

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 с 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, аграрохимических, 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 И.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

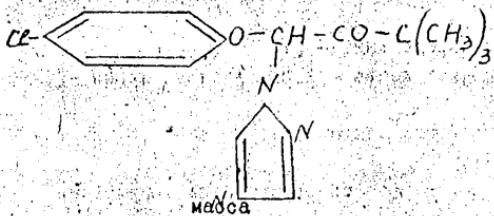
" 19 октября 1979 г. № 2068-79

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

I. Краткая характеристика препарата

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

Активное вещество байлетона: 1-(4хлор-фенокси)3,3 диметил-1-(1Н-1,2,4-триазолил-1)-2-бутанон.



Молекулярная масса 293,7. Температура плавления: 22,3°C. Растворим в воде (0,026г. действующего вещества на 100г. растворителя при 20°C). Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Стабильность: не разлагается в течение 24 часов при 20° в 0,1н-H₂SO₄ и NaOH.

Байлетон, применяемый в рекомендемых нормах расхода, нетоксичен. LD₅₀ для крыс при оральном введении равно 2500 мг л.в./кг живого веса. Действующее начало фунгицида безвредно для пчел. Бай-

байетон рекомендуется в форме 5 и 25% смачивающегося порошка. В этих нормах расхода препарата гифитотоксичен.

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

2.1. Основные положения.

2.1.1. 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 "силифол".

Рекомендуются три равнозначных подвижных фазы: гексан и ацетон (72:28); изооктан и ацетон (70:30); бензол и этилацетат (90:10). Пятна байетона проявляются на пластинке после опрыскивания смесью бромфенолово-синего с азотникислым серебром и затем лимонной кислотой.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода:

Диапазон определяемых концентраций - 0,05-20 мкг.

Предел обнаружения для томатов - 0,02мг/кг, для огурцов 0,08 мг/кг.

Размах варьирования: почва - 10%, листья, корни - 20%, плоды - 20%.

Среднее значение определения: почва - 90%, листья, корни - 73%, плоды - 75%.

Число параллельных определений - 6.

Стандартное отклонение: почва - 1,8%, 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в течение 1-2 суток прокаливают при температуре 180°C 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 реагенты: 1) 0,4% ацетоновый раствор сине-зомбенолово-синего с 2% водным раствором азотнокислого серебра в разных объемах. Для осветления фона пластиинки после опрыскивания проявителем I 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 ЭП18-67

Спирт этиловый. ТУ 19П-39-69

Спирт метиловый. х.ч. ГОСТ 6995-67

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

Уксусная кислота, х.ч. ГОСТ 61-69

Хлороборм, 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

Никропипетки для нанесения стандартных и испытуемых растворов.

Пластинки для хроматографии "силифол" размером 50x150 мм
производство Чехословакии.

Пластинки стеклянные размером 50x150 мм с тонким слоем си-
ликагеля.

Пульверизаторы для опрыскивания пластинок.

Ротационный испаритель. ИР-І

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 фирины 25% смачивающегося порошка байлетона готовят насыщенный раствор в этиловом спирте, помещают его на водяную баню при 35-40°C 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 см³ 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°C. Получают силикагель с III степенью активности по йодомангу). Сушат пластики в горизонтальном положении в течение 15-16 час. при комнатной температуре и хранят в экскаторе или С-боксе.

2.5. Выполнение 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°C, 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°C 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. Экстракти объединить, 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 реагентом.

Байлетон проявляется, как правило, в виде двух симых пятен на желтом фоне пластиинки с R_f I -0,22 и R_f 2 -0,56 на пластиинке "си-луфол"; 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:

$$X = \frac{A \times \bar{S}_{\text{пробы}}}{B \times \bar{S}_{\text{стандarta}}} , \text{ где}$$

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;

$\bar{S}_{\text{пробы}}$ - площадь пятна анализируемой пробы в мм^2 ;

$\bar{S}_{\text{стандarta}}$ - 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".

Принципы ДОК и ПДК байлетона не установлены.

2.8. Литература.

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

Настоящие методические указания по определению остаточных количеств фунгицида байлотона 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 Карапета Вараздатовной - мл.н.с. в лаборатории биохимии растений и вредных организмов института защиты растений МСХ Армянской ССР.
- 3) Папоян Фрунзе Арутаваздовичем - зав. отдела фитопатологии института защиты растений МСХ Армянской ССР.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Хлорсодержание пестициды

1. Методические указания по определению нафрана 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

Фосфорсодержание 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 дурсбиона 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

6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "Н" в рисе и воде газожидкостной хроматографией	93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фениндроксона и п-нитрокреазола 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 малорена 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 тенекса в воде и почве	136
5. Методические указания по определению ФДН (N,N' -диметил- N -(3-хлорфенил)-гуанидин) в огурцах и воде методом тонкослойной хроматографии	139
6. Методические указания по определению дитана М-45 в продуктах питания растительного происхождения и воде	149
 П. Гетероциклические соединения	
7. Методические указания по определению базаграна в воде, почве, зерне и растительном материале	152

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-хроматогра- фическому определению бентазона в почве и растениях	166
10. Методические указания по определению диквата в се- менах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом	174
II. Методические указания по определению метазина в во- де, почве, овоцах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента	181
12. Методические указания по определению остаточных ко- личеств сим-триазиновых гербицидов (симазина, эт- разина, пропазина, прометрина, семерона, мезорани- ла, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией	188
13. Методические указания по определению котофора в се- менах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое	198
14. Методические указания по определению ронстара (ок- сидазона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии	205
15. Методические указания по определению тачигарена в воде методом тонкослойной хроматографии	209
16. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газо- жидкостной хроматографии	214
17. Методические указания по определению трифорина в воде	220
18. Методические указания по определению остаточных ко- личеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией	227
19. Методические указания по определению остаточных ко- личеств фоназона в почве, воде, свекле и раститель- ных объектах газожидкостной хроматографией	234

Прочие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств хлората магния полярографическим методом ...	243
2. Методические указания по определению нитрона 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 ви-руса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом	280

Дополнения

1. Хроматографическое определение микроколичеств грапанида, линурона, монолинуриона и их метаболов в воде, почве и растительном материале	289
2. Методические указания по определению актеллика растительной продукции, почве и воде	296