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.

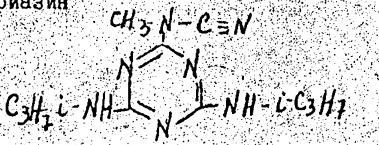
"УТВЕРЖДАЮ"
Зам. Главного Государственного
Санитарного врача СССР
_____ А.И. Заименко

19 октября 1979г. № 2082-79

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕТАЗИНА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, ОВОЩАХ И БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ СОРБЕНТА

I. Характеристика анализируемого пестицида

Метазин - 2 - N - метил - N - цианамино - 4,6-бис-изопропиламино-сим-триазин



$C_{11}H_{19}N_7$ Мол. масса 249,4

Химически чистый препарат представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 112,5 - 115°С. Трудно растворим в воде /10 мг/л/, хорошо в органических растворителях /хлороформ, ацетон, гексан и др./. Технический препарат метазина представляет собой смачивающийся порошок, содержащий 50% действующего вещества.

Метазин малотоксичен для теплокровных животных /для крыс $ЛД_{50}$ составляет 1894 мг/кг/.

Гербицид метазин синтезирован в Армянской сельскохозяйственном институте и рекомендован для применения в борьбе с однодольными и двудольными сорняками в посевах картофеля и других овощных культур. ДОК в пищевых продуктах 0,05 мг/ кг, ПДК в питьевой воде 0,4 мг/л.

2. Методика определения метазина в воде, почве, картофеле, биологическом материале методом тонкослойной хроматографии

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на извлечении препарата из исследуемой пробы органическими растворителями, очистке экстрактов соляной кислотой и

последующем хроматографировании в тонком слое силикагеля. Подвижной фазой служит смесь н-гексана с ацетоном или хлороформа с ацетоном. Пятна метазина обнаруживаются на пластинке после проявления бромфеноловым синим реактивом или раствором о-толидина после N - галогенирования.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций 0,05-I мг/кг. Предел обнаружения I мкг в анализируемой пробе, что соответствует 0,05 мг/кг. Среднее значение определения стандартных количеств составляет 85%; число параллельных определений $n = 5$; стандартное отклонение отдельного результата $\sigma = 2,05$; стандартное отклонение средней величины $\sigma_{\bar{x}} = 0,92$; доверительный интервал среднего результат $\pm$ 3 % /85$\pm$3%/.

2.2. Реактивы и растворы

Ацетон х.ч. ГОСТ 2603-71
Н-гексан, х.ч. ТУ6-09-3375-78
Хлороформ ч.д.а. ГОСТ 3160-51
Натрий сернокислый безводный х.ч. ГОСТ 4166-68
Силикагель КСК, ГОСТ 3956-76 ТУ6-09-2523-72
Кальций сернокислый ч.д.а. ГОСТ 3210-66
Соляная кислота х.ч. ГОСТ 3118-67
Едкий натр х.ч. ГОСТ 4328-66
Бромфеноловый синий водорастворимый, индикатор, ч.д.а. ТУ-09-3719-74
Серебро азотнокислое х.ч. ГОСТ 1277-75
Лимонная кислота х.ч. ГОСТ 3652-69
О-толидин
Калий иодистый
Стандартный раствор метазина х.с. в хлороформе содержанием 100 мкг/л
Вода дистиллированная

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Аппарат для встряхивания ТУ 6421-1081-78
Вытяжной шкаф химический
Шкаф сушильный электрический общелабораторного назначения ТУ 16-531-299-71
Испаритель ротационный ИР-1М ТУ 25-11-917-74
Баня водяная ТУ 46-22-608-75
Камера для опрыскивания
Камера для хроматографирования ГОСТ 10565-75
Пульверизатор стеклянный
Воронка делительная на 250 мл ГОСТ 8613-75
Воронки простые конусообразные с коротким стеблем №5 ГОСТ 8613-75 ТУ 25-11-1061-75
Колбы лабораторные конические на 250 мл ГОСТ 10394-72
Колбы лабораторные круглодонные короткогорлые на 100 мл ГОСТ 10394-72
Колбы мерные со шлифом на 100 мл ГОСТ 1770-74
Пипетки с делениями на 10 мл ГОСТ 20292-74
Фильтры бумажные 11,0 см, ТУ6-09-1678-72
Пластинки стеклянные для нанесения сорбента 9х12 см.
Пластинки для хроматографии "Силуфол" производства ЧССР

