Министерство сельского хозяйства
Российской Федерации

Государственная комиссия
по химическим средствам борьбы
с вредителями, болезнями растений и сорняками

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Сборник № 24

МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1996 г.

gost.e-ecolog.ru

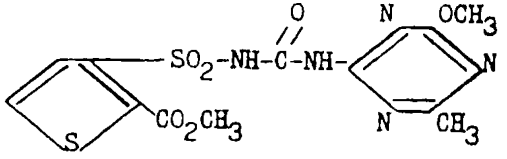
"Утверждено" Министерством
Здравоохранения СССР
"29" июля 1991 г.
N 6092-91.

Временные методические указания по определению тифенсульфурон-метила в растительном материале, зерне, воде, почве хроматографическими методами.

1. Краткая характеристика препарата.

Тифенсульфурон-метил - метил 3-[[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)амино]карбонил]сульфонил]-2-тиофенкарбоксилат.

Торговое название Хармони, ф. Дюпон, США.



$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$

М.м. 378,40

Белое, твердое вещество. Температура плавления 186° С, степень чистоты 95%. Растворимость в ацетонитриле при 25 ° С 7,3 мг/мл, в этилацетате при 25° С 2,6 мг/мл, в воде при pH 6,0-2400 мг/мл.

$ЛД_{50}$ для крыс 5000 мг/кг.

Препарат используется в качестве гербицида для зерновых культур.

2. Методика определения хармони.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении препарата из анализируемой пробы раствором гидрокарбоната натрия, очистке экстрактов реэкстракцией хлороформом и количественном определении хроматографическими методами (ГЖХ, ТСХ).

2.1.2. Метрологическая характеристика метода (табл.1).

Диапазон определяемых концентраций 0,01-0,5 мг/кг (мг/л).

2.1.3. Определению не мешают наполнители технического препарата.

2.2. Реактивы и растворы.

Хлороформ, ч., ГОСТ 20015-74.

Тифенсульфурон-метил, аналит.стандарт, фирма Дюпон.

Разработчики: Кошарновская Т.А., Морару Л.Е., Гиренко Д.Б. (ВНИИГИНТОКС, г. Киев).

Табл.1.

Объект	Среднее значение с; %	Доверительный интервал при P=0,95, n=5 (%)	Стандартное отклонение, S (%)	Относительное стандартное отклонение, Sr (%)
ГЖХ				
Зерно	80	±4,3	3,5	1,6
Почва	84	±3,9	3,2	1,4
Зеленая масса	78,6	±6,7	5,4	2,4
Вода	90,4	±3,5	2,8	3,1
ТСХ				
Зерно	70,5	±5,1	4,1	5,8
Почва	83,5	±5,2	4,2	5,0
Зеленая масса	72	±7,3	5,9	8,2
Вода	86	±3,6	2,9	3,4

Соляная кислота, х., ГОСТ 3118-77, 0,1 н водный раствор.

Натрий углекислый, х.ч., ГОСТ 4201-79, 0,1 М водный раствор.

Стандартный раствор хармони, содержащий 100 мкг/мл вещества, готовят растворением 10 мг препарата в мерной колбе с притертой пробкой в 100 мл этилового эфира уксусной кислоты. Хранят в холодильнике не более 6 месяцев.

К методу ГЖХ

Азот особой чистоты газообразный, ГОСТ 9293-74.

Хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30.

Хлороформ, х.ч., ТУ 6-09-4263-76.

Метанол, х.ч., ГОСТ 6995-77.

Едкий кали, ч., ГОСТ 9285-78.

Гидразингидрат, чда.

Диэтиловый эфир, хч., ГОСТ 6262-79.

Получение диазометана.

В реакционную колбу на 500 мл помещают 6 г едкого кали, 3 мл гидразингидрата, 3 мл метанола. Через смесь продувают азот с расходом 100 мл/мин. Из капельницы подают хлороформ со скоростью 1 кап. за 1-2 с. Колбу присоединяют к обратному холодильнику, конец которого снабжен газоотводной трубкой, которая погружена в слой эфира на дне приемника. Приемник охлаждают смесью льда и соли.

Вследствии токсичности и раздражающего действия диазометана прибор должен быть установлен в вытяжном шкафу. При работе использовать индивидуальные средства защиты: экран, перчатки, очки.

После окончания насыщения диэтилового эфира диазометаном (желтый цвет раствора), прекращают подачу в реакционную колбу хлороформ, отключают азот, остатки в реакционной колбе заливают водой и тщательно промывают колбу и все части прибора водой.

К методу ТСХ

Нитрат серебра, ч., ГОСТ 1277-75.

Бромфеноловый синий, ч., ТУ 6-09-3719-83.

Лимонная кислота, осч., ТУ 6-09-584-75, 2% раствор.

Пластинки "Силуфол" (Хемапол, ЧССР).

Подвижная фаза ацетон-гексан 1:1.

