

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ  
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,  
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОСНАМИ 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. Зайченко  
"28" января 1980 г., № 2127-80

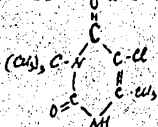
## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

### ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕРБАЦИЛА В ЭФИРНЫХ МАСЛАХ И ЭФИРО- МАСЛИЧНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТО- ГРАФИИ

#### 1. Характеристика анализируемого гербицида

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

Структурная формула:



Эмпирическая формула:  $C_{13}H_{17}ClN_2O_2$  Мол. масса - 216,67

Физико-химические свойства: белый кристаллический порошок, без цвета и запаха, температура плавления  $184^{\circ}\text{C}$ , растворимое в воде - 7 мг/д при  $25^{\circ}\text{C}$ , хорошо растворим в диметилсульфоксиде, ацетонитриле, ксилоле, циклогексаноне, хлороформе, этилацетате. Малолетуч: давление насыщенного пара при  $29,5^{\circ}\text{C}$  -  $4,8 \times 10^{-7}$  мм рт.ст. Способен к таутомерии, со щелочами образует соли, производные енольной формы. ЛД<sub>50</sub> - 5-7,5 г/кг живого веса.

Смазывающий порошок тербацила с содержанием 80% д.в. под торговым названием сиббар (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 газожидкостной хроматографии

##### 2.1. Основные положения.

##### 2.1.1. Принцип метода

Методика основана на извлечении тербацила из гексанового раствора эфирного масла 1% NaOH, а из растительного сырья - хлороформом

или ацетоном, очистке перераспределением между ацетонитрилом и гексаном или между гексаном и 1%  $\text{NaOH}$ , 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 трэфлен 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

Кмолота соляная конц. х.ч.

Сульфат натрия безводный, х.ч.

Газ-носитель, азот особой чистоты

Вата гигроскопическая,

Оксид алюминия: прокалить оксид алюминия (0,1-0,2 мм) при  $1300^{\circ}\text{C}$  в течение 5 часов, смочить 5 мл 0,1 н соляной кислоты стенки колбы емкостью 1000 мл и добавить в колбу 100 г прокаленного оксида алюминия; встряхивать 30-40 мин.

Кислота соляная 0,1 н

5% силикона SE-30, нанесенного на Хроматон - К - АW, силианизированного ДМС S. (0,16-0,20 мм)

5% Star, нанесенного на Хроматон - К - АW, силианизированного ДМС S (0,16-0,20 мм).

### 2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Газовый хроматограф "Цвет-106" с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Ротационный вакуумный испаритель - PVO - 64, ИР-1М или эквивалентный

Вотряхиватель АВУ-1 или эквивалентный

Микрошприц МШ-10

Колонка хроматографическая: стеклянную колонку 300 x 20 мм промывают последовательно содой, хромовой оместью, 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 олоя окиси алюминия - 50 мм, над окисью алюминия помещают олоя безводного сульфата натрия - 20 мм.

Используется стандартная химическая посуда из стекла (колбы Бунзена и Эрленмейера, воронки - Бихнера, 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<sup>0</sup> и употреблять нагретым до 45<sup>0</sup>С (хранить при этой температуре в термосифоне). Хроматографическая колонка и детектор кондиционируются в реальных условиях в течение 1-2 часов.

### 2.5. Ход анализа

#### 2.5.1. Отбор образцов.

Отбор проб на анализ производится в соответствии с "Правилами отбора проб на анализ пестицидов". Отбирают 50 г свежеобразованной зеленой массы и 10 г эфирного масла (мятного, лавандового, палачеиногo)

## 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 x 30 мл, экстракты объединяют, пропускают через безводный сульфат натрия и упаривают до 5 мл на ротационном испарителе при температуре бани не выше 55°C. 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°C до суха. Колбу смывают 1 мл этилацетата и 2-5 мл 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. Станок 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 продлевают еще два раза. Ацетонитрил количественно переносят в отгонную колбу емкостью 100 мл и упаривают до суха. Остаток растворяют в 50 мл н-гексана 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 нагревом до 45°C 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 вакууму, 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 n-гексана, количественно переносят на делительную воронку емкостью 250 мл прибавляют 50 мл 1% раствора натрия 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 конд. 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% Star
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 детектора	220	220
Хроматографируемый объем, мкл	2	2
Время удерживания, мин	4,1	12,5
Число теоретических тарелок	356	812
В з Т Т	2,6	1,23
Линейный динамический диапазон, %	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<sub>1</sub> - объем анализируемой пробы, мл  
V<sub>2</sub> - объем инъектируемой пробы, мл  
A - навеска, г  
K - калибровочный коэффициент

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

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

- n - число введенных стандартных проб  
H - высота пика стандартного раствора, мм  
C - концентрации стандартного раствора, мкг/мл  
V<sub>n</sub> - объем, вводимый в хроматограф, мл

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

## 2.7. Авторы

Методика разработана во ВНИИ эфиромасличных культур старшим научным сотрудником лаборатории гербицидов Барановым Ю.С. под руководством доктора биологических наук Клишенко М.А. и кандидата сельскохозяйственных наук Хилин Л.А.

## 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
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

	Стр.
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 тачигарена 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