

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.

"Утвержден"

Заместитель Главного государственного
санитарного врача СССР

А.И. Заиченко

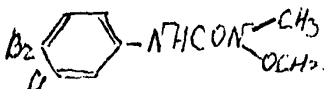
28 января 1980г. № 2137-80

Методические указания по определению остаточных количеств
гербицида малорана в почвах с различным содержанием гумуса
методом ТСХ

I. Краткая характеристика препарата

Гербицид малоран выпускается фирмой Цибо в Швейцарии.

Малоран - *N*-(3-хлор-4-бромфенил)-*N*-метокси-*N*-метилмоче-
вина - твердое кристаллическое вещество, слабо растворимое в воде
(36 мг в литре) и хорошо в органических растворителях (этаноле,
хлороформе, ацетоне и др.). Точка плавления 94-96°C. Молекулярный
вес - 93,6. Препарат малотоксичен для теплокровных животных и че-
ловека. LD_{50} для крыс - 8574 мг/кг, для собак - 1103 мг/кг веса.



2. Методика определения гербицида малорана в почвах с различным содержанием гумуса при помощи тонкослойной хроматографии

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода - Методика определения
малорана, как большинства производных фенилкарбаматов, основана

на излучении препарата из исследуемой пробы хлороформом, очистке, отгонке, обезвоживании употребленного растворителя и хроматографировании в тонком слое окиси алюминия, в системе четыреххлористого углерода и диэтилового эфира (3:2).

Броко-розовые пятна малорана обнаруживаются на пластинке после термического разложения его (150-170°C) до ароматических аминов, диазотирования последнего нитритом натрия и азосочетания солей производных фенилдиазонила с I-нафтолом.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода приведена в таблице I.

Таблица I.

Тип поч- вы по содержа- нию гума- са, %	Предел об- наружения, мг/кг	Число парал- лельных оп- ределений, (n)	Размах варьи- рования, %	Среднее про- значение, опреде- лений, %	Стан- дартное отклоне- ние, %	Относи- тельное стандар- тное от- клонение %
0,5-1,5	0,05	6	5	90	2,00	2,20
1,5-3,5	0,08	6	10	85	2,20	2,44
3,5-6,0	0,10	6	15	75	4,00	4,44

Избирательность метода: определению могут мешать мочевино-производные гербициды, имеющие близкое значение R_f .

2.2. Реактивы и растворы

Диэтиловый эфир

Калий едкий, ч., таблетированный

Кальций серноокислый ($\text{CaO} \cdot \text{xH}_2\text{O}$), чда, просушенный в сушиль-
ном шкафу при температуре 160°C, в течение шести часов

Натрий серноокислый безводный, чда, ГОСТ 4166-66

I-Нафтол, чда, ГОСТ 5838-70

Нитрит натрия, чда, ГОСТ 4197-66

Окись алюминия для хроматографии, МРТУ 6-09-5296-68 Пст.

Серная кислота, ч., ГОСТ 4204-66

Соляная кислота, ч., ГОСТ 3118-67

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 3160-51

Углерод четыреххлористый, чда, ГОСТ 5827-68

Этанол ректификат, МРТУ 6-09-6515-70

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Аппарат для встряхивания, АБУ-I

Баня водяная, ТБ-IIО

Воронки конические, Ia

Воронки делительные

Вакуумный насос, ВН-46I-M

Вакуумная установка для отгонки растворителя

Колбы конические, КНИШ

Колбы плоскодонные, ПНШ

Пульверизаторы для опрыскивания пластинок

Термостат, ТС-80

Хроматографическая камера - сосуд четырехугольный, СЧ

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Получение химически чистого малорана

Технический препарат малорана растворяют в хлороформе или этаноле (до насыщения) и оставляют на 30 мин. в теплой водяной бане ($40-50^{\circ}\text{C}$), затем отфильтровывают через бумажный фильтр. Фильтрат выпаривают до небольшого объема и досушивают на воздухе на часовом стекле. При испарении растворителя выпадают белые кристаллы гербицида. *Рр* малорана в спирте - 0,53; хлороформе - 0,55.

Для обнаружения препарата на пластинке используются два проявляющих реактива:

1. 46 мл H_2O + 4 мл HCl (уд. вес 1,18) + 1 г нитрита натрия;

2. 2,8 г KOH растворяют в 50 мл H_2O и добавляют 0,1 г I -нафта. Реактивы должны быть свежеприготовленными.

