

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ  
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ  
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**по определению микроколичеств**  
**пестицидов в продуктах питания,**  
**кормах и внешней среде**

к. 16, р. II

Данные методики апробированы и рекомендованы  
в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии  
болезнями растений и сорняками

## УТВЕРЖАЮ

Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР

Д.И. Заиченко

27.04

1984 г.

№ 3001-84

## ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЛАНТВАКСА В ЗЕРНЕ И ВОДЕ

ХРОМАТОГРАФИЕЙ В ТОНКОМ СЛОЕ

I. Краткая характеристика препарата.

Плантвакс (оксикарбоксин)-2-метил-5,6-дигидро-1,4-экоктини-4,4-диоксид-5-карбоновой кислоты алилд.

Структурная формула:

Эмпирическая формула:  $C_{12}H_{13}O_4S$ 

Молекулярная масса: 267,5

Температура плавления: 127,5-130°C

В I в растворителя растворяется (г в 1 мл растворителя): в воде I, в бензоле 34, в ацетоне 360, в метаноле 70, в этилоле 30.

Выпускается в виде 20%-ного р.в., 10%-ного дуста и 5%-ных гранул.

Д<sub>50</sub> для крыс - 2000 мг/кг.

Плантвакс - системный фунгицид, рекомендуемый для борьбы с ризктовой гнилью.

2. Методика определения плантвакса в зерне и воде.2.1. Основные положения.2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на выделении пестицида на водорастворимой пробе

хлороформом и дальнейшем определении методом хроматографии в тонком слое адсорбента ("Силуфол", силикагель).

В качестве подвижного растворителя использовали смесь хлороформа и эфира в соотношении = 5:2.

Обнаружение зон локализации пестицида в тонком слое сорбента основано на термическом либо УФ-разложении препарата до аминосоединения, диазотировании его нитритом натрия в солянокислой среде и азосочетании полученных солей фенилдиазония с *N*(1-нафтилэтилендиамином) либо *α*-нафтиламином, *α*-нафтолом.

Возможно обнаружение зон локализации плантвакса другим способом: УФ-разложение препарата, *N*-галогенирование с последующим проявлением образующихся продуктов о-толидином (или йод-крахмальным реактивом).

### 2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Нижний предел обнаружения плантвакса с помощью реакции диазотирования и азосочетания - 0,2 мкг (*N*-1-нафтилэтилендиамин), 0,5 мкг (*α*-нафтиламин), 1,0 мкг (*α*-нафтол), с помощью реакции *N*-галогенирования - 0,5-1,0 мкг.

Чувствительность определения плантвакса в зерна - 0,07 мг/кг, в воде - 0,015 мг/л.

Средний процент определения заданных количеств пестицида (0,1 мг/л или мг/кг) - 68,0 (в зерне), 35,0 (в воде), стандартное отклонение 17,6% (зерно), 5% (вода).

Диапазон определяемых концентраций - 0,5-10 мкг.

Доверительный интервал среднего при  $P=0,95$  и  $p=5$  85,0 $\pm$ 4,9% (для воды) и 68,0 $\pm$ 14,0% (для зерна)

### 2.2. Реактивы и растворы.

Алюминия окись II степени активности, МРТУ 6-09-5296-68

Ацетон, х.ч., ГОСТ 2603-71

Гипс (кальций сернокислый  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). В течение 2 суток прокаливает при 180°C и просеивает через сито 100 меш.

Калия йодид, х.ч., ГОСТ 4232-74

Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3116-77

Калий едкий, ч.д.а., ГОСТ 9286-78

Крахмал водорастворимый, ч., ГОСТ 10163-76

Метилен хлористый, ТУ 6-09-3116-74, х.ч.