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Приготовление растворов

Приготовление стандартного раствора. 10 мг метазина х.ч. растворяют в 100 мл хлороформа. Хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке. Срок хранения 3 месяца.

Приготовление 0,5н раствора соляной кислоты. 43,25 мл концентрированной соляной кислоты / d = 1,1789 г/см^3/ доводят в мерной колбе до 1 л дистиллированной водой. Раствор можно приготовить из фиксанала. Хранить в прохладном месте.

Приготовление 0,5н раствора едкого натра. 20г. едкого натра растворяют в дистиллированной воде и доводят до 1 л. Рекомендуется использовать свежеприготовленный раствор.

Приготовление проявляющих реактивов. I. а/Смесь равных объемов бромфенолового синего %0,4% раствор в ацетоне/ и азотнокислого серебра / 2% водный раствор/. б/ 4%-ный водный раствор лимонной кислоты.

2. 0,2 г о-толидина растворяют в 2 мл уксусной кислоты; 0,8 г йодистого калия растворяют в 2 мл дистиллированной воды, смешивают растворы и доводят водой до 200 мл. Получение хлора – смешивают равные об'емы 8% перманганата калия и I2% раствор соляной кислоты в четыреххлористом углероде, фильтруют через бумажный фильтр и хранят в холодильнике.

Приготовление хроматографических пластинок

Тщательно промытые содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенные стеклянные пластинки протирают этиловым спиртом или диэтиловым эфиром и покрывают сорбционной массой приготовленной из 85 г силикагеля КСК и 2 г гипса, 90 мл воды дист. Силикагель предварительно очищают от примесей. Для этого заливают на I8-20 часов разбавленной соляной кислотой /I:I/, кислоту сливают промывают силикагель водой и кипятят 2-3 часа разбавленной азотной кислотой /I:I/, промывают проточной водопроводной водой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат в сушильном шкафу 4-6 часов при температуре I80°С. Силикагель пробят и просеивают через сито I00 меш. Хранят в склянке с притертой пробкой. I0 г. сорбционной массы равномерно распределяют по всей поверхности пластинки путем ее покачивания. Сушат пластинки при комнатной температуре I8-20 часов. Хранят в эксикаторе.

Отбор пробы

Отбор пробы производится в соответствии с "Правилами отбора проб для анализа пестицидов". Отобранные пробы должны хранится в сухом, затемненном от света месте.

2.5 Описание определения

2.5.I Экстракция и очистка

Вода. I л анализируемой пробы помещают в делительную воронку и экстрагируют трижды хлороформом по 50,30,30 мл. Объединенный экстракт сливают через воронку с 5-7 г безводного сульфата натрия в колбу ротационного испарителя и отгоняют хлороформ до объема 0,I-0,2 мл.

Картофель. 50 г вымытого и измельченного картофеля помещают в колбу с притертой пробкой и заливают н-гексаном до покрытия пробы и оставляют на ночь. Затем пробу экстрагируют трижды гексаном порциями по 20 мл. Объединенный экстракт фильтруют через воронку с безводным сернокислым натрием и отгоняют до объема 0,I-0,2 мл.

Почва. I00 г воздушно-сухой почвы, просеянной через почвенное сито заливают смесью н-гексан-ацетон (I:I) до покрытия пробы. Растворитель отфильтровывают через I8-20 часов и пробу экстрагируют еще трижды этой смесью. Объединенные экстракты фильтруют через воронку с безводным сернокислым натрием и отгоняют растворитель до объема 0,I-0,2 мл.

