, анто, цианокс, гетерофос, атафос и ряд других фосфорорганических пестицидов, не мешают также триазиновые гербициды, в том числе пропазин, атравин, проматрин, симазин, семерон, мездранил, 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.

Видкая фаза полидиметилглицоль суццинат (ЩЭГС), ТУ 6-П-15-68.

Хлороформ - ГОСТ 20015-74.

Хроматон-N-AW-HMDS (0,200-0,160 мм)

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

бу емкостью 100 мл помещают навеску рещида "П" (10 мг) взятую на аналитических весах с точностью  $\pm 0,0002$ 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 емкостью 100 мл, доводят до метки ацетоном. Раствор Б содержит рещида "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 термомонным детектором (ТМД).

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

Экспикатор

#### 2.4. Подготовка к определению

Приготовление носителя с 2% ЦДЭС. В круглодонную колбу емкостью 300 мл берут навеску ЦДЭС 2 г, взвешенную с точностью  $\pm 0,02$  г, растворяют в 200 мл хлороформа. В полученный раствор при непрерывном плавном помешивании постепенно высыплют 44,5 г хроматога  $N-AW - \text{НМТД}$  (0,20-0,16 мм). Растворы по объему должны 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°C в течение 1 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°C, а затем при 210°C 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 емкостью 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, 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 1 л переносят в делительную воронку, емкостью 1,5 л, добавляют 20-30 г хлористого натрия 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 емкостью 50 мл. Растворитель отгоняют с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 1-2 мл. Безводный сульфат натрия

промывает небольшими порциями гексана. Последнюю порцию гексана отгоняют до объема 1-2 мл и переносят остаток количественно с помощью эцетона в грушевидную колбу емкостью 10-15 мл. Растворитель из грушевидной колбы отгоняют досуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 мл эцетона, колбу закрывает прищипанной пробкой, тщательно обмывает стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора.

#### Условия хроматографирования

Хроматограф Цвет 106 с ТИД.

Скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин.

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

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

Температура колонки 180°, испарителя 200°C.

Скорость азота 75 мл/мин, водорода 18 мл/мин, воздуха 180 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 19 мин.30с.

пропанида 19 мин.30с.

Относительное время удерживания (по метафосу) 0,22.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 0,5-10 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 получают 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<sup>1</sup>-супер (0,16-0,20 мм) с 3% SE-30.

Температура колонки 170°C, испарителя 190°C.

Скорость азота 60 мл/мин, водорода 18 мл/мин, воздуха 1:30 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 пестицида "П" в анализируемой пробе в мг/кг или мг/л вычисляют по формуле:

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

$H_{рп}$  - высота пика анализируемой пробы в мм

$H_{от}$  - высота пика стандарта в мм

$C_{ст}$  - содержание пестицида "П" в стандарте, введенного в хроматограф в мг

$V$  - 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 легковопламеняющимися жидкостями.

#### 4. Литература

Г. Ф.Р.Мельцер, К.Ф.Новикова, Т.В.Алдошина."Определение изофоса-2, изофоса-3, рицида и ялана в рисе и воде газожидкостной хроматографией с термомонным 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 и изофоса-3, рицида и ялана 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.

## СО 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 вольфсона 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 дуробана 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 динитрооксона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-эпизимом 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, фенилнитрооксона 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, дитиокарбаты

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 тендкса 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 дитена 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
---	-----

8. Методические указания по определению фунгицида байлетона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов . . . . .	159
9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях . . . . .	166
10. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом . . . . .	174
11. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента . . . . .	181
12. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симезина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезорантала, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией . . . . .	188
13. Методические указания по определению котофора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое . . . . .	198
14. Методические указания по определению ронстарга (оксидизона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии . . . . .	205
15. Методические указания по определению тагигагена 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 трифторина в воде . . . . .	220
18. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией . . . . .	227
19. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией . . . . .	234



### Прочие пестициды

1. 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

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 вируса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом ..... 280

### Дополнения

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