Проявляющий реактив: Раствор А: 50 мг бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона. Раствор Б: 0,5 г нитрата серебра растворяют в 20 мл дистиллированной воды и прибавляют 60 мл ацетона.

Растворы А и Б сливают в мерную колбу на 100 мл и доводят ацетоном до метки. После обработки бромфеноловым синим, пластинку обесцвечивают 2% раствором лимонной кислоты.

2.3. Приборы и посуда.

Газовый хроматограф, снабженный ДПР (Цвет, Газохром или др.)

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-77.

Колбы конические на шлифе емкостью 250-500 мл, ГОСТ 10394-74.

Колбы грушевидные для отгонки растворителей, ГОСТ 23932-79.

Посуда мерная, ГОСТ 1770-74.

Делительные воронки, ГОСТ 23336-82.

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-21-1081-73.

Воронки химические, ГОСТ 8613-75.

Индикаторная бумага универсальная, ТУ 6-09-1181-71.

Прибор для получения диазометана:

-колба круглодонная трехгорлая, емкостью 500 мл на шлифах (реакционный сосуд)

-холодильник Либиха на шлифах

-делительная воронка на шлифе (капельница)

-П-образный переходник на шлифах

-капилляр

Камера хроматографическая, ГОСТ 23932-79.

Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 10391-79.

2.4. Отбор проб.

2.4.1. Отбор проб производится 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 21.08.1979 за N 2051-79.

Хранят пробы в морозильной камере (-14 - 20° С).

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

50 г зерна (50 г воздушно-сухой почвы, 10 г измельченной зеленой массы) помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, приливают 50 мл 0,1 М раствора натрия углекислого, встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 1 часа. Отделяют раствор. Колбу и фильтр дважды промывают 20 мл раствора натрия углекислого. Объединяют экстракты, доводят pH до 3,5 с по-

мощью соляной кислоты и реэкстрагируют препарат хлороформом (3 х 50 мл). Объединенные экстракты выпаривают при температуре не более 35 ° С до 0,3-0,5 мл.

2.5.2. Определение методом ГЖХ.

Удаляют остаток растворителя на воздухе. К сухому остатку приливают небольшими порциями раствор диазометана в диэтиловом эфире до прекращения обесцвечивания. Затем взбалтывают и выпаривают на воздухе досуха. Растворяют сухой остаток в 1 мл гексана. Хроматографируют по 5 мкл пробы. Одновременно с пробой готовят и метилируют диазометаном контрольную пробу и стандартные растворы хармони с концентрацией 10 мкг/мл, 5 мкг/мл, 2 мкг/мл.

Условия хроматографирования.

Хроматограф с ДПР.

Колонка стеклянная, длина 3 м, d=3 мм.

Носитель - хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм).

Неподвижная фаза - 5% SE-30.

Температура: испарителя - 230° С, детектора - 230° С, колонки - 170° С.

Скорость газа-носителя - 32 мл/мин (через колонку)

-100 мл/мин (на продувку).

Вводимый объем - 5 мкл.

Время удерживания метилпроизводного хармони - 3 мин 30 с.

Минимально детектируемое количество 3 нг.

Содержание хармони в пробе рассчитывают по формуле:

$$X=\frac{C_{ст}.V_1.H_2.V_3}{V_2.H_1.M},\text{где}$$

X - количество препарата в пробе, мг/кг, мг/л;

Сст - содержание вещества в стандарте, мкг/мл;

V_1 - объем стандарта, введенного в колонку газового хроматографа, мкл;

V_2 - объем анализируемой пробы, введенной в колонку газового хроматографа, мкл;

V_3 - общий объем анализируемой пробы, мл;

H_1 - высота пика стандарта, мм;

H_2 - высота пика анализируемой пробы, мм;

М - масса пробы, взятой для анализа, г.

2.5.3. Определение методом ТСХ.

Пробу количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол". Рядом наносят стандартный раствор с различным содержанием хармони (2, 5, 7 и 10 мкг). После этого пластинку помещают в камеру для хроматографирования и хроматографируют. Хроматограмму развивают в смеси ацетона с гексаном (1:1). После развития хроматограммы пластинку вынимают из камеры, помещают ее под тягу и дают возможность испариться растворителям, после

чего обрабатывают пластинку из пульверизатора вначале раствором бромфенолового синего, затем раствором лимонной кислоты. Хармони проявляется на пластинках в виде синих пятен на желтом фоне с R_f 0,5± 0,03.

2.6. Обработка результатов анализа.

Количественное определение проводят путем сравнения площади и интенсивности окраски пятен рабочей пробы и серии стандартов.

Содержание хармони в анализируемой пробе X мг/кг:

$$X=\frac{A}{P},\text{где}$$

A - количество препарата, найденное на хроматограмме при сравнении со стандартом, мкг;

P - навеска пробы, г.

3. Техника безопасности.

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями и токсичными веществами.

gost.e-ecolog.ru