

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
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.Заченко

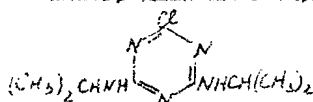
" 28 " ~~августа~~.....1980г.

№ 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

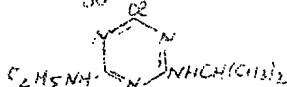
Триазиновые гербициды - эффективные средства борьбы с сорняками в посевах кукурузы, моркови, капусты, злаков, на плодовых и виноградных плантациях.



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°C. Растворимость в воде 8,6 мг/л. Плохо растворяется в большинстве органических растворителей.

ДЛ₅₀ для крыс 5000 мг/кг

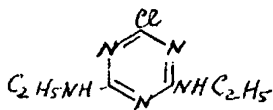


Атразин приматол А.изонрим,
Г-30027)

Мол.масса 215,5

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

ЛД₅₀ для крыс 3080 мг/кг

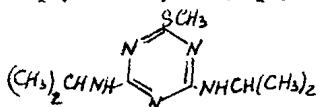


Симазин (приматол С, изотол,

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. ЛД₅₀ для крыс 5000 мг/кг.



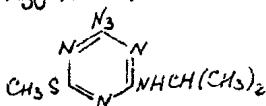
Прометрин (гезапакс, капарол,

Г-34161/

Мол.масса 241,0

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

ЛД₅₀ для крыс 3750 мг/кг.



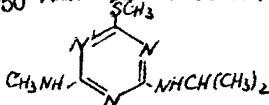
Мезоранил (азипротрин, брасоран,

Ц-7019)

Мол.масса 197,0

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

ЛД₅₀ для крыс 5833 мг/кг.

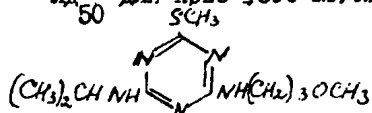


Семерон (десметрин, Г-34360)

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.

ЛД₅₀ для крыс 1390 мг/кг.

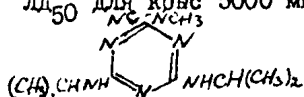


Метопротрин (гезаран, Г-36393)

Мол. масса 271,0

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

ЛД₅₀ 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 термическим детектором.

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

2.1.3. Избирательность метода.

Метод селективен. Фосфорорганические пестициды определению не мешают.

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, осч, ГОСТ 2603-71, свежеперегнанный

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

НСИ 0,1н, фиксанал, ТУ-6-09-2540-75

КОМ 4Н, ГОСТ 4203-65

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

Na_2SO_4 , х.ч. безводный, ГОСТ 41-66-76.

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. Дропазина, атразина, симазина, прометрина, семерона, метазина - по 100 мкг/мл (мкг/мл)

метопротрин - 150 мкг/мл (мкг/мл)

мезоранил - 200 мкг/мл (мкг/мл)

Для приготовления стандартного раствора А в мерную колбу емкостью 100 мл взвешивают последовательно с точностью $\pm 0,0002$ г по 10 мкг дропазина, атразина, симазина, прометрина, семерона, метазина, затем 15 мкг метопротрина и 20 мкг 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)
мезорантала - 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)
мезорантала - 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 0,1N 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 4N 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. Всушенный 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 пилюльной добавляют 2 мл ацетона, колбу закрывают пробкой на клифе, тщательно омывают стенки колбы растворителем и вводят в хроматограф 2-5 мкл

полученного раствора

Условия хроматографирования

Хроматограф Цвет-106 с термодионным детектором.

Носитель колонки :	Хроматон N-AW-НМДS	Хроматон N-AW-НМДS	Хроматон N-супер
:	(0,125-0,160мм)	(0,125-0,160мм)	(0,16-0,20мм)
:	с 2,5% альбумина	с 2% ПДЭТС	с 3% SE-30
:	на 4 +2,5%	:	:
:	карбонакса	:	:
:	20М	:	:

Колонка стеклянная	180смх3,5мм	150смх3,5мм	250смх3,5мм
длина х внутр.			
диаметр			

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

Рабочая сила электро-	5·10 ⁻¹⁰ А	2·10 ⁻¹⁰ А	5·10 ⁻¹⁰ А
метра			

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

Скорость азота	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
мезоринил	6мин 37с	17 мин 15с	4 мин 40с
метопротрин	9мин 50с	31мин 10с	18мин 40с
метагин	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, метагина 10-150нг, метопротрина 15-300 нг, мезоринила 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:

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

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

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

V_a - объем аликвоты, которую вводит в хроматограф в мл

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

V - объем рабочего раствора в мл

A - навеска анализирующей пробы почвы в пересчете на воздушно-сухую в г.

3. Требования безопасности

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

4. Литература

Г. Демиская Л.И., Новикова К.Ф., "Средельные остаточные количества триазинных гербицидов в воде и зерне кукурузы методом ТС с термодонным детектором в об. "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, пропакина, прометрина, приматола-М) в зерне кукурузы и воде методом ГЛХ с термическим детектором.

Л.И.Лещинская, К.Ф.Новикова, утверждены, 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.УІ, том.П, стр.556.

Таблица I

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

№ №	Наименование гербицида	Мин. детект. кол-во нг	Нижний предел опред. мг/кг	Размах варьирования % <i>R</i>	Средн. знач. опред. до ден. % <i>σ</i>	Станд. откл. % <i>S</i>	Довер. интервал средн. при $\lambda = 0,95$ $n=5$
1	Пропазия	10	0,05	70,0-111,0	79,0	13,0	79,0 \pm 16,7
2	Агразин	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	Метопротрин	15	0,08	72,0-100,6	87,6	10,9	87,6 \pm 14,0

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Отр.

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 дуробана 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 динитрооксона 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, фенитрооксона 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

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 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 тендэкса 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 дитена 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 бай-летона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов	159
9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях	166
10. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом	174
11. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента	181
12. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симезина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезорантала, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией	188
13. Методические указания по определению котофора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое	198
14. Методические указания по определению ронстар (оксидизона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии	205
15. Методические указания по определению тагигарена в воде методом тонкослойной хроматографии	209
16. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии	214
17. Методические указания по определению трифторина в воде	220
18. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией	227
19. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией	234

Прочие пестициды

1. 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

1. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом 268
2. Методические указания по определению витамина 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

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