"Утверждено" Министерством здравоохранения СССР

"29" июля 1991 г.

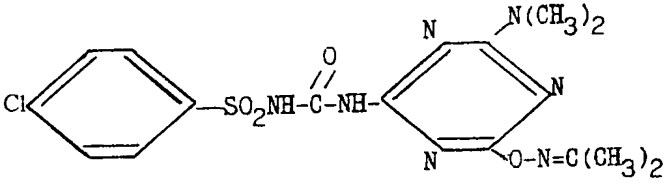
N 6194-91.

Методические указания по определению хлорсульфоксима в почве и зерне пшеницы методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.

1. Краткая характеристика препарата.

Хлорсульфоксим - N - (О-хлорфенилсульфонил) - N' - (4-диметиламино-6-изопропилидениминоокси- 1,3,5 - триазин-2-ил) - мочевина - является действующим веществом гербицидного препарата "Круг" ,НИИХСЗР.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{15}H_{18}ClN_7O_4S$

Молекулярная масса: 427,5.

Белое кристаллическое вещество без запаха, Тпл. 198° С. Препарат плохо растворим в воде, растворяется в диметилсульфоксиде.

Применяется в качестве гербицида и регулятора роста растений на кукурузе и льне при нормах расхода 20-50 г/га. ПДК в воде 0,005 мг/л, МДУ для кукурузы 0,005 мг/кг.

2. Методика определения хлорсульфоксима в почве и зерне пшеницы методом тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Методика основана на определении хлорсульфоксима в почве, в зерне зерновых культур способом тонкослойной и газожидкостной хроматографии после экстракции из проб и очистки экстракта.

Разработчики: Н.И.Рева, А.М.Шмигидина, Н.П.Писаненко, В.И.Боброва (УкрНИИГИНТОКС г. Киев).

gost.e-ecolog.ru

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.
Минимально-детектируемое количество Круга 0,2-0,5 мкг.
Диапазон определяемых концентраций:
Почва (мг/кг): ГЖХ 0,004-0,04; ТСХ 0,01-0,1.
Зерно зерновых культур (мг/кг): ГЖХ 0,005-0,05; ТСХ 0,01 -0,1.
Среднее значение определения 90,0-95,0%.
Суммарная погрешность определения - ±16-20%.
2.2. Реактивы и материалы.
Хлорсульфоксим (НИИХСЗР) 96,43%-ный препарат.
Натрия сульфат, хч., ГОСТ 4328-77.
Азот газообразный, ГОСТ 9283-74, в баллоне с редуктором.
Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79.
Хлороформ, ч., ГОСТ 20015-74.
Кислота хлористоводородная, хч., ГОСТ 3118-78, 1Н водный раствор (1:1).
Этиловый спирт, 96%-ный, ТУ 6-09-19100-77.
Хромосорб-750, 3% OV-17.
Эфирный раствор диазометана.
О-толидин, ТУ 6-09-2232-75.
Азотнокислое серебро, чда., ГОСТ 1277-81.
Аммиак водный, чда., ГОСТ 3760-79.
Метанол, хч., ТУ 6-09-1709-77.
Калия гидрат окиси, ГОСТ 9285-78.
Гидразин-гидрат, хч., ГОСТ 5832-65.
Бензол, хч., ГОСТ 5955-81.
Гексан, хч., ТУ 6-09-3375-78.
Кислота уксусная, хч., ГОСТ 18290-72, 5%-ный водный раствор.
Кислота лимонная, хч., ГОСТ 3652-74, 2%-ный водный раствор.
Бромфеноловый синий, чда., ТУ 6-09-3719-83.
Кальций хлористый, хч., ГОСТ 4460-77.
Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.
Пластинки "Силуфол" (Kavalier, ЧССР).
Диэтиловый эфир, хч., ГОСТ 6262-79.
Вата гигроскопическая.
2.3. Приборы, посуда.
Лампа ртутно-кварцевая ПРК-4, ТУ 16-535-280-74.
Весы аналитические, ВЛА-200 М.
Испаритель ротационный ИР-1М, ТУ 25-11-917-74.
Баня водяная, ТУ 64-1-2850-76.
Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 10396-75.
Колбы грушевидные, вместимостью 50-100 мл (для отгонки растворителя), ГОСТ 10394-72.
Колбы мерные, цилиндры, мензурки, пробирки, ГОСТ 1770-74.
Колбы конические плоскодонные, ГОСТ 25336-82.

