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.

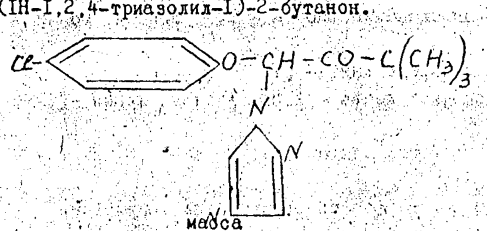
"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР
А.И.Заиченко
"19 октября 1979г. № 2068-79

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФУНГИЦИДА БАЙЛЕТОНА МЕТОДОМ ТСХ В ПОЧВЕ, КОРНЯХ, ЗЕЛЕНЫХ ЛИСТЬЯХ, ПЛОДАХ ТОМАТОВ И ОГУРЦОВ

I. Краткая характеристика препарата

Байлетон (синоним: триадимефон) - бесцветный порошок, не имеющий запаха, эффективен против большого спектра грибов, особенно мучнисторосяных.

Активное вещество байлетона: I-(4хлор-фенокси)3,3 диметил -I-(IH-I,2,4-триазолил-I)-2-бутанон.



масса

Молекулярная 293,7. Температура плавления: 82,3°С. Растворим в воде (0,026г. действующего вещества на 100г. растворителя при 20°С). Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Стабильность: не разлагается в течение 24 часов при 20° в 0,1н H_2SO_4 и NaOH.

Байлетон, применяемый в рекомендуемых нормах расхода, нетоксичен. $ЛД_{50}$ для крыс при оральном введении равно 2500 мг д.в./кг живого веса. Действующее начало фунгицида безвредно для пчел. Бай-

летон рекомендуется в форме 5 и 25% смачивающегося порошка. В этих нормах расхода препарат фитотоксичен.

2. Методика определения остаточных количеств байлетона в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов с помощью тонкослойной хроматографии.

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на экстракции препарата из анализируемой пробы ацетоном, очистке окрашенных растворов порошкообразным углем, упаривании очищенных экстрактов и хроматографировании в тонком слое силикагеля или на пластинках "силуфол".

Рекомендуются три равнозначных подвижных фазы: гексан и ацетон (72:28); изооктан и ацетон (70:30); бензол и этилацетат (90:I0). Пятна байлетона проявляются на пластинке после опрыскивания смесью бромфенолово-синего с азотнокислым серебром и затем лимонной кислотой.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода:

Диапазон определяемых концентраций - 0,05-20 мкг.

Предел обнаружения для томатов - 0,05мг/кг, для огурцов - 0,08 мг/кг.

Размах варьирования: почва - I0%, листья, корни - 20%, плоды - 20%.

Среднее значение определения: почва - 90%, листья, корни - 79%, плоды - 75%.

Число параллельных определений - 6.

Стандартное отклонение: почва - I,8%, листья, корни -3,5%, плоды - 3,7%.

Относительное стандартное отклонение: почва- 2,0, листья, корни - 4,43, плоды - 4,93.

Определению могут мешать фосфорорганические соединения (рогор, например), имеющие близкое значение величины R_f.

2.2. Реактивы и растворы

Активированный порошкообразный уголь (любой марки).

Ацетон, х.ч. ГОСТ 2603-63

Бензол, х.ч. ГОСТ 5955-68

Н-гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78

Изооктан. ГОСТ 4374-48

Кальций сернокислый $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в течение 1-2 суток прокаливают при температуре 180°С и просеивают через сито размером 100 меш. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Метилоранж. ГОСТ 10816-64

Натрий сернокислый безводный, чда. ГОСТ 4166-66

Натрий хлористый, х.ч. ГОСТ 4233-66

Проявляющие реактивы: 1) 0,4% ацетоновый раствор бромфенолово-синего с 2% водным раствором азотнокислого серебра в равных объемах. Для осветления фона пластинки после опрыскивания проявителем 1 готовят 2) 2% водный раствор лимонной кислоты (можно уксусной).

Лимонная кислота, чда. ГОСТ 3652-69

Силикагель марки "КСК".

Смесь растворителей: гексан и ацетон (72:28); изооктан и ацетон (70:30); бензол и этилацетат (90:10).

Соляная кислота, х.ч. ГОСТ 3118-67

Спирт этиловый. ТУ 19П-39-69

Спирт метиловый. х.ч. ГОСТ 6995-67

Стандартный раствор байлетона в ацетоне или этиловом спирте с содержанием 200 мкг/мл.

Уксусная кислота, х.ч. ГОСТ 61-69

Хлороформ, х.ч. ГОСТ 3160-51

Этилацетат, х.ч. МРТУ 6-09-6515-70

2.3. Приборы и посуда

Аппарат для встряхивания. АВУ-1

Баня водяная. ТБ-110

Воронки делительные.

Воронки химические.

Камера для хроматографирования (любой сосуд с притертой крышкой).

Колбы мерные емкостью 25 мл. А-1А

Колбы конические, емкостью 250 мл с пришлифованными пробками. КН

Микропипетки для нанесения стандартных и испытуемых растворов.

Пластинки для хроматографии "силуфол" размером 50х150 мм производство Чехословакии.

Пластинки стеклянные размером 50х150 мм с тонким слоем силикагеля.

Пульверизаторы для опрыскивания пластинок.

Ротационный испаритель. ИР-1

Сушильный шкаф.

Цилиндры мерные на 5, 10, 100 мл.

Часовое стекло.

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Получение химически чистого байлетона.

