МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде

Сборник № 25

Москва
1997 г.

gost.e-ecolog.ru

Министерство сельского хозяйства
и продовольствия
Российской Федерации

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

Т О Д И Ч Е С К И Е У К А З А Н И Я

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

Сборник № 25

Москва
Центр научно-технической информации,
пропаганды и рекламы
1997г.

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

Редакционная коллегия:
Калинин В.А. -к.с.н., профессор, зав.кафедры ТСХА; Пушкина Г.П. - к.б.н., Российский институт лекарственных культур; Борисов Г.С.- зав. КТЛ РРСТАЗР; Федорова Н.Е.- к.х.н., МНИИГ им.Эрисмана.

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава РФ, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхозпрода РФ и лабораторий других ведомств, занимающихся определением остаточных количеств пестицидов в продуктах питания, кормах и объектах окружающей среды.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госхимкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.

Ответственный за выпуск - Орехов Д.А., председатель Госхимкомиссии тел. 207-63-90

Сборник подготовлен к изданию Российской республиканской станцией защиты растений Департамента химизации и защиты растений Минсельхозпрода РФ.

г.Раменское Московской обл., ул.Нефтегазосъемки 11/41 тел.(246) 3-09-52

СОДЕРЖАНИЕ:

1. Временные методические указания по определению остаточных количеств 2-метил-4-диметиламинометил- бензимидазол- 5 - ол- дигидрохлорида в воде, почве, зерне и зеленой массе кукурузы методом тонкослойной хроматографии.
29.07.91 г. № 6264-91 .....стр.5

2. Методические указания по измерению концентраций 2-амино-4,6 диметил-1,3-пиримидина в воде методом жидкостной хроматографии.
29.07.91 г. № 6152-91 9

3. Временные методические указания по определению 2-амино-4-диметиламино-6-хлор - 1,3,5-триазина в воде хроматографическими методами.
29.07.91 г. № 6161-91 16

4. Временные методические указания по определению 2-амино-4-диметиламино-6- хлор-1,3,5-триазина в воздухе хроматографическими методами.
29.07.91 г. № 6159-91 21

5. Временные методические указания по определению остаточных количеств диметилового эфира аминофумаровой кислоты в воде, почве, яблоках, виноградном соке, эфирных маслах, рисе, картофеле методом газовой хроматографии.
29.07.91 г. № 6230-91 27

6. Методические указания по измерению концентрации диниконазола в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.
29.07.91 г. № 6156-91 33

7. Методические указания по определению остаточных количеств N-окиси-2,6 - лутидина в воде, почве, зеленой массе люцерны методом тонкослойной хроматографии.
29.07.91 г. № 6179-91 36

8. Временные методические указания по измерению концентраций N-окиси-2,6-лутидина в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.
29.07.91 г. № 6178-91 40

9. Методические указания по измерению концентраций 2-метоксикарбонил-N-(4,6 - диметил-1,3-пиримидин-2-ил)-аминокарбонил-бензолсульфамида и его калиевой соли в воздухе рабочей зоны методом жидкостной хроматографии.
29.07.91 г. № 6171-91 45

10. Временные методические указания по измерению концентраций карбамоил- метил-пиразола в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии.
29.07.91 г. № 6236-91 51

11. Методические указания по измерению концентраций павстима в воздухе рабочей зоны колориметрическим методом.
29.07.91 г. № 6277-91 54

12. Методические указания по измерению концентрации тебутиурона в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.
29.07.91 г. № 6199-91 57

13. Временные методические указания по измерению концентраций тефлубензурона в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами.
29.07.91 г. № 6234-91 61

14. Временные методические указания по измерению концентраций тиолона в воздухе рабочей зоны методами тонкослойной хроматографии и спектрофотометрии.
29.07.91 г. № 6168-91 65

15. Методические указания по измерению концентраций N-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)-N' -(2,5-диметилфенил) сульфонилмочевина в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии.
29.07.91 г. № 6240-91 70

16. Временные методические указания по измерению концентраций флуфеноксурона в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами.
29.07.91 г. № 6235-91 73

17. Методические указания по измерению концентраций смеси фосфитов (промежуточные продукты синтеза препарата эфаль-М) в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом.
29.07.91 г. № 6266-91 77

18. Методические указания по измерению концентраций хлорсульфурона и его калиевой соли в воде методом газожидкостной хроматографии.
29.07.91 г. № 6167-91 80

19. Методические указания по измерению концентраций хлорсульфурона и его калиевой соли в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.
29.07.91 г. № 6170-91 87

20. Методические указания по измерению концентраций экостима в воздухе рабочей зоны фотометрическим методом.
29.07.91 г. № 6276-91 94

21. Методические указания по определению остаточных количеств эталфлуралина в семенах хлопчатника и хлопковом масле методом газожидкостной хроматографии.
29.07.91 г. № 6244-91 97

Алфавитный указатель. 106

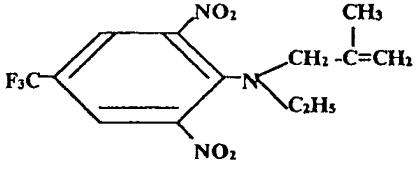
Утверждено
Министерством здравоохранения России
"29" июля 1991 г.
№ 6244-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭТАЛФЛУРАЛИНА В СЕМЕНАХ ХЛОПЧАТНИКА И ХЛОПКОВОМ МАСЛЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

Настоящие методические указания являются дополнением к временным методическим указаниям по определению соналана в воде, почве и зеленой массе сои хроматографическими методами (№ 3200 от 03.01.85).

1. Краткая характеристика препарата.

Торговое наименование: соналан.
Фирма-производитель: ДауЭланко (США).
Действующее вещество: эталфлуралин.
2,6-динитро-4-трифторметил-N-этил (2-метил-3-пропенил) анилин.



Мол. масса 333,26 .
Брутто-формула: $C_{13}H_{14}F_3N_3O_4$.
Химически чистый эталфлуралин представляет собой кристаллическое вещество желто-оранжевого цвета с температурой плавления 55-56°С и давлением паров 0,11 мПа (при 25°С).
Растворимость в воде - 0,3 мг/л при 25°С. Хорошо растворяется в жирах, органических растворителях, в том числе в ацетоне (500 г/л), ацетонитриле, хлороформе, метаноле (82 г/л), метиленхлориде, ксилоле (500 г/л), бензоле.
Период полураспада в почве составляет 25-46 дней. Стабилен в воде при значениях pH 3-9 свыше 33 дней. Быстро разрушается под действием ультрафиолетового излучения.
Малотоксичен для теплокровных. $ЛД_{50}$ более 2000 мг/кг.
МДУ в плодах арбуза - 0,05 мг/кг, в хлопковом масле, сое, подсолнечнике - не допускается.

Разработчики: Калинин В.А., Калинина Т.С., Довгилевич А.В., Довгилевич Е.В., Сельхозакадемия им. К.А. Тимирязева (г. Москва).

Применяется для борьбы с сорняками на посевах сои, хлопчатника, подсолнечника, рапса, клещевины в виде 33% концентрата эмульсии при норме расхода 2,0-4,0 л/га.

2. Методика определения эталфлуралина в семенах хлопчатника и хлопковом масле методом газожидкостной хроