

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 И.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.

ЧУЗВЕРХДАЮ
Зам. Главного Государственного
Санитарного врача СССР

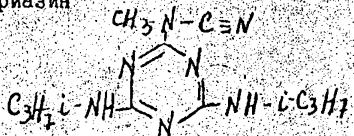
Л.Г. Зеличенко

19 октября 1979г. № 2082-79

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

I. Характеристика анализируемого пестицида

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



$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_4$ Мол. масса 249,4

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

Метазин малотоксичен для теплокровных животных /для крыс LD₅₀ составляет 1894 мг/кг/.

Гербицид метазин синтезирован в Армянской сельскохозяйственной институте и рекомендован для применения в борьбе с однодольными и двудольными сорняками в посевах картофеля и других овощных культур. ДДК в пшенице превышает 0,05 г/кг, ДДК в пшенице зерне 0,4 г/л.

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

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

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

последующем хроматографировании в тонком слое силикателя. Подвижной фазой служит смесь н-тексана с ацетоном или хлороформа с ацетоном. Пятна метазина обнаруживаются на пластиинке после проявления бромфеноловым синим реагентом или раствором о-толидина после *N*-галогенирования.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Лиапозон определяемых концентраций 0,05-1 мг/кг. Предел обнаружения 1 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 $S = 2,05$; стандартное отклонение средней величины $S_x = 0,92$; доверительный интервал среднего результат $\pm 8\%$ / $85 \pm 8\%$.

2.2. Реактивы и растворы

Ацетон х.ч. ГОСТ 2608-71

Н-тексан, х.ч. ТУ 6-09-33/5-73

Хлороформ ч.д.а. ГОСТ 3160-51

Натрий сернокислый безводный х.ч. ГОСТ 4166-68

Силикателль КСК. ГОСТ 3956-76 ТУ 6-09-2529-72

Кальций сернокислый ч.д.а. ГОСТ 8210-66

Соляная кислота х.ч. ГОСТ 3918-67

Едкий натр х.ч. ГОСТ 4328-66

Бромфеноловый синий водорастворимый, индикатор, ч.д.а. ТУ 6-09-3/19-74

Серебро азотнокислое х.ч. ГОСТ 1277-75

Лимонная кислота х.ч. ГОСТ 3652-69

О-толидин

Калий йодистый

Стандартный раствор метазина х.с. в хлороформе содержанием 100 мкг/мл

Вода дистиллированная

2.9. Приборы, аппаратура, посуда

Аппарат для встраивания ТУ 6421-1081-78

Вытяжной шкаф химический

Шкаф сушильный электрический общелабораторного назначения ТУ 16-531-299-71

Испаритель ротационный ИР-ТМ ТУ 25-И-917-44

Баня водяная ТУ 46-22-608-75

Камера для опрыскивания

Камера для хроматографирования ГОСТ 10565-75

Пульверизатор стеклянный

Воронка лепилельная на 250 мл ГОСТ 8618-75

Воронки простые конусообразные с коротким стеблем №5 ГОСТ 8618-75
ТУ 25-И-1061-75

Колбы лабораторные конические на 250 мл ГОСТ 10394-72

Колбы лабораторные круглодонные короткогорловые на 100 мл ГОСТ 10394-72

Колбы мерные со щлифом на 100 мл ГОСТ 1770-74

Пипетки с делениями на 10 мл ГОСТ 20292-74

Фильтры бумажные 11,0 см, ТМ6-09-16-8-72

Пластиинки стеклянные для нанесения сорбента 9x12 см.

Пластиинки для хроматографии "Силуфол" производства ССР

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. 48,25 г концентрированной соляной кислоты / $d = 1,1789 \text{ г}/\text{см}^3$ / доводят в мерной колбе до 1 л дистиллированной водой. Раствор можно приготовить из фиксанала. Хранить в прохладном месте.