Биологический материал. I-5 г биологического материала (печень, почки, легкие, селезенка, кровь, мышечная ткань) тщательно растирают с безводным сернокислым натрием и экстрагируют метанол-гексан-ацетон (I:I) трижды порциями по I0 мл, оставляя при этом каждый раз на I час, периодически встряхивая. Экстракты органического растворителя соединяют, сушат безводным сернокислым натрием и упаривают на водяной бане до небольшого остатка. Остатку дают испариться досуха при комнатной температуре. Сухой остаток переносят из колбы в делительную воронку, смывая его 4 раза небольшими порциями 0,5 н соляной кислоты (общий объем 5 мл) через небольшой слой ваты. Нейтрализуют кислоту 0,5 н раствором едкого натра (по индикаторной бумаге) и из этого раствора экстрагируют препарат хлороформом (3 раза по I0 мл), насыщенным водой. Экстракты сушат безводным сернокислым натрием, упаривают на ротационном испарителе досуха.

2.5.2. Хроматографирование

Пробу и стандартные растворы наносят на пластинку так, чтобы размер пятен не превышал 10–12 см. Центр пятна должен находиться на расстоянии 15 мм от нижнего края пластинки. Нанесение проб на пластинку производится с помощью пипеток с оттянутым концом или капилляров. Стандартные растворы наносятся микропипеткой не менее трех /коэффициент вариации равен 4,9% для нижнего предела/. Пластинки с нанесенными пробами помещают в хроматографическую камеру, представляющую собой стеклянный сосуд с притертой пробкой, либо эксикатор. В качестве подвижной фазы служит смесь растворителей гексан-ацетон /10:3/, либо хлороформ-ацетон /9:1/. После того как фронт растворителя поднимется на 10 см пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут на воздухе для полного испарения растворителя. Затем обрабатывают хроматограмму в камере с помощью пульверизатора проявляющим реактивом I /см.п.2.4.1./ сначала раствором "а", пластинку подсушивают и обрабатывают раствором "б". Проявитель 2 можно применять при работе на пластинках с силикагелем КСК. На пластинках "Силуфол" метазин раствором о-толидина не обнаруживается. Перед тем как обрабатывать пластинки раствором о-толидина необходимо выдерживать их 1–2 минуты в атмосфере хлора, затем на воздухе оставляют пластинку до удаления избытка хлора. После галогенирования пластинку обрабатывают раствором о-толидина.

Метазин обнаруживается на пластинках в виде синих пятен на светлом фоне со следующими величинами R_f :

Подвижная фаза	Величина R_f	
	силикагель	Силуфол
Гексан-ацетон 10:3	0,3 ± 0,03	0,4 ± 0,02
Хлороформ-ацетон 9:1	0,56 ± 0,02	0,8 ± 0,01

Количество метазина в пробе определяют сравнением площадей и интенсивности окраски пятен пробы и стандартных растворов.

2.6. Обработка результатов

Количественное определение метазина проводят путем сравнения измеренных площадей, а также интенсивности окраски пятен стандарта с размером и интенсивностью пятна пробы. Минимально детектируемое количество на хроматографической пластинке 0,5 мкг при проявлении бромфеноловым синим и 0,02 мкг о-толидином.

Для определения содержания метазина в пробе используют следующую формулу:

$$\mathcal{X} = \frac{10^5 \times A}{a \times R}$$

где

$\mathcal{X}$ - содержание метазина в пробе мг/кг

A - количество препарата в пробе, найденное при сравнении со стандартом

R - процент определения, найденный предварительно

a - количество анализируемой пробы, г.

3. Требования безопасности

При определении остаточных количеств метазина необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с ядовитыми, взрыво- и огнеопасными веществами.

4. Авторы

Геворкян Спартак Гарникович, Армянский филиал ВНИИГИНТОКС-а, г.Ереван

Петросян Маргарита Суреновна, Армянский филиал ВНИИГИНТОКС-а, г.Ереван,

Макарян Аида Каваршовна, Армянский филиал ВНИИГИНТОКС-а, г.Ереван.

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