

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. Заиченко
19 октября 1979г. № 2087-79г.

Методические указания по определению остаточных количеств
хлората магния полярографическим методом

1. Характеристика анализируемого препарата.

Хлорат магния (ХМД-58) — отечественный препарат дефолиант, десикант. Применяется для дефолиации и десикации хлопчатника, для десикации риса, подсолнечника, пшеницы, картофеля, клеверины, сои, семенников сахарной свеклы, зеленцово-конопля, семенной конопля, для дефолиации винограда (против серой гнили), для десикации семенников редиса.

Препаративная форма: 60%-ный чешуированный воднорастворимый продукт. Применяется в виде водного раствора. Действующее вещество — гексагидрат хлората магния — $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, м.м. 299,307. Содержит до 40% хлоридов магния и натрия.

Химически чистый хлорат магния имеет т.плавления $35^{\circ}C$, высоко гигроскопичен, хорошо растворим в воде (56% при $18^{\circ}C$ и 60% при $29^{\circ}C$). Не взрывается и безопасен в пожарном отношении. Малотоксичен для человека и теплокровных животных.

2. Методика определения остаточных количеств хлората магния в почве и воде полярографическим методом.

2.1 Принцип метода

Метод основан на извлечении хлората магния водой, упаривании раствора, микром сжигании органических веществ перекисью водорода и получении полярографической каталитической волны иона ClO_3^- , возникающей в присутствии оксалатного комплекса титана (IV). В растворе с концентрацией титана (IV) $10^{-3}M$, щавелевой кислоты 0,4M и серной кислоты 0,4M наблюдается прямолинейная зависимость высоты каталитической волны от содержания ионов ClO_3^- в пределах его концентраций от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}г-ион/л$.

2.1.2 Метрологическая характеристика метода определения.

Диапазон определяемых концентраций $-0,2-1,6$ мг/л воды; $1-8$ мг/кг почвы (табл.)

Нижние пределы определения ClO_3^- $0,2$ мг/л воды; 1 мг/кг почвы.

Таблица

Метрологическая характеристика полярографического определения хлората магния

ClO_3^- , мг/100г почвы					
Внесено:	число	среднее	стандартное	относительное	доверительный
	парал-	значение	отклонение	стандартное	интервал
	лельных	определения		отклонение	
	опреде-				
	лений,				
	г/л				
0,20	6	0,220	0,02324	0,106	$\pm 0,020$
0,40	7	0,406	0,03406	0,084	$\pm 0,032$
0,60	6	0,570	0,02000	0,035	$\pm 0,023$

2.1.3 Избирательность метода

Содержащиеся в почве и воде катионы различных металлов и анионы, в том числе окислители (NO_2^- , NO_3^- и др.) определению не мешают.

2.2. Реактивы и материалы.

Кислота серная, ГОСТ 4204-66, H_2SO_4 , х.ч. 4М водный раствор

Кислота щавелевая, ГОСТ 5.1173-71, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., 0,5М водный раствор

Дистиллированная вода

Водород перекись 30% (пергидроль) ГОСТ 177-55, H_2O_2 , медицинская

Титанил серноокислый, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, х.ч., $2,5 \cdot 10^{-2}$ М водный раствор: навеску 0,4900г растворяют в 50 мл 4М H_2SO_4 при нагревании, охлаждают, раствор переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки водой.

Калий хлорноватокислый, ГОСТ 2713-49, KClO_3 , технический (перекристаллизованый), стандартные растворы хлората калия в воде с содержанием ClO_3^- 1 мг/мл и $0,1$ мг/мл

Все растворы устойчивы во времени с большим сроком хранения

2.3 Приборы и посуда

Бюльи конические емкостью 100 мл

Колбы мерные емкостью 25 и 100 мл

Цилиндры мерные емкостью 250 мл

Листочки градуированные емкостью 1, 5 и 10 мл

Чашка фарфоровая емкостью 200 и 500 мл

Воронки стеклянные диаметр 40 и 150 мм

Фильтры бумажные

Баня водяная

Полярограф

Полярографическая ячейка

Балон с азотом или аргоном

2.4 Подготовка пробы

Из 1 кг воздушно сухой измельченной почвы отбирают среднюю пробу 100 г, помещают в коническую колбу на 1000 мл, добавляют 500 мл дистиллированной воды, встряхивают в течение 3 мин и фильтруют через складчатый бумажный фильтр. Первую, мутную порцию фильтрата пропускают через фильтр вторично. Замеряют объем фильтрата для дальнейшего пересчета полученных результатов на 500 мл. В случае определения хлората магния в природной воде для анализа берут пробу воды в количестве 500 мл. Фильтрат выпаривают досуха в форфоровой чашке на водяной бане. Сухой остаток обрабатывают 2-3 раза 30% перекисью водорода и снова выпаривают досуха на водяной бане. К плотному остатку добавляют 10 мл 0,5М щавелевой кислоты и 2 мл 4М серной кислоты и нагревают на водяной бане 1-2 мин для разрушения карбонатов. Содержимое чашки после охлаждения переносят в мерную колбу на 25 мл, в которую предварительно вносят 1 мл 2,5·10⁻²М раствора сернокислого титанила. Форфоровую чашку два раза порциями по 5 мл раствора 0,5М щавелевой кислоты, добавляя ее затем к раствору в мерной колбе, доводят объем раствора до 25 мл водой, раствор переносят в полярографическую ячейку и снимают интегральную полярограмму (рис)

2.5 Проведение определения

Полярографическое определение хлорат-иона проводят на самопишущем автоматическом полярографе постоянного тока. В качестве индикаторного электрода используют ртутный капаящий электрод (катод) с постоянной скоростью истечения ртути от 15 до 20 капель в минуту. Анодом служит ртутное дно или кадмиевый электрод (выносной насыщенный кадмиевый полужелезистый элемент). Скорость поляризации 4 мВ/с. Интервал напряжения поляризации от +0,05В до -0,7В относительно насыщенного кадмиевого электрода. Перед записью полярограммы исследуемый раствор продувают током азота (аргона или электролитического водорода) в течение 15 минут для удаления растворенного кислорода.

