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

gost.e-ecolog.ru

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

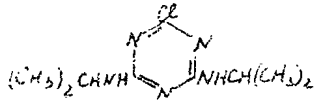
"28" ..января.....1980г.

№ 2145-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ СИММ-ТРИАЗИНОВЫХ ГЕРБИЦИДОВ (СИМАЗИНА, АТРАЗИНА, ПРОПАЗИНА, ПРОМЕТРИНА, СЕМЕРОНА, МЕЗОРАНИЛА, МЕТАЗИНА, МЕТОПРОТРИНА) В ПОЧВЕ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

I. Краткая характеристика препаратов

Триазиновые гербициды - эффективные средства борьбы с сорняками в посевах кукурузы, моркови, капусты, злаков, на плодовых и виноградных плантациях.

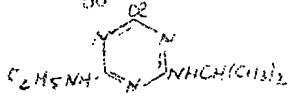


Пропазин (гезамил, милоград, приматол П, Г-30028)

Мол.масса 229.5

Действующее начало препарата 2-хлор-4,6-бис(изопропиламино)-симм-триазин. Т.пл. 212-214°С. Растворимость в воде 8,6 мг/л. Плохо растворяется в большинстве органических растворителей.

$ЛД_{50}$ для крыс 5000 мг/кг

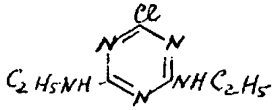


Атразин приматол А, изоприм, Г-30027)

Мол.масса 215,5

Действующее начало препарата 2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазин. Т.пл. 173-175°С. Растворимость в воде 33 мг/л, растворимость в 100 г органических растворителей: диметилформамиде 1200 мг, хлороформе 5200 мг, метиловом спирте 1800 мг, пентане 36 мг.

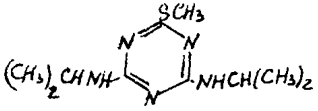
$ЛД_{50}$ для крыс 3080 мг/кг



Симазин (приматол С, изотол, Г-27692)

Мол.масса 201,5

Действующее начало препарата 2-хлор-4,6-бис(этиламино)-симм-триазин. Т.пл.225-227°С. Растворимость в воде 5 мг/л. Растворимость в 100 г органических растворителей: метаноле 400 мг, петролейном эфире 2 мг, хлороформе 900 мг. $ЛД_{50}$ для крыс 5000 мг/кг.

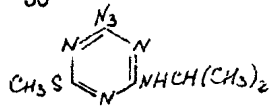


Прометрин (гезапакс, капарол, Г-34161/

Мол.масса 241,0

Действующее начало препарата 2-метилмеркапто-4,6-бис(изопропиламино)-симм-триазин. Т.пл.118-120°С. Растворимость в воде 48мг/л. Хорошо растворим в органических растворителях.

$ЛД_{50}$ для крыс 3750 мг/кг.

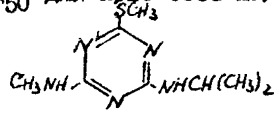


Мезоранил (азипротрин, брасоран, Н-7019)

Мол.масса 197.0

Действующее начало препарата 2-азидо-4-метилмеркапто-6-изопропиламино-симм-триазин. Т.пл.91-93°С. Растворимость в воде 75 мг/л. Хорошо растворим в органических растворителях.

$ЛД_{50}$ для крыс 5833 мг/кг.

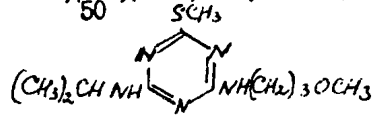


Семерон (десметрин, Г-34360)

Мол.масса 185,0

Действующее начало препарата 2-метилмеркапто-4-метиламино-6-изопропиламино-симм-триазин. Т.пл.84-86°С. Растворимость в воде 580 мг/л. Хорошо растворим во многих органических растворителях.

$ЛД_{50}$ для крыс 1390 мг/кг.

