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.

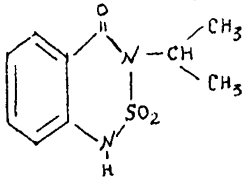
" УТВЕРЖДАЮ"
ЗАМ. ГЛАВНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
САНИТАРНОГО ВРАЧА СССР
_ А.И.ЗАИЧЕНКО
19 октября 1979г № 2095-79

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ БАЗАГРАНА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, ЗЕРНЕ И РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ

I. Характеристика анализируемого пестицида.

Активное вещество базаграна (синонимы: бентазон, БАСФ 351) - 3-изопропилбенз-2,1,3-тиадиазино-4-диоксид-2,2).

Структурная формула:



Суммарная формула: $C_{10}H_{12}N_2O_3S$.

Молекулярная масса базаграна: 240,3.

Точка плавления: 137-139°С.

Растворимость (в г в 100 г растворителя): вода 0,05, этанол 86,1, ацетон 150,7, циклогексан 0,02, бензол 3,3, диэтиловый эфир 61,0, этилацетат 65, хлороформ 18. Используется в виде водного раствора. Малотоксичен для теплокровных животных, $ДЛ_{50}$ для крыс 1100 мг/кг.

Применяется для уничтожения ряда устойчивых к 2,4-Д сорняков на посевах сои, риса, фасоли, зерновых.

2. Методика определения базагране в воде, почве, зерне и растительном материале методом тонкослойной хроматографии.

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на экстракции пестицида из анализируемых проб органическим растворителем, очистки экстракта и хроматографировании в тонком слое адсорбента.

Подвижной фазой служит смесь органических растворителей (см табл.). В качестве адсорбента используют силикагель либо пластинки "Силуфол". Проявление хроматограмм можно осуществить двумя способами: I – термическое разложение базаграна, диазотирование нитритом натрия в солянокислой среде, азосочетание солей фенилдиазония с α-нафтолом (либо с N-/I-нафтил/-этилендиамином), II – активация базаграна УФ-светом, хлорирование и взаимодействие с о-толидином.

Количественное определение производится путем сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартных растворов.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций – I–I0 мкг.

Нижний предел обнаружения 0,5 мкг, для воды 0,05 мг/л, для почвы 0,I мг/кг, для зерна 0,2 мг/кг.

Размах варьирования R = 95 ÷ 70 ≈25

Среднее значение определения стандартных растворов пестицида – 90%(для воды), 73 % (для почвы), 88 % (для зерна).

Стандартное отклонение – 6,3%(для воды), I0% (для почвы), II,45% (для зерна).

Относительное стандартное отклонение – 7%(для воды), I3%(для почвы), I3,I%(для зерна).

Доверительный интервал среднего при p=0,95 и n=5, α =90± 8,I%(для воды), α =73± 6,2% (для почвы), α =88± 5,4% (для зерна).

Определению базаграна не мешают арезин, диурон, линурон, монурон, пропанид, солан, фалоран, применяемые на зерновых культурах.

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон,х.ч.,ГОСТ 2603-71.

Бензол,х.ч.,ГОСТ5955-75.

н-Гексан,х.ч.,ТУ 6-09-3375-78.

Гипс,(кальций сернокислый $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). В течение двух суток прокаливают при 180°С и просеивают через сито 100 меш.

Калий марганцевокислый,ГОСТ 5.1071-71.

Кислота соляная,х.ч.,ГОСТ 3118-67.

Кислота соляная,0,1 н раствор.

Кислота фосфорномолибденовая,40% раствор, ТУ 6-09-3540-74.

Натр едкий,ГОСТ 4328-66, 0,2% раствор.

Натрий сернокислый безводный,ГОСТ 4166-76.

Пластинки "Силуфол", 150 х 150 мм, Т-4-56068-76 (ЧССР).

Силикагель Л (5-40 мк), (ЧССР).

о-Толидин,ч.,МРТУ 6-09-6337-69.

Хлороформ,х.ч., ГОСТ 200-15-74.

Этилацетат,х.ч.,ГОСТ 5.1070-71.

Эфир диэтиловый(для наркоза),Фармокопея СССР.

