

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 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.Зайченко

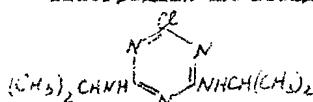
"28" ..44609... 1980г.

№ 2455-80

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

I. Краткая характеристика препаратов

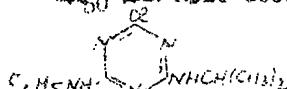
Триазиновые гербициды - эффективные средства борьбы с сорня-
кими в посевах кукурузы, моркови, капусты, злаков, не плодовых и
виноградных плантациях.



Пропазин (гезамил, милоград,
приматол II, Г-30028
Мол.массе 229,5

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

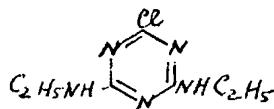
LD₅₀ для крыс 5000 мг/кг



Атразин приматол А, исонпим,
Г-30027
Мол.массе 215,5

Действующее начало препарата 2-хлор-4-этиламино-6-изопропи-
лино-симв-триазин. Т.пл. 173-175°C. Растворимость в воде 33 мг/л,
растворимость в 100 г органических растворителей диэтилօքсане
1200 мг, хлороформе 5200 мг, метиловом спирте 1800 мг, пентане
36 мг.

ЛД₅₀ для крыс 3080 мг/кг

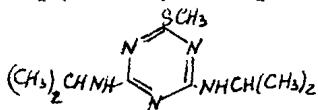


Симазин (приматол С, изотол,

Г-27602)

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. ЛД₅₀ для крыс 5000 мг/кг.



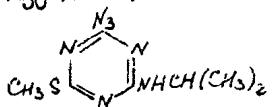
Прометрин (гезапакс, капарол,

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 48 мг/л. Хорошо растворим в органических растворителях.

ЛД₅₀ для крыс 3750 мг/кг.



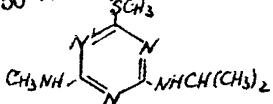
Мезоранил (азипротрин, брасоран,

Г-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.

ЛД₅₀ для крыс 5833 мг/кг.

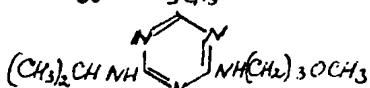


Семерол (десметрин, Г-34360)

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.

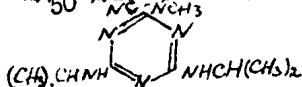
ЛД₅₀ для крыс 1390 мг/кг.



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.

ЛД₅₀ для крыс 5000 мг/кг.



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.

Симм-
Предельно-допустимая концентрация большинства 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 состояния ацетоном, очистке экстракта перераспределением в соляную кислоту, а затем, после подщелачивания раствора в хлороформе с последующим определением методом газожидкостной хроматографии с термационным детектором.

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

2.1.3. Избрательность метода.

Метод селективен. Фосфорорганические пестициды определение не мешают.

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, соч., ГОСТ 2663-71, свежеперегнанный

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

HCl 0,1н, фиксавл., ТУ-6-09-2540-75

KOH 4Н, ГОСТ 4203-65

Хроматон *N*-Aw-HMDS (0,25-0,16 мм) с 2,5% альбозане² + 2,5% карбовакса 20M.

*Na*₂*SO*₄, х.ч. безводный, ГОСТ 41-66-76.

Азот 99,99% чистоты.

Водород, получаемый из генератора водорода или получаемый из баллона.

Воздух, получаемый из баллона или нагнетаемый компрессором.

Стандартные растворы гербицидов в ацетоне:

Раствор А. Дропазина, атразина, симазина, прометрина, семерсина, метазина - по 100 мг/мкл (мкг/мл)

метапротрина - 150 мг/мкл (мкг/мл)

мезоранила - 200 мг/мкл (мкг/мл)

Для приготовления стандартного раствора А в мерную колбу ёмкостью 100 мл взвешивают последовательно с точностью $\pm 0,0002$ г по 10 мг дропазина, атразина, симазина, прометрина, семерсина, метазина, затем 15 мг метапротрина 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)
мезорамила - 20 нг/мкл (мкг/мл)

Для приготовления раствора Б из раствора А в мерную колбу ёмкостью 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)
мезорамила - 4 нг/мкл (мкг/мл)

Для приготовления раствора В из раствора Б в мерную колбу ёмкостью 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

Фотационный 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 ёмкостью 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 KOH 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 клифе, тщательно смешивают стекли колбы растворителем и вводят в хроматограф 2-5 мкл.

полученного раствора

Условия хроматографирования

Хроматограф Цвет-106 с термоионным детектором.