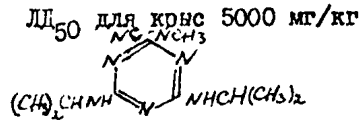


Метопротрин (гезаран, Г-36393)

Мол.масса 271,0

Действующее начало препарата 2-метилмеркапто-4-изопропиламино--6-(3-метоксипропиламино)-симм-триазин. Т.пл.68-70°С. Растворимость в воде 320 мг/л. Хорошо растворим в органических растворителях.

$ЛД_{50}$ для крыс 5000 мг/кг.



Метазин

Мол.масса 249,0

Действующее начало препарата 2-*N*-метил-*N*-цианамино-4,6-бис-изопропил-амино-симм-триазин. Хорошо растворим во многих органических растворителях.

Предельно-допустимая концентрация большинства симм-триазиновых гербицидов в почве еще не установлена, ПДК прометрина в почве 0,5 мг/кг.

2. Методика определения триазиновых гербицидов в почве газожидкостной хроматографией.

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении гербицидов из почвы любого состава ацетоном, очистке экстракта перераспределением в соляную кислоту, а затем, после подщелачивания раствора в хлороформ с последующим определением методом газожидкостной хроматографии с термионным детектором.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода представлена в табл.№ 1.

2.I.3. Избирательность метода.

Метод селективен. Фосфорорганические пестициды определению не мешают.

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, осч, ГОСТ 2603-7I, свежеперегнанный

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 20015-74, свежеперегнанный

HCl 0,1н, фиксанал, ТУ-6-09-2540-75

KOH 4Н, ГОСТ 4203-65

Хроматон N-AW-HMDS (0,25-0,16 мм) с 2,5% апьезона L +2,5% карбовакса 20М.

Na_2SO_4, х.ч. безводный, ГОСТ 4I-66-76.

Азот особой чистоты.

Водород, получаемый из генератора водорода или получаемый из баллона.

Воздух, получаемый из баллона или нагнетаемый компрессором.

Стандартные растворы гербицидов в ацетоне:

Раствор А. Пропазина, атразина, симазина, прометрина, семерона, метазина - по I00 мг/мкл (мкг/мл)

метапротрина - I50 мг/мкл (мкг/мл)

мезоранила - 200 мг/мкл (мкг/мл)

Для приготовления стандартного раствора А в мерную колбу емкостью I00 мл взвешивают последовательно с точностью ±0,0002 г по I0 мг пропазина, атразина, симазина, прометрина, семерона, метазина, затем I5 мг метопротрина и 20 мг мезоранила. Содержимое колбы растворяют в 50 мл ацетона, а затем доводят до метки тем же растворителем.

Раствор Б. Пропазина, атразина, симазина, прометрина, семерона, метазина - по 10 нг/мкл (мкг/мл)

метопротрина - 15 нг/мкл (мкг/мл)

мезоранила - 20 нг/мкл (мкг/мл)

Для приготовления раствора Б из раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл пипеткой отбирают 10 мл, доводят до метки ацетоном.

Раствор В. Пропазина, атразина, симазина, прометрина, семерона, метазина - по 2 нг/мкл (мкг/мл)

метопротрина - 3 нг/мкл (мкг/мл)

мезоранила - 4 нг/мкл (мкг/мл)

Для приготовления раствора В из раствора Б в мерную колбу емкостью 100 мл пипеткой отбирают 20 мл, доводят объем до метки ацетоном. Растворы А,Б и В стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 месяцев.

2.3. Приборы и посуда.

Хроматограф Цвет-106 или аналогичный прибор с ТИД

Аппарат для встряхивания

Ротационный вакуумный испаритель

Делительные воронки на 250 мл ГОСТ 10054-75

Генератор водорода

Секундомер

Колбы круглодонные на 500 мл ГОСТ 10394-72

Колбы плоскодонные на 100 и 500 мл ГОСТ 10394-72

Мерные колбы на 100 мл ГОСТ 1770-74

Пипетки на 10 мл ГОСТ 1770-74

Почвенное сито

Микрошприц на 10 мкл.