Проявляющий раствор №1.К смеси,состоящей из 46 мл дистиллированной воды и 4 мл концентрированной соляной кислоты,прибавляют 1 г азотистокислого натрия.

Проявляющий раствор №2. 3 г едкого кали растворяют в 50 мл воды,прибавляют 0,5 г α-нафтола.

Проявляющий раствор №3. 1%-ный водный раствор N-/1-нафтил-этилендиамина дигидрохлорида.

Стандартный раствор базаграна(концентрация 500 мкг/мл). 2,5 мг базаграна(х.ч.) растворяют в ацетоне в мерной колбе на 50 мл.

2.3. Посуда и приборы.

Баня водяная ТУ 64-1-2850-76.

Вакуумно-ротационный испаритель ИР-ТУ-25-11-316-69 или прибор для отгонки растворителя МРТУ 25-11-67-67.

Воронка Бюхнера,емк.50-100 мл.

Воронки химические,диаметр 6 см,ГОСТ 86-13-64.

Воронки делительные,емк.100,250,500 мл,ГОСТ 10054-75.

Камера для опрыскивания ТУ-II-430-70.

Камера для хроматографирования, размером I50x200, I05xI65 мм, ГОСТ I0565-63.

Колбы мерные емкостью 50,I00 мл,ГОСТ I770-74.

Колбы н/ш,емкостью I00,250,500 мл,ГОСТ I0394-63.

Колбы круглодонные нш,емкостью I50,250 мл,ГОСТ I0394-63.

Лампа ртутно-кварцевая, ОКН-II,ТУ64-I-I6I8-72.

Микропипетки,ГОСТ I770-74(для нанесения стандартного раствора).

Насос масляный, ГОСТ 8613-64.

Пластинки стеклянные размером 9xI2 см.

Пипетки емкостью I,5,I0 мл,ГОСТ I770-74.

Прибор для встряхивания МРТУ 2451-64.

Цилиндры мерные емкостью 25,50,I00,250,500 мл,ГОСТ I770-74.

2.4.Подготовка к определению.

2.4.I. Приготовление пластинок.

Стеклянные пластинки тщательно моют раствором хромовой смеси промывают проточной водой,затем дистиллированной и сушат. Взвешивают I4 г силикагеля и I г гипса,растирают в фарфоровой ступке с 40 мл дистиллированной воды до получения однородной массы.Сорбционную массу равномерно наносят на 5 пластинок,сушат при комнатной температуре I7-20 часов,затем в сушильном шкафу 20 мин.при I30-I40°С. Пластинки "Силуфол" также активируют при той же температуре.

2.5.Проведение определения.

2.5.I. Экстракция.

Вода. 200 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку,подкисляют серной кислотой до pH=2;после чего экстрагируют базагран тремя порциями этилацетата или диэтилового эфира по 50 мл каждый раз в течение 3-5 мин.Объединяют экстракты,фильтруют через слой безводного сернокислого натрия.Растворитель упаривают досуха на ротационной испарителе.К охлажденному остатку приливают 0,05-0,I мл ацетона и наносят на пластинку.Хроматографируют.

Почва(бедная органическими веществами). 50 г измельченной и просеянной почвы заливают в колбе на 500 мл смесью ацетона и воды(I:3) в количестве 200 мл и встряхивают в течение часа.После отстаивания жидкость фильтруют через бумажный фильтр,а остаток

дважды промывают той же смесью, встряхивая каждый раз со 100 мл в течение 30 мин. Объединенные экстракты подкисляют конц. соляной кислотой до pH=1-2 и базагран экстрагируют 40 мл хлороформа трижды каждый раз в течение 3-4 мин. Хлороформные экстракты фильтруют через слой безводного сернокислого натрия и упаривают досуха. Приливают 0,05-0,1 мл ацетона и наносят на пластинку. Хроматографируют.