Растворы хлоратовитаминного калия для построения градуировочного графика готовят следующим образом: навеску КClO₃ 0,1469г растворяют

в мерной колбе водой в 100 мл, что соответствует содержанию ClO_3^- 1 мг/мл. Для получения раствора с содержанием ClO_3^- 0,1 мг/мл 10 мл предыдущего раствора разбавляют водой в мерной колбе до 100 мл. В мерные колбы на 25 мл вносят 1 мл $2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ раствора сернокислого титанида. В каждую из колб вносят соответственно 1 и 2 мл раствора с содержанием ClO_3^- 0,1 мг/мл и 0,4, 0,6 и 0,8 мл раствора с содержанием ClO_3^- 1 мг/мл, добавляют 20 мл 0,5M павелевой кислоты, 2 мл 4M серной кислоты и доводят водой до метки. Приготовленные таким образом растворы содержат 0,1, 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8 мг ClO_3^- в 25 мл, что соответствует его содержанию в 100 г почвы или в 500 мл анализируемой воды. Приготовленные растворы заливают в ячейку и продувают током азота в течение 15 минут. Записывают интегральную полярogramму при чувствительности прибора 20 и скорости изменения напряжения 4 мВ/с в интервале напряжения от +0,05 до -0,7В. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси ординат высоту полярографической волны в мм, а на ось абсцисс - содержание ClO_3^- в мг на 100 г почвы или 500 мл воды.

2.6 Запись полярogramм и обработка результатов анализа

Заливают в полярографическую ячейку раствор подготовленный для анализа пробы и проводят запись полярogramмы как описано выше. После измерения высоты полярографической волны в случае анализа почв высоту волны пересчитывают на 500 мл пробы ($h_2 = \frac{h_1 \cdot 500}{V}$, где V - объем фильтрата). По градуировочному графику для h_2 определяют содержание ClO_3^- 100 г почвы или 500 мл воды.

Содержание хлората магния в исследуемом образце рассчитывают следующим образом:

$$X = A \cdot 1,792 \cdot 10 \text{ мг/кг почвы или } X = A \cdot 1,792 \cdot 2 \text{ мг/л воды,}$$

где A - количество ClO_3^- в 25 мл раствора в полярографической ячейке нанесенное на градуировочному графику;

$$1,792 - \text{коэффициент пересчета } \text{ClO}_3^- \text{ на } \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

2.7. Настоящие методические указания разработаны С.Н. Маминской и Е.Г. Чижиковой (Институт химии АН Молдавской ССР, г. Кишинев).

Требования безопасности

Соблюдаются требования безопасности, обычно рекомендуемые для работы с химическими реактивами и ртутью.

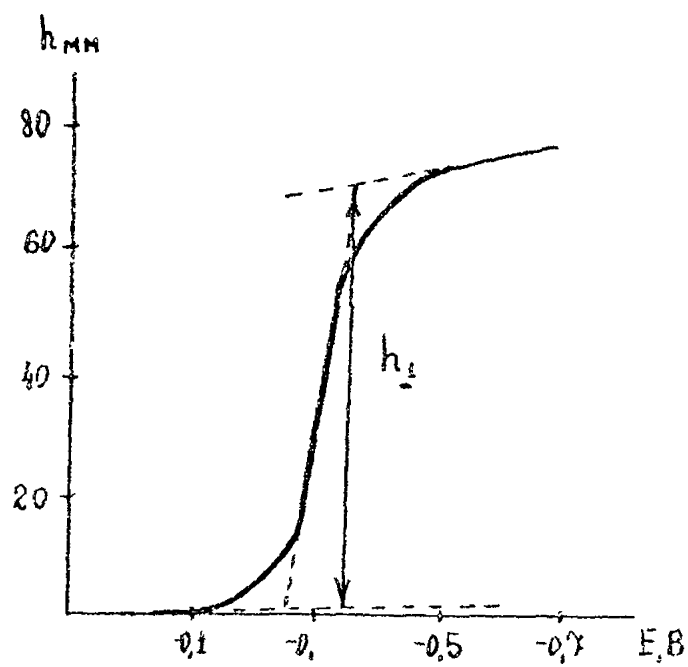


Рис. Полярограмма почвенной водной вытяжки
с содержанием Cl O_3^- 6 мг/кг.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Отр.

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 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-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, фенитрооксона 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

1. 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 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 бай-летона 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 опектрофотометрическим методом	174
11. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материала методом хроматографии в тонком слое сорбента	181
12. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симезина, атразина, пропазина, прометрина, семазона, 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 ронстар (оксидизона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии	205
15. Методические указания по определению тагигарена в воде методом тонкослойной хроматографии	209
16. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной 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