

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МСХ СССР**

М Е Т О Д Ы
определения микроколичеств
пестицидов в продуктах питания,
кормах и внешней среде

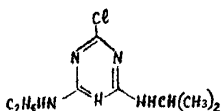
Часть VI (том II)

МОСКВА
1974 г.

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИМАЗИНА И АТРАЗИНА В ЯБЛОКАХ, ЯГОДАХ ВИНОГРАДА И ПОЧВЕ.

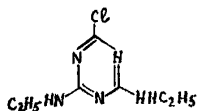
Краткая характеристика препаратов

Атразин — 2-хлор-4-этиламино-6-изопропил-амино-симм триазин и симазин — 2-хлор-4,6-бис/этиламино/-симм-триазин в чистом виде представляют собой твердые вещества. Они мало растворимы в воде, но достаточно хорошо растворимы в метаноле, ацетона, хлороформе, метилхлориде



М. вес 215,7

Температура плавл. 173–175°C



М.вес 201,6

Температура плав: 225–227°C

Принцип метода^{x/}

Определение симазина и атразина в яблоках и ягодах винограда основано на экстракции препаратов из растительных объектов ацетоном, перераспределении в метиленхлорид, очистке осаждением коэкстрактивных веществ разбавленной соляной кислотой и реакстрации триазинов четыреххлористым углеродом.

Для качественного анализа используется тонкослойная хроматография ^{на} окиси кремния. Минимально определяемое количество — 1 мкг препарата в пробе.

Количественный анализ основан на спектрофотометрическом определении продуктов гидролиза триазинов в УФ области спектра. Чувствительность метода 3–5 мкг в пробе. Метод проверен на различных типах почв.

Реактивы и растворы

Ацетон, ч. или технический, перегнанный над хлористым метиленом, перегнанный.

Метанол, перегнанный.

Четыреххлористый углерод, перегнанный

Хлороформ, очищенный конц.серной кислотой.

Диэтиловый эфир, очищенный 1 н. серной кислотой

Соляная кислота, 0,1 н раствор

Серная кислота, 50% раствор

Окись кремния для люминоформов.

Стандартные растворы симазина и атразина в ацетоне, 100 мкг/мл

Хлорирующий раствор. Смесь равных объемов 1,5% -го раствора $KMnO_4$ и 12%-ой соляной кислоты. Готовить под тягой!

x/

Л.П.Дрозд /ВНИИ биологических методов защиты растений,
г.Кубинское/.

Проявляющий реактив: 0,1 г о-толидина растворяют в 0,1 мл уксусной кислоты. 0,4 г иодистого калия растворяют в дистиллированной воде. Растворы сливают вместе и разбавляют водой до 100 мл.

Приборы и посуда

Гомогенизатор.

Спектрофотометр.

Колбы круглодонные 0,1, 0,3, 0,5 л.

Колба Бунзена.

Воронка Бюхнера.

Насос Комовского.

Воронки делительные 0,1, 0,5 л

Воронки химические, 6 и 10 см.

Пластинки стеклянные размером 8x16.

Приготовление пластинок

На стеклянные пластинки наносят тщательно перемешанную смесь 1 г окиси кремния, 0,1 г гипса и 4-4,5 мл дистиллированной воды. Выдерживают их 30-40 мин на воздухе и активируют 30 мин при температуре 75-80°C.

Ход анализа

Экстракция препарата из анализируемой пробы

Яблоки и ягоды винограда. 100 г измельченных яблок или ягод винограда с заданным количеством гербицида гомогенизируют со 150 мл ацетона до полного разрушения растительных тканей /5-10 мин/. Фильтруют на воронке Бюхнера и промывают осадок на фильтре двумя порциями ацетона по 50 мл. Объединенный фильтрат отгоняют при температуре 40°C и уменьшенном давлении /водоструйный насос/ до полного удаления растворителя. Оставшуюся жидкую массу /80-100 мл/ количественно переносят в делительную воронку, ополаскивая колбу метиленхлоридом. В воронку добавляют 150-200 мл метиленхлорида и встряхивают в течение трех минут.

При этом большая часть коэкстрактивных веществ остается в водной фазе. Триазины переходят в метилхлорид. После разделения слоев метилхлорид сливают, отгоняют до небольшого объема /3-5 мл/, который досуха удаляют током воздуха. Остаток растворяют в 10 мл метанола и осаждают воска 100 мл 0,1 н соляной кислоты.