Растительный материал, зерно. 20 г измельченного образца экстрагируют ацетоном либо диэтиловым эфиром дважды по 40 мл растворителя в течение 60 мин. Фильтруют экстракты через плотный бумажный фильтр на воронке Бюхнера, затем через слой безводного сернокислого натрия. Упаривают досуха. Остаток переносят в колбу, используя 50 мл 2%-ного раствора едкого натра. Затем прибавляют конц. соляную кислоту до pH=2 и 2,5 мл 40%-ной фосфорно-молибденовой кислоты, тщательно перемешивают раствор и через 25-30 мин. фильтруют через плотный бумажный фильтр на воронке Бюхнера. Остаток на фильтре трижды промывают 0,1 н соляной кислотой по 10 мл. Общий фильтрат переносят в делительную воронку и экстрагируют трижды хлороформом (либо диэтиловым эфиром) порциями по 50 мл в течение 5 мин. каждый раз. Экстракт сушат над безводным сернокислым натрием и упаривают досуха. Остаток растворяют в 0,05-0,1 мл ацетона и наносят на пластинку. Хроматографируют.

2.5.2. Хроматографирование.

Экстракты с помощью пипетки наносят на пластинку с тонким слоем силикагеля либо на пластинку "Силуфол". Рядом с пробами наносят 10 и 20 мкл стандартного раствора базаграна (C=500 мкг/мл), что соответствует 5 и 10 мкг пестицида. Хроматографируют в смеси растворителей (см. таблицу). Вынимают пластинку, сушат на воздухе и помещают в сушильный шкаф, нагретый до 180°С, выдерживают 30-40 мин. Извлеченные из шкафа пластинки после охлаждения опрыскивают проявляющим раствором №1, затем раствором №2 либо раствором №3. Расход реактивов небольшой.

При наличии базаграна появляется пятно красного цвета (при использовании р-ра №2) либо фиолетового цвета (при использовании р-ра №3).

Возможно проявление хроматограмм также следующим образом. После хроматографирования и высушивания пластинку облучают

УФ-светом 20-25 мин., затем помещают в камеру, насыщенную парами хлора. Для его получения на дно эксикатора наливают 50 мл насыщенного водного раствора марганцевокислого калия и такой же объем концентрированной серной кислоты. Через 10-15 мин. пластинку вынимают, оставляют на воздухе (15 мин. для удаления избытка хлора) и затем опрыскивают насыщенным раствором о-толидина в этилацетат. Базагран проявляется в виде сиренево-фиолетовых пятен на светлом фоне ("Силуфол") либо серо-зеленых пятен (слой силикагеля).

Таблица.

Значения величин R_f базаграна в тонком слое адсорбента при использовании различных растворителей в качестве подвижной фазы.

Адсорбент	Подвижная фаза			
	Гексан + ацетон=1:1	Гексан + ацетон=2:1	Хлороформ + ацетон=10:1	Бензол + ацетон=9:1
Силикагель "Д"	0,62	-	0,46	0,34
"Силуфол"	-	0,51	0,8	0,52

2.6. Обработка результатов анализа.

Количественное определение производится путем сравнения площади пятен проб и стандартных растворов. Измерение площади осуществляется с помощью миллиметровой бумаги. Пропорциональная зависимость между площадью пятна и концентрацией препарата наблюдается до 10 мкг. При большем содержании на пластинку наносят часть раствора.

Содержание базаграна в анализируемой пробе в мг/л либо мг/кг (X) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot S_2}{P \cdot S_1}$$

где A - количество мкг стандартного раствора базаграна,

S_1 - площадь пятна стандартного раствора, $мм^2$

S_2 - площадь пятна пробы, $мм^2$

P - вес либо объем пробы, взятой на анализ в г либо мл.

2.7. Требования техники безопасности.

Соблюдать требования техники безопасности, обычно рекомендуемые для работы с органическими растворителями. При работе с кварцевой лампой необходимо пользоваться светозащитными очками.

2.8. Методические указания подготовлены ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс Минздрава СССР (д.б.н., проф. М.А.Клисенко, к.х.н.Н.И.Киселевой), ВНИИЗР (к.с.-х.н. В.С.Шустров, к.с.-х.н. М.Ф.Зелениной, Э.В.Кулинцовой, Л.М.Кострикиной), Белорусским НИИ защиты растений (к.б.н. П.М.Кислушко).

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