

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

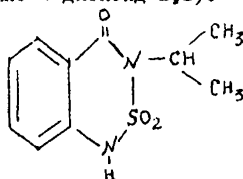
---

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

1. 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°C.

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,  $LD_{50}$  для крыс 1100 мг/кг.

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

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

### 2.1. Основные положения.

#### 2.1.1. 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  $\alpha$ -нафтолом (либо с *N*-/I-нафтил/-этилендиамин), 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.

#### 2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций - I-10 мкг.

Нижний предел обнаружения 0,5 мкг, для воды 0,05 мкг/л, для почвы 0,1 мкг/кг, для зерна 0,2 мкг/кг.

Размах варьирования  $R = 95 \pm 70 \pm 25$

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

Стандартное отклонение - 6,3% (для воды), 10% (для почвы), II, 45% ( для зерна).

Относительное стандартное отклонение - 7% (для воды), 13% (для почвы), 13,1% (для зерна).

Доверительный интервал среднего при  $r=0,95$  и  $n=5$ .

$\alpha = 90 \pm 8,1\%$  ( для воды),  $\alpha = 73 \pm 6,2\%$  (для почвы),

$\alpha = 88 \pm 5,4\%$  (для зерна).

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

## 2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, х.ч., ГОСТ 2603-71.

Бензол, х.ч., ГОСТ 5955-75.

н-Гексан, х.ч., ТУ 6-09-3375-78.

Гипс, (кальций сернокислый  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). В течение двух суток прокаливает при  $180^\circ\text{C}$  и просеивает 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.

Пластины "Силуфол", 150 x 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), Фармокопее 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  $\alpha$ -нафтола.

Проявляющий раствор №3. 1%-ный водный раствор  $N$ -1-нафтил-отиленамина 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-11-430-70.

Камера для хроматографирования, размером 150x200, 105x165 мм, ГОСТ 10565-63.

Колбы мерные емкостью 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Колбы н/ш, емкостью 100, 250, 500 мл, ГОСТ 10394-63.

Колбы круглодонные нш, емкостью 150, 250 мл, ГОСТ 10394-63.

Лампа ртутно-кварцевая, ОКН-11, ТУ 64-1-1618-72.

Микропипетки, ГОСТ 1770-74 (для нанесения стандартного раствора).

Насос масляный, ГОСТ 8613-64.

Пластины стеклянные размером 9x12 см.

Пипетки емкостью 1, 5, 10 мл, ГОСТ 1770-74.

Прибор для встряхивания МРТУ 2451-64.

Цилиндры мерные емкостью 25, 50, 100, 250, 500 мл, ГОСТ 1770-74.

## 2.4. Подготовка к определению.

### 2.4.1. Приготовление пластинок.

Стеклянные пластины тщательно моют раствором хромовой смеси промывают проточной водой, затем дистиллированной и сушат. Взвешивают 14 г силикагеля и 1 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 17-20 часов, затем в сушильном шкафу 20 мин. при 130-140°C. Пластины "Силуфол" также активируют при той же температуре.

## 2.5. Проведение определения.

### 2.5.1. Экстракция.

Вода. 200 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку, подкисляют серной кислотой до pH=2; после чего экстрагируют базгран 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 0,05-0,1 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 (1:3) 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  $\text{pH}=1-2$  и базатран 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. Хро- матографируют.

Растительный материал, зерно. 20 г измельченного образца экстрагируют ацетоном либо диэтиловым эфиром дважды по 40 мл растворителя в течение 60 мин. Фильтуют 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  $\text{pH}=2$  и 2,5 мл 40%-ной фосфорно-молибдено- вой 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 экстраги- руют 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. Хромотографируют.

#### 2.5.2. Хромотографирование.

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 базатрана ( $C=500$  мкг/мл), что соответствует 5 и 10 мкг пестицида. Хромотографируют в смеси растворителей (см. таблицу). Внимают пластинку, сушат на воздухе и помещают в сушильный шкаф, нагретый до  $180^{\circ}\text{C}$ , выдерживают 30-40 мин. Извлеченные из шкафа пластинки после охлаждения спрыскивают проявляющим раствором №1, затем раствором №2 либо раствором №3. Расход реактивов небольшой.

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

Возможно проявление хромотограмм также следующим образом. После хромотографирования 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 (олой 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<sup>2</sup>  
 $S_2$  - площадь пятна пробы, мм<sup>2</sup>  
 P - вес либо объем пробы, взятый 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.Кулимовой, Л.М.Кострикиной), Белорусским НИИ защиты растений (к.б.н. П.М.Кислушко).

## 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 . . . . .	6I
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-элюизмом 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, 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 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 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 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, 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, линурина, монолинурина и их метаболитов в воде, почве и растительном материале ..... 289
2. Методические указания по определению актеллика растительной продукции, почве и воде ..... 296