Из торговой фирмы 25% смачивающегося порошка байлетона готовят насыщенный раствор в этиловом спирте, помещают его на водяную баню при 35-40°С и оставляют до полного растворения препарата. Затем раствор отфильтровывают и упаривают до небольшого объема и оставляют в холодильнике для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают охлажденным этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Дополнительным критерием степени чистоты препарата служит хроматографическая индивидуальность, при определении которой стандартные растворы, будучи нанесенными на пластинку в количестве 5-10 мкг, не содержат посторонних пятен после хроматографирования.

2.4.2. Приготовление пластинок.

Пластинки тщательно моются хромовой смесью, промываются проточной водой, затем дистиллированной и сушат. Покрывают сорбционной смесью, состоящей из 30г. силикагеля, 5г. сернокислого кальция и 100 $см^3$ воды. (Силикагель измельчают, пропускают через сито и промывают с соляной кислотой, уксусной кислотой, дистиллированной водой до нейтральной реакции на метилоранж. Один раз промывают метанолом, высушивают 2 часа на воздухе и 4 часа сушат в сушильном шкафу при 120°С. Получают силикагель с III степенью активности по Брокману). Сушат пластинки в горизонтальном положении в течение 15-20 час. при комнатной температуре и хранят в эксикаторе над $CaCl_2$.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция.

Почва.100 г. воздушно-сухой, просеянной через сито с диаметром 1-2 мм, почвы заливают ацетоном до покрытия пробы и оставляют на ночь в колбе с притертой пробкой или экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 2-х часов. Полученный раствор отфильтровывают. Остаток в колбе и на фильтре промывают небольшими порциями растворителя. Общий экстракт упаривают до небольшого объема и хроматографируют. Сильно окрашенные растворы обесцвечивают путем добавления 5-10 г. активированного угля.

Растительный материал.10 г. листьев, 20 г. корней или побегов, 50 г. плодов растирают с кварцевым песком и безводным сернокислым натрием, заливают тем же растворителем (ацетоном) и обрабатывают аналогично пробам почвы. После этого добавляют уголь, вытяжку, для лучшего ее обесцвечивания, выдерживают 30 мин. на водяной бане при 35-40°С, затем перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 1 часа. Раствор отфильтровывают, высушивают сульфатом натрия, упаривают и хроматографируют.

Примечание: при работе с оводненными плодами после выпаривания ацетона довольно часто на дне колбы остается вода, которая при 70°С не выпаривается. В таком случае надо:

1. Добавлять небольшие количества ацетона (через б/в сернокислый натрий), взбалтывать и снова выпаривать. Так 2-3 раза до окончательного объема 0,1 мл.
2. Водный остаток с насыщенным раствором поваренной соли (NaCl) добавить хлороформ, равный по объему жидкости и экстрагировать препарат в течение часа на аппарате для встряхивания. Отделить хлороформ, пропустить его через б/в сернокислый натрий, а к жидкости снова добавить такое же количество хлороформа и еще раз поставить на качалку на 30 мин. Экстракты объединять, выпарить и хроматографировать.

2.5.2. Хроматографирование.

Сухие остатки растворяют в 0,1 мл (4-5 капель) ацетона и наносят на хроматограмму. Обмывают колбу 3-4 раза по 0,1 мл растворителя и опять наносят так, чтобы размеры пятен не превышали 5-6 мм. Слева и справа от пробы наносят 3-5 мкг стандартного раствора. Пластинку высушивают и опускают в хроматографическую камеру. Приготовляют одну из подвижных фаз, наливают на дно камеры и опускают пластинку. Готовую пластинку оставляют на воздухе для просушки и опрыскивания проявляющим реактивом.

Байлетон проявляется, как правило, в виде двух синих пятен на желтом фоне пластинки с $R_f 1$ -0,22 и $R_f 2$ -0,56 на пластинке "силуфол"; на силикагеле соответственно - 0,16 и 0,44.

2.6. Обработка результатов анализа.

Полуколичественное определение проводится путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартных растворов. Для получения количественных данных содержание байлетона определяют путем измерения площади пятен на хроматограмме с помощью кальки, протертой вазелиновым или растительным маслом. Площадь пятна высчитывают методом наложения кальки на миллиметровую бумагу.

Расчет результатов анализа производят по формуле:

$$X = \frac{A \times S_{пробы}}{B \times S_{стандарта}}$$, где

X - содержание препарата в пробе в мкг/г или мг/кг веса;

A - количество препарата, найденное путем визуального сравнения размера и интенсивности пятен пробы и стандартного раствора в мкг;

B - вес или объем исследуемой пробы;

$S_{пробы}$ - площадь пятна анализируемой пробы в $мм^2$;

$S_{стандарта}$ - площадь пятна стандартного раствора в $мм^2$.

2.7. Требования безопасности.

Необходимо соблюдать требования безопасности обычно рекомендуемые для работы органическими растворителями, концентрированными кислотами.

Строго руководствоваться "Правилами по технике безопасности в химических лабораториях".

Примечание. ДОК и ПДК байлетона не установлены.

2.8. Литература.

Specht W. Methode zur gaschromatographischen Bestimming der Fungizide Fuberidazol, Fluotrimazol und Triadimefon in Pflanzen und Boden.- Pflanzenschutz Nachr. Bayer, 1977, 30, 1: 55-71.

Настоящие методические указания по определению остаточных количеств фунгицида байлетона в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов методом ТСХ разработано

1) Бажановой Ниной Васильевной - ст.н.с. в лаборатории биохимии растений и вредных организмов института защиты растений МСХ Армянской ССР.

2) Аветисян Каринэ Вараздатовной - мл.н.с. в лаборатории биохимии растений и вредных организмов института защиты растений МСХ Армянской ССР.

3) Папоян Фрунзе Ашаваздовичем - зав. отдела фитопатологии института защиты растений МСХ Армянской ССР.

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