Натрий азотиотиоксидий, х.ч., ГОСТ 4197-75  
 Пластинки "Силуфол" (ЧССР)  
 Натрий серникоксидий безводный, ГОСТ 4166-76, х.ч.  
 Калия перманганат, ГОСТ 20490-75, х.ч.  
 α - нафтиламин, ч.д.а., ГОСТ 8827-74  
 α -нафтол, ч.д.а., ГОСТ 5838-70  
 N -(1-нафтилэтилендиамин)дигидрохлорид, ч,ТУ 6-09-2544-72  
 O -толидин, МРТУ 6-09-6337-69  
 Силикагель "Д" (5-40 мк), (ЧССР)  
 Хлороформ, х.ч., ГОСТ 200-15-74  
 Эфир для наркоза, Госфармакопия СССР

Проявляющие реагенты (готовят непосредственно перед применением). №1. а) К смеси, состоящей из 46 мл дистиллированной воды и 4 мл концентрированной соляной кислоты, прибавляют 1 г азотиотиоксида натрия.

б). N-(1-нафтилэтилендиамин)дигидрохлорид, 1%-ный раствор в этиловом спирте.

в). α-нафтиламин, 10%-ный раствор в этиловом спирте

г). α-нафтол (3г едкого калия растворяют в 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 0,5 г α-нафтола).

№2. Хлорирующий реагент. Готовят смесь равных объемов 1,5%-ного раствора перманганата калия и 12%-ного раствора соляной кислоты.

0-Толидиновый реагент. а). 0,1 г о-толидина растворяют в 0,1 мл уксусной кислоты.

б). 0,4 г йодистого калия растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды.

Растворы а) и б) объединяют и разбавляют водой до 100 мл.

Йод-крахмальный реагент. Готовят 1%-ный раствор йодистого калия и 2%-ный водный раствор крахмала, последний заваривают. Смешивают эти растворы в соотношении 1:1.

Стандартный раствор пивнтракоза готовят растворением 10 мг препарата в ацетоне (50 мл). Раствор содержит 200 мкг/мл.

### 2.3. Приборы и посуда.

Баня водяная, ТУ 64-1-2850-76

Воронки химические, диаметр 6 см., ГОСТ 26-13-64

х) Расход реагентов на одну пластинку - 5 мл

Воронки делительные, емк. 250, 500 мл, ГОСТ 10054-75  
 Камера для опрыскивания, ТУ II-430-70  
 Камера для хроматографирования размером 150-200 мм  
 Колбы мерные, емк. 50, 100 мл, ГОСТ 1776-74  
 Колбы круглодонные, н/ш, емк. 150, 200 мл, ГОСТ 10-394-63  
 Лампа кварцевая ПРК-4 или ПРК-7  
 Микропипетка, ГОСТ 1770-74 (для нанесения стандартного раствора).

Пластинки стеклянные размером 90x 120 мм  
 Пипетки емк. 1, 5, 10 мл, ГОСТ 1770-74  
 Прибор для отгонки растворителя,  
 Пульверизаторы стеклянные, ГОСТ 10391-74  
 Цилиндры мерные, емк. 25, 50, 100, 250 мл, ГОСТ 1770-74

#### 2.4. Подготовка к определению.

##### 2.4.1. Приготовление пластинок.

1,5 г растворимого крахмала заваривают в 15 мл воды, прибавляют 110 мл воды и 40 г оксида кальция "Л" (или 60 г оксид алюминия), размешивают до образования однородной массы и по 5 г наносят на стеклянные пластинки, равномерно распределяя ее по поверхности. Сушат пластинки на воздухе в течение суток при комнатной температуре.

##### 2.4.2. Отбор проб.

Пробы для проведения анализа отбираются согласно унифицированным правилам отбора сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов, утвержденным <sup>санитарного</sup> Зам. Главного государственного врача СССР №2051-79г.

#### 2.5. Проведение определения.

##### 2.5.1. Экстракция, очистка экстракта.

Зерно. 25-50г. зерна (пшеница, овес) помещают в коническую колбу, приливают хлороформ в таком количестве, (~ 50 мл), чтобы проба была полностью покрыта им и экстрагируют в течение 1 часа, периодически перемешивая пробу.

Экстракцию повторяют еще дважды по 50 мл растворителя, проводя экстракцию в течение 30<sup>мин</sup> каждый раз. Экстракты объе

единицы и фильтруют через бумажный фильтр (синяя лента). Упаривают на ротационном испарителе досуха. Колбы охлаждают. Прибавляют 20 мл смеси, воды и ацетона в соотношении 3:1. Помещают колбы в морозильную камеру холодильника на 1,5-2 часа. Производят фильтрацию растворов через плотный бумажный фильтр (синяя лента). Прибавляют несколько капель соляной кислоты (конц.) до  $\text{pH}=1$  и производят экстракцию хлороформом трижды по 20 мл каждый раз в течение 5 мин. Экстракты объединяют и пропускают через воронку, наполненную б/в сернокислым натрием. Упаривают на ротационном испарителе до небольшого объема (0,05 мл) и наносят на хроматографическую пластинку. В качестве свидетеля наносят стандартный раствор платвакса (200 мкг/мл) в количестве 5-10 мкг.

Вода. 200 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку, подкисляют соляной кислотой до  $\text{pH}=1$  и экстрагируют хлороформом или хлористым метилом трижды по 50 мл. Экстракты объединяют и фильтруют через слой безводного сернокислого натрия и упаривают до небольшого объема (0,05 мл). Сконцентрированную пробу количественно наносят на хроматографическую пластинку.

### 2.5.2. Хроматографирование.

Производят хроматографирование экстрактов в системе растворителя хлороформ+эфир = 5:2<sup>х</sup>. Когда фронт растворителя поднимется на высоту 10 см, пластинку вынимают, сушат на воздухе и облучают УФ-светом в течение 30 мин. на расстоянии 25 см от источника. Обработывают пластинку проявляющим реактивом №1 (вначале реактивом а), через 1 мин. - реактивом б) или д), г). При наличии платвакса появляются пятна сиреневого ( $M_1$ -I-нафтилэтилendiамин) или розового цвета ( $d_1$ -нафтиламин,  $d_2$ -нафтол). Величина  $R_f$  платвакса 0,38-0,40 ("Силуфол"), 0,77 (силикагель) и 0,70 (окись алюминия)

Другой метод обнаружения платвакса состоит в следующем. После УФ-разложения препарата производят хлорирование, помещают пластинку в эксикатор, на дне которого находится хлорирующий реактив, в течение 3-х минут. Пластинку вынимают из эксикатора и оставляют в вытяжном шкафу в течение 1 часа для удаления избытка хлора. Обработывают пластинку о-толидиновым или вод-крахмальным реактивом. Сушат пластинку на воздухе и облучают УФ-светом в течение 5 мин. При наличии платвакса появляются пятна сине-фиолетового цвета.

---

<sup>х</sup> - Объем подвижной фазы на камеру размером  $h=20\text{ см}$ ,  $d=1\text{ см}$ , составляет 50 мл.

### 2.6. Обработка результатов анализа.

Количественное определение производится путем сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартных растворов.

Пропорциональная зависимость между площадью пятна и концентрацией препарата наблюдается до 10 мкг. При большем содержании на пластинку наносят часть раствора.

Содержание препарата в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A \cdot S_2}{P \cdot S_1}$$

где: X - содержание препарата в анализируемой пробе, мг/кг;  
 A - содержание препарата в стандартном растворе, мкг;  
 $S_1$  - площадь пятна стандартного раствора, мм<sup>2</sup>;  
 $S_2$  - площадь пятна пробы, мм<sup>2</sup>;  
 P - масса пробы, взятой на анализ, г

### 2.7. Требования техники безопасности.

Соблюдать требования техники безопасности, обычно рекомендуемые для работы с органическими растворителями, УФ-облучением.

### 2.8 Разработчики

Киселева Н.И., Тивомежко В.А., ВНИИГИНТОКС, г. Емва