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

Приготовление проявляющих реагентов. I. а/Смесь равных объемов броменолового синего 0,4% раствор в ацетоне/ и азотнокислого серебра / 2% водный раствору. 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 объемы 9% германганата калия и 12% 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 пластиинки протирают этиловым спиртом или лиэтоловым эфиром и покрывают сорбционной массой приготовленной из 85 г силикагеля КСК и 2 г гипса, 90 мл воды лист. Силикагель предварительно очищают от примесей. Для этого заливают на 18-20 часов разбавленной соляной кислотой /1:1/, кислоту сливают, промывают силикагель водой и кипятят 2-3 часа разбавленной азотной кислотой /1:1/, промывают проточной водопроводной водой, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат в сушильном шкафу 4-6 часов при температуре 180°C. Силикагель дробят и просеивают через сито 100 меш. Хранят в склянке с притертой пробкой. 10 г. сорбционной массы равномерно распределяют по всей поверхности пластиинки путем ее покачивания. Сушат пластиинки при комнатной температуре 18-20 часов. Хранят в экскаторе.

Отбор пробы

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

2.5 Описание определения

2.5.1 Экстракция и очистка

Вода. 1 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 0,1-0,2 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 0,1-0,2 мл.

Почва. 100 г воздушно-сухой почвы, просеянной через почвенное сито заливают смесью н-гексан-ацетон (1:1) до покрытия пробы. Растворитель отфильтровывают через 18-20 часов и пробу экстрагируют еще - трижды этой смесью. Объединенные экстракты фильтруют через воронку с безводным сернокислым натрием и отгоняют растворитель до объема 0,1-0,2 мл.

Биологический материал. 1-5 г биологического материала (печень, почки, легкие, селезенка, кровь, мышечная ткань) тщательно растирают с безводным сернокислым натрием и экстрагируют метазин смесью гексан-ацетон (1:1) трижды порциями по 10 мл, оставляя при этом каждый раз на 1 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 перекосят 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 10 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 пластиинки. Нанесение проб на пластиинку производится с помощью пипеток с оттянутым концом или капилляров. Стандартные растворы наносятся микропипеткой не менее трех /коэффициент вариации равен 4,9% для нижнего предела/. Пластиинки с начесанными пробами помещают в хроматографическую камеру, представляющую собой стеклянный сосуд с притертоей пробкой, либо эксикатор. В качестве подвижной фазы служит смесь растворителей гексан-ацетон /10:8/, либо хлороформ-ацетон /9:1/. После того как фронт растворителя поднимется на 10 см пластиинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут на воздухе для полного испарения растворителя. Затем обрабатывают хроматограмму в камере с помощью пульверизатора производящим реагентом I /см.п.2.4.1./ сначала раствором "а", пластиинку высушивают и обрабатывают раствором "б". Проявитель 2 можно применять при работе на пластиинках с силикателем КСК. На пластиинках "Силуфол" метазин раствором о-толидина не обнаруживается. Перед тем как обрабатывать пластиинки раствором о-толидина необходимо выдерживать их 1-2 минут в атмосфере хлора, затем на воздухе высушивают пластиинку до удаления избытка хлора. После галогенирования пластиинку обрабатывают раствором о-толидина.

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

Подвижная фаза	Величина R_f	
	силикагель	Силуфол
Гексан-ацетон 10:8	0,8 ± 0,08	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 отраски пятен стандарта с размером и интенсивностью пятна пробы. Минимально детектируемое количество на хроматографической пластинке 0,5 мкг при проявлении броменоловым синим и 0,02 мкг о-толилином.

Для определения содержания метазина в пробе используют следующую формулу:

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

где

ω - 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 ВНИИГИЧТОКС-а, г. Ереван

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

Макарян Айла Наваршовна, Армянский филиал ВИЧИГДОКС-а, г. Ереван.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Хлорсодержание 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

Фосфорсодержание 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 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 фенитрооксона 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, фениндрооксона 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 (<i>N,N'</i> -диметил- <i>N</i> -(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 базаграна 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, овоцах 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 тербацила 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(тиабендазола) 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 витамина А в воздухе методом тонкослойной хроматографии	276
3. Методические указания по определению полиэдров ви-руса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом	280

Дополнения

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