Воронки химические, диаметр 5-6 см, ГОСТ 8613-75.
Воронки делительные, вместимостью 250 мл, ГОСТ 8613-75.
Пипетки на 1, 5, 10 мл, ГОСТ 20292-74.
Микропипетки на 0,1; 0,2 мл, ГОСТ 20292-74.
Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 10391-74.
Скальпель.
Камера для хроматографирования, ГОСТ 10565-75.
Камера для опрыскивания, ТУ 25-11-430-70.
Колба КГУ-2-1-100-14/23 ТС ГОСТ 25336-82.
Колба ОГ-2-100-14/23 ТС ГОСТ 25336-82.
Холодильник ХШ-1-200-14/23 ХС, ГОСТ 25336-82.
Воронка ВК-50 ХС ГОСТ 25336-82 (с байпасом).
Трубка ТХ 45° - 14/23 ГОСТ 25336-82.
Капилляр 14/23.
Шланг резиновый.
Микрошприц МШ-10.
Стакан полиэтиленовый.
Пипетка П-2-10 ГОСТ 1770-74 Е.
Мельница электрическая лабораторная, ТУ 46-22-236-79.

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Отбор и подготовка проб.

Отбор проб производят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.79 г. N 2051-79.

2.4.2. Приготовление стандартного и рабочих растворов хлорсульфоксима.

Стандартный раствор хлорсульфоксима с концентрацией 100 мкг/мл готовят растворением навески препарата 10,3 г в ацетоне в мерной колбе на 100 мл. Раствор хранят в холодильнике. Годен к употреблению в течение 30 дней.

Рабочие растворы препарата с концентрацией 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 мкг/мл готовят в градуированных пробирках, вместимостью 10 мл соответствующим разбавлением ацетоном стандартного раствора. Хранят рабочие растворы в холодильнике. Годны к употреблению в течение 3-5 дней.

2.4.3. Проявляющий реагент.

Готовят два раствора:1-ый - 0,5% водно-ацетоновый (1:3) раствор азотнокислого серебра, 2-ой - 10 мл 0,05%-ного раствора бромфенолового синего (БФС) в ацетоне. Раствор 2 разбавляют раствором 1 до объема 100 мл. Хранят в темном прохладном месте. Годен к употреблению в течение 3-5 дней.

После обработки хроматограмм бромфеноловым реагентом осветляют фон обработкой пластин 2%-ным водным раствором лимонной кислоты или 5%-ным водным раствором уксусной кислоты. В качестве проявляющего реагента можно использовать раствор о-толидина в ацетоне.

После опрыскивания пластинки следует облучать УФ-светом.

2.4.4. Получение диазометана.

В круглодонную двугорлую колбу, вместимостью 100 мл, снабженную капельной воронкой с байпасом и обратным холодильником, помещают 12 г (0,2 моля) гидрата окиси калия, 6,1 г (0,12 моля) гидразин-гидрата и 6 мл (0,17 моля) метанола.Затем, охлаждая колбу до +5° смесью воды со льдом, начинают медленно прибавлять из капельной воронки 10 мл или 14,9 г (0,12 моля) хлороформа, постепенно увеличивая скорость подачи. Реакционная масса приобретает желтую окраску.

Выделяющийся в ходе реакции диазометан, через обратный холодильник, соединенный с капилляром резиновым шлангом, поступает в двугорлую грушевидную колбу вместимомтью 100 мл и растворяется в 50 мл осушенного диэтилового эфира. Предварительно эту колбу, заполненную диэтиловым эфиром, укрепляют в полиэтиленовом стакане с водой и помещают в морозильную камеру холодильника (T= -12 - 18° C/ на 6-8 часов).

По окончании прибавления хлороформа реакционную колбу нагревают до + 40° С на водяной бане для полного удаления диазометана из реакционной массы. Когда реакционная масса и поверхность холодильника обесцветятся, реакцию считают завершенной. Выход диазометана 25% от теоретического.

2.4.5. Подготовка пластин "Силуфол".

Пластинку "Силуфол" помещают в хроматографическую камеру, содержащую смесь ацетон-25%-ный аммиак в соотношении 7:3 (по объему). Глубина погружения пластинки в растворитель составляет 0,5 см. После подъема фронта растворителя до верхнего края пластинки ее вынимают из камеры и выдерживают на воздухе до испарения растворителей. После этого пластинка готова к употреблению. Хранят подготовленные пластинки в эксикаторе.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция и очистка.

Зерно (30-50 г) предварительно измельчают на электрической мельнице. Почву (50-100 г) просеивают через сито. Навеску помещают в коническую колбу с пришлифованной пробкой, прибавляют 50-100 мл ацетона и настаивают в течение 1 часа. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр. Остаток зерна (почвы) в колбе встряхивают дважды с 50 мл растворителя в течение 15-20 мин. В объединенные экстракты приливают 100 мл 1н HCl, содержимое перемешивают, фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку и препарат экстрагируют трижды хлороформом по 20-25 мл. Хлороформный экстракт пропускают через слой прокаленного безводного сульфата натрия и упаривают досуха.

2.5.2. Хроматографирование.

2.5.2.1. Метод тонкослойной хроматографии.