Стандартный раствор малорана - в одном из указанных растворителей с содержанием 100 или 200 мкг/мл. Хранится в прохладном месте. Срок хранения 4-6 месяцев.

2.4.2. Приготовление пластинок

В качестве сорбента берут окись алюминия и кальций серноокислый, предварительно просеянные через нейлоновое сито (100 меш).

Примечание: чтобы избавиться от хлоридов, которые на пластинках создают фон, часто мешающий определить истинное количество препарата, следует Al_2O_3 предварительно очистить. Для этого адсорбент промывается дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на ион хлора, затем отделить алюминия окись на воронке Бухнера и высушить на воздухе.

Пластинки, приготовленные из такой окиси не дают фона после проявления.

Для приготовления 8-10 пластинок (9x12 см) необходимо смешать 50 г окиси алюминия и 5 г сернокислого кальция. Смесь помещают в колбу и добавляют 75 мл воды, встряхивают 20 минут на качалке. Около 8 г массы, покачивая, равномерно распределяют по поверхности пластины. Подготовленные для хроматографии пластины сушат при комнатной температуре на воздухе и хранят в эксикаторе.

В качестве подвижной фазы брали смесь четыреххлористого углерода с диэтиловым эфиром в объемном соотношении 3:2.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Извлечение препарата из почв с различным содержанием гумуса

а) Ободененные почвы (% гумуса от 0,5 до 1,5).

100 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито, заливают хлороформом и ставят на аппарат для встряхивания на 1 час. Затем растворитель отфильтровывают через бумажный фильтр с безводным сернокислым натрием. Почву трижды промывают растворителем по 25 мл. Экстракты объединяют и выпаривают досуха.

б) Почва со средним содержанием гумуса (от 1,5 до 3,5 %).

В данном случае пробы почвы, залитые растворителем, оставляют на ночь. Процесс встряхивания на качалке удлиняют до 3-х раз по 30 минут, каждый раз смывая новой порцией растворителя. Остальные манипуляции те же.

в) Почва с высоким содержанием гумуса (от 3,5 до 6,0 %).

100 г почвы заливают ацетоном и оставляют на ночь, затем пробу ставят на качалку (аппарат для встряхивания) и встряхивают 3 раза по 30 минут, каждый раз смывая 50 мл ацетона. Затем объединяют экстракты и фильтруют через воронку с безводным сернокислым натрием, выпаривают до объема 0,1 мл и наносят на пластинку.

2.5.2. Хроматографирование

На пластинки наносят стандартные растворы и испытываемые пробы, последние трижды обмываются чистым растворителем по 0,1 мл.

Подвижным растворителем служит смесь четыреххлористого углерода и диэтилового эфира (3:2).

После того как растворитель поднимется на 8-12 см, пластинку снимают, отмечают линии фронта и оставляют на несколько минут на воздухе. Затем пластинку помещают в сушильный шкаф, где температура достигает 150-170°C на 45-60 минут. После охлаждения пластинки обрабатывают проявителями №1 и №2 (см. стр. 3). Малоран проявляется в виде ярко-розовых пятен.

2.6. Расчет результатов анализа ведется по формуле, предложенной Клисенко

$$X = \frac{A}{B} \quad , \quad \text{где}$$

X - содержание препарата в пробе в мг/кг;

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

B - вес или объем исследуемой пробы.

3. Требования безопасности

Необходимо соблюдать требования безопасности обычно рекомендуемые для работы с органическими растворителями, концентрированными кислотами. Строго руководствоваться с "Правилами по технике безопасности в химических лабораториях".

4. Авторы:

Настоящие методические указания по определению остаточных количеств гербицида малорана в почвах с различным содержанием гумуса методом ТСХ разработано

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

Арутюнян Женей Арменаковной - мл.н.с. лаборатории биохимии растений и вредных организмов института защиты растений МСХ Армянской ССР.

5. Литература

1. Клисенко М.А. и др. Химический анализ микроколичеств ядохимикатов. М., 1972.
2. Казарина Е.И., Сабурова П.В. Фотоколориметрическое определение гербицида монурона в тканях растений.

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-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 тендэкса 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, 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 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