Раствор фильтруют в делительную воронку.

Осадок на фильтре

дважды промывают 50 мл подогретой до 40-50°C 0,1 н соляной кислотой. Для окончательной очистки солянокислый раствор встряхивают с 30 мл четыреххлористого углерода, сливают и отбрасывают. Солянокислый раствор фильтруют через бумажный фильтр в другую делительную воронку, добавляют аммиак до pH 8-10 /универсальный индикатор/ и рекстрагируют триазины двукратным встряхиванием в течение 2-3-х минут с 50 мл четыреххлористого углерода. Растворитель сливают, пропуская через слой 6/в сульфата натрия и концентрируют до объема 0,5-1,0 мл для ТСХ или 10-15 мл для спектрофотометрического определения.

Почва. 100 г воздушно-сухой и просеянной через сито почвы экстрагируют ацетоном. Экстракцию проводят следующим образом: пробу почвы дважды встряхивают в течение часа на механическом встряхивателе с 200 мл растворителя и фильтруют в круглодонную колбу через бумажный фильтр. Экстракцию продолжают путем настаивания, оставляя пробы через ночь со 100 мл свежего растворителя.

Объединенный экстракт /500 мл/ отгоняют под уменьшенным давлением /водоструйный насос/ при температуре не выше 40°C до объема 1-2 мл, после чего в колбу приливают 20-30 мл 0,1 н раствора соляной кислоты. Раствор фильтруют через

плотный бумажный фильтр в делительную воронку, дважды ополаскивая колбу и промывая фильтр 10–15 мл раствора соляной кислоты, Солянокислый раствор в делительной воронке подщелачивают аммиаком до pH 8–10 /универсальный индикатор/ и реактрагируют атразин или симазин двукратным встряхиванием с 80 мл перегнанного хлороформа в течение двух минут, После разделения слоев хлороформ сливают в круглодонную колбу, пропуская его через слой 6/в сульфата натрия, отгоняют растворитель /40°C/ до объема 0,5–0,1 для тонкослойной хроматографии или 8–10 мл для спектрофотометрического определения.

Хроматографирование

Наносят пробу и стандартные растворы препаратов на пластинку и хроматографируют в подвижном растворителе хлороформ–диэтиловый эфир 2:1. Далее пластинку оставляют на воздухе до полного улетучивания паров подвижного растворителя и помещают в эксикатор над хлорирующим раствором на 10–15 мин. Хлорирование необходимо выполнять под тягой.

Пластинку слегка проветривают, помещая в горизонтальном положении на одну–две минуты и обрабатывают проявляющим реагентом. При этом на светлом фоне проявляются компактные сишие пятна симазина, R_f 0,40±0,05, или атразина R_f 0,60±0,05.

Открываемый минимум составляет 1 мкг в пробе.

Спектрофотометрическое определение

Раствор триазина в четыреххлористом углероде гидролизуют двумя мл 50%-ой серной кислоты в течение 2–2,5 час, встряхивая периодически. По окончании гидролиза добавляют 8 мл дистиллированной воды, переносят содержимое в делительную воронку и слой органического растворителя

отбрасывают. Водный раствор встряхивают с 20 мл очищенного хлороформа, который также отбрасывают, а гидролизуют в другой делительной воронке встряхивают с 20 мл серного эфира. Спектрофотометрируют раствор в кюветках с толщиной слоя 1 см при 225, 240, 255 нм. По формуле

$$\Delta D = D^{240} - 1/2(D^{225} + D^{255})$$

находят оптическую плотность исследуемого раствора. Для каждой обработанной пробы необходимо вводить поправку на величину ΔD контрольной пробы. При анализе яблок или ягод винограда значение оптической плотности контрольной пробы изменяется от $-0,009$ до $+0,007$. Количественное содержание триазинов находят по предварительно построенному калибровочному графику. Для этого определенное количество препарата /0,0; 0,05; 0,1.....1,0 мл/ вносят в колбу, удаляют растворитель, добавляют 2 мл 50% серной кислоты и далее анализируют, так как описано выше. Прямолинейная зависимость сохраняется в пределах от 0 до 100 мкг.

Расчет анализа производят по формуле:

$$X = \frac{A}{P}$$

где: А- количество препарата , найденное по калибровочному графику, мкг.

Р - навеска исследуемого объекта, г.