Паситель колонки: Хроматон — Хроматон N — Хроматон N —
 N-AW-HMDS : AW-HMDS : супер
 (0,125-0,160мм) : (0,125-0,160мм) (0,16-0,20мм)
 с 2,5% албезо- с 2% ПДЭГ с 3% ЗЕ-30
 на L +2,5%
 карбонавка
 20м

Колонка стеклянная 180 см x 3,5мм 150 см x 3,5мм 250 см x 3,5мм
диаметр х внутр. диаметр

Скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин 0,33 см/мин 0,33 см/мин

Рабочая шкала электрометра $5 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ $2 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ $5 \cdot 10^{-10} \text{ A}$

Температура колонки испарителя	230 °C	180 °C	180 °C
	220 °C	200 °C	200 °C

Скорость азота	60мл/мин	75мл/мин	60мл/мин
водорода	16мл/мин	18мл/мин	15мл/мин
воздуха	150мл/мин	180мл/мин	150мл/мин

Время удерживания		Пик	
пропазин	2мин 33с	4мин 33с	3мин 30с
атразин	3мин 6с	6мин 10с	3мин 29с
симазия	3мин 47с	8мин 10с	3мин 19с
прометрий	4 мин	6мин 10с	6мин 30с
семерон	4мин 51с	9мин 20с	5 мин 27с
меборанил	6мин 37с	17 мин 15с	4 мин 40с
метопротерин	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 пропана, атразина, симазина, прометрина, семерона, метазина 10-150 мкг/мл, метопротрина 15-300 мкг, мозоривина 20-500 мкг.

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 ниппеткой дополнительное замеренное количество ацетона.

2.6. Обработка результатов анализа.

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

$$C = \frac{H_{\text{пр}} \cdot C_{\text{ст}} \cdot V}{H_{\text{ст}} \cdot V_{\text{а}} \cdot A} \text{ мг/кг, где}$$

$H_{\text{пр}}$ - высота пика анализируемой пробы в мм

$H_{\text{ст}}$ - высота пика стандарта в мм

$V_{\text{а}}$ - объем аликовоты, которую вводят в хроматограф в мкл

$C_{\text{ст}}$ - содержание гербицида в стандарте в мг

V - объем рабочего раствора в мл

A - наческа 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

Горенческая Л.И., Новикова К.Ф., "Определение остаточных количеств гриазиновых гербицидов в воде и зерне кукурузы методом ТХ с термопионным детектором в сб. "Материалы симпозиума."

"Современные методы санитарно-гигиенических исследований и применение их в практике санитарного контроля", Тарг, 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, пропаэнина, прометрина, приматола-М) в зерне кукурузы и воде методом ГХХ с термоионным детектором.

Л.И.Лещинской, К.Ф.Новикова, утверждены, декабрь 1976г. №1542.

При разработке методических указаний учитывались рекомендации Дронь Л.И. (ВНИИ очистки 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.У, том.П, стр.556.

Таблица I

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

№ №	Наименование гербицида	Мин. детект.	Низкий предел опред.	Размах варьиро-вания %	Средн. знач. опре-делен. %	Станд. Довер. интервал	
						R	S
1	Пропазин	10	0,05	70,0-III,0	79,0	13,0	$79,0 \pm 16,7$
2	Атразин	10	0,05	70,0-90,5	79,0	5,6	$79,0 \pm 7,2$
3	Симазин	10	0,05	70,0-100,0	84,9	5,4	$84,9 \pm 6,9$
4	Прометрин	10	0,05	70,0-98,0	83,5	5,1	$83,5 \pm 6,6$
5	Семерон	10	0,05	71,5-91,0	83,3	5,1	$83,3 \pm 6,6$
6	Мезоранил	20	0,1	70,0-90,0	80,3	5,6	$80,3 \pm 7,2$
7	Метазин	10	0,05	70,0-91,5	80,7	6,5	$80,7 \pm 8,4$
8	Методротрин	15	0,08	72,0-100,6	87,6	10,9	$87,6 \pm 14,0$

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<u>Хлорсодержание пестициды</u>	
1. Методические указания по определению нафона 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
<u>Фосфорсодержание пестициды</u>	
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 фенилнитрофосона 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, фенинитрооксона 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 базагрена 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, овощах 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 тэрбацила 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(тиабендиназола) 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 витамицина А в воздухе методом тонкослойной хроматографии	276
3. Методические указания по определению полиэдров ви-руса ядерного полиэдроза капустной совки на растите-льных объектах иммунофлюоресцентным методом	280

Дополнения

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