2.4. Отбор проб.

Пробу почвы любого состава анализируют в естественно-влажном состоянии. Воздушно-сухую почву увлажняют водой из расчета 20% от веса. Предварительно почву просеивают через почвенное сито. Навеска почвы 100 г.

2.5 Ход определения.

Навеску почвы помещают в плоскодонную колбу емкостью 500 мл, заливают 200 мл ацетона и экстрагируют гербициды в течение 1 часа с помощью механического встряхивания. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбу на 500 мл. Операцию повторяют еще 2 раза 200 и 100 мл ацетона, встряхивая почву с растворителем каждый раз по часу. Объединенный экстракт упаривают с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 1-2 мл. В колбу добавляют 30 мл 0,1Н раствора соляной кислоты. Раствор фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку и промывают колбу и фильтр двумя порциями по 15 мл соляной кислоты. К солянокислому раствору добавляют 2 мл 4Н раствора КОН до pH 8-10. Гербициды извлекают из водного раствора двойной экстракцией хлороформом порциями по 30 мл. После разделения слоев водный слой отбрасывают, а объединенный хлороформный слой сушат над безводным сульфатом натрия. Высушенный экстракт фильтруют в грушевидную колбу на 25 мл и порциями отгоняют растворитель с помощью ротационного вакуумного испарителя. Последнюю порцию хлороформа отгоняют досуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 2 мл ацетона, колбу закрывают пробкой на клипе, тщательно смывают стенки колбы растворителем и вводят в хроматограф 2-5 мкл

полученного раствора

Условия хроматографирования

Хроматограф Цвет-106 с термионным детектором.

Наситель колонки	Хроматон N-AW-НМДС (0,125-0,160мм) с 2,5% апьезона L +2,5% карбовакса 20М	Хроматон N-AW-НМДС (0,125-0,160мм) с 2% ПДЭГС	Хроматон N-супер (0,16-0,20мм) с 3% SE-30
Колонка стеклянная длина х внутр. диаметр	180смх3,5мм	150смх3,5мм	250смх 3,5мм
Скорость протяжки ленты самописца	0,33см/мин	0,33см/мин	0,33 см/мин
Рабочая шкала электрометра	$5 \cdot 10^{-10}$ А	$2 \cdot 10^{-10}$ А	$5 \cdot 10^{-10}$ А
Температура колонки	230°С	180°С	180°С
испарителя	220°С	200°С	200°С
Скорость газа-носителя	60мл/мин	75мл/мин	60мл/мин
водорода	16мл/мин	18мл/мин	15мл/мин
воздуха	150мл/мин	180мл/мин	150мл/мин
Время удерживания:			
пропазин	2мин 33с	4мин 33с	3мин 30с) I пик
атразин	3мин 6с	6мин 10с	3мин 29с)
симазин	3мин 47с	8мин 10с I пик	3мин 19с
прометрин	4 мин	6мин 10с	6мин 30с
семерон	4мин 51с	9мин 20с	5 мин 27с
мезоранил	6мин 37с	17 мин 15с	4 мин 40с
метопротрин	9мин 50с	31мин 10с	18мин 40с
метазин	13мин 10с	29 мин 35с	11 мин 28с

В хроматограф вводят 2-5 мкл рабочего раствора.

Линейность детектирования сохраняется в пределах для пропазина, атразина, симазина, прометрина, семерона, метазина 10-150 нг,

метопротрина 15-300 нг,

мезоранила 20-500 нг.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартами по высоте пиков.

Если при введении в хроматограф получают слишком большие пики или происходит "зашкаливание", готовят более разбавленные растворы, добавляя в конечный раствор пипеткой дополнительное замеренное количество ацетона.

2.6 Обработка результатов анализа.