Сухой остаток в колбе растворяют в 1 мл ацетона, закрывают колбу герметично пробкой, перемешивают содержимое и 0,2 мл полученного раствора наносят микропипеткой на подготовленную пластинку "Силуфол". Рядом с

пробой наносят по 0,2 мл каждого рабочего раствора хлорсульфоксима, что соответствует содержанию в пятне 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 мкг препарата.Пластинку помещают в хроматографическую камеру, куда за 10-15 мин до хроматографирования наливают подвижный растворитель: бензол-ацетон (4:1) или гексан-ацетон (1:1) в таком количестве, чтобы глубина погружения пластинки в растворитель составила 0,5 см. После подъема фронта растворителя от линии старта на высоту 10 см хроматографирование прекращают. Пластинку выдерживают в вытяжном шкафу до испарения растворителя, обрабатывают бромфеноловым реагентом, а затем раствором лимонной (или уксусной) кислоты. О наличии хлорсульфоксима в пробе свидетельствует проявление на хроматограмме серо-синего пятна препарата.

В альтернативном случае обрабатывают пластинку раствором 0-толидина. Сразу же после опрыскивания ее облучают УФ-светом. О наличии препарата в пробе свидетельствует проявление на хроматограмме синего пятна. Величина R_f =0,37 при использовании системы бензол-ацетон (4:1), при использовании системы гексан-ацетон (1:1) этот показатель равен 0,53.

2.5.2.2. Метод прямого газохроматографического определения.

3-5 мкл ацетонового экстракта вводят в испаритель газового хроматографа "Цвет-106" с детектором постоянной скорости рекомбинации (ДПР). Проводят хроматографирование при следующих условиях:

Колонка стеклянная - 1000х3 мм.

Твердый носитель - Хромосорб-750.

Жидкая фаза - 5% OV-17.

Температура термостата колонки - 185° С

детектора - 250° С

испарителя - 200° С.

Газ-носитель - азот особой чистоты.

Скорость движения диаграммной ленты - 240 мм/час.

Скорость потока азота через колонку - 60 мл/мин.

Скорость потока азота через детектор - 150 мл/мин.

Рабочая шкала электрометра - 20.10^{-12}

Время выхода аналитического пика - 7 мин.30 сек.

2.5.2.3. Метод газохроматографического определения с использованием диазометана.

К сухому остатку в грушевидной колбе приливают 5 мл эфирного раствора диазометана и реакционную массу выдерживают 30 минут. Затем эфир отгоняют на ротационном испарителе досуха, остаток растворяют в 1 мл ацетона и 1-5 мкл раствора вводят в испаритель газового хроматографа. Проводят хроматографирование при следующих условиях:

Колонка стеклянная - 1000х3 мм.

Твердый носитель - Хромосорб-750.

Жидкая фаза - 5% OV-17.

Температура термостата колонки - 175° С

детектора - 200° С
испарителя - 200° С.

Газ носитель - азот особой чистоты.

Скорость движения диаграммной ленты - 240 мм/час.

Скорость потока азота через колонку - 60 мм/мин.

Скорость потока азота через детектор - 150 мл/мин.

Рабочая шкала электрометра - 20.10^{-12} .

Время удерживания метильного производного хлорсульфоксима 3 мин 45 сек.

2.6. Обработка результатов анализа.

2.6.1. Газохроматографический метод.

Для количественного анализа измеряют площадь пиков проб и стандартных растворов. Содержание хлорсульфоксима в зерне пшеницы рассчитывают по формуле:

$$X=\frac{S_{пр}.G.V_{ст}.V}{S_{ст}.V_{а}.P}$$, где

X - содержание препарата в зерне, мг/кг;

G - содержание препарата в стандартном растворе, мкг;

Sпр - площадь пика анализируемой пробы, $мм^2$;

V - общий объем пробы, мл;

Sст - площадь пика стандартного раствора, $мм^2$;

Va - объем хроматографируемой пробы, мкл;

P - навеска пробы, г;

Vст - объем стандартного раствора, введенного в хроматограф, мкл.

2.6.2. Тонкослойная хроматография.

Количественная оценка проводится путем сравнения площадей и интенсивности окраски пятен пробы и рабочих растворов.

Содержание хлорсульфоксима в анализируемой пробе рассчитывают по следующей формуле:

$$X=\frac{A.V}{p.0,2}$$, где

X - содержание препарата в исследуемой пробе, мг/кг;

A - количество препарата, найденное путем сравнения со стандартами, мкг;

p - навеска исследуемой пробы, г;

V - конечный экстракт пробы, мл.

3. Требования безопасности.

Соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях. Работу с ядовитыми и взрывчатыми веществами следует проводить в вытяжном шкафу, строго соблюдая правила производственной санитарии и личной гигиены.

gost.e-ecolog.ru