Содержание гербицидов в анализируемой пробе в мг/кг вычисляют по формуле:

$$C = \frac{H_{рп} \cdot C_{ст} \cdot У}{H_{ст} \cdot У_а \cdot А} \text{ мгк/кг, где}$$

$H_{рп}$ – высота пика анализируемой пробы в мм

$H_{ст}$ – высота пика стандарта в мм

$У_а$ – объем аликвоты, которую вводит в хроматограф в мкл

$C_{ст}$ – содержание гербицида в стандарте в нг

$У$ – объем рабочего раствора в мл

$А$ – навеска анализируемой пробы почвы в пересчете на воздушно-сухую в г.

3. Требования безопасности

Необходимо соблюдать правила безопасности, принятые для работы с легковоспламеняющимися жидкостями и ядовитыми веществами.

4. Литература

1. Лещинская Л.И., Новикова К.Ф., "Определение остаточных количеств триазиновых гербицидов в воде и зерне кукурузы методом ГЖХ с термионным детектором в сб. "Материалы симпозиума."

"Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля", Тарту, 1978г., стр.85-91.

5. Авторы

Л.И.Лещинская, К.Ф.Новикова, Е.И.Косачева, Всесоюзный научно-исследовательский институт химических средств защиты растений, Москва.

Методические указания рекомендованы в качестве дополнения к методу определения остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симазина, атразина, пропазина, прометрина, приматола-М) в зерне кукурузы и воде методом ГЖХ с термоионным детектором. Л.И.Лещинская, К.Ф.Новикова, утвержден, декабрь 1976г. №1542.

При разработке методических указаний учитывались рекомендации Дронь Л.П. (ВНИИ биологических методов защиты растений) по экстракции прометрина из почвы и очистке экстрактов, предложенные в работе "Спектрофотометрическое определение прометрина в почве и воде, опубликованной в официальном сборнике методов анализа остатков пестицидов, ч.УI, том.П, стр.556.

Таблица I

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

№ №	Наименование гербицида	Мин. детект. кол-во нг	Нижний предел опред. мг/кг	Размах варьирования % R	Средн. знач. определен. $\bar{a}$ %	Станд. откл. % S	Довер. интервал средн. при α=0,95 n=5 %
I	Пропазин	I0	0,05	70,0-III,0	79,0	I3,0	79,0± 16,7
2	Атразин	I0	0,05	70,0-90,5	79,0	5,6	79,0± 7,2
3	Симазин	I0	0,05	70,0-I00,0	84,9	5,4	84,9± 6,9
4	Прометрин	I0	0,05	70,0-98,0	83,5	5,I	83,5± 6,6
5	Семерон	I0	0,05	7I,5-9I,0	83,3	5,I	83,3± 6,6
6	Мезоранил	20	0,I	70,0-90,0	80,3	5,6	80,3± 7,2
7	Метазин	I0	0,05	70,0-9I,5	80,7	6,5	80,7± 8,4
8	Методротрин	I5	0,08	72,0-I00,6	87,6	I0,9	87,6± 14,0

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

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 дурсбана 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

Стр.

6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "П" в рисе и воде газожидкостной хроматографией 93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фенитроксона 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

I. 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 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 дитана 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 байлетона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов I59
9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях I66
I0. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом I74
II. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента I8I
I2. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симазина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезоранила, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией I88
I3. Методические указания по определению котофора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое I98
I4. Методические указания по определению ронстара (оксидиазона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии 205
I5. Методические указания по определению тачигарена в воде методом тонкослойной хроматографии 209
I6. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии 2I4
I7. Методические указания по определению трифорина в воде 220
I8. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией 227
I9. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией 234

Прочие пестициды

I. 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

I. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом 268
2. Методические указания по определению витамицина 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

I. Хроматографическое определение микроколичеств пропанида, линурона, монолинурона и их метаболитов в воде, почве и растительном материале 289
2. Методические указания по определению актеллика растительной продукции, почве и воде 296

gost.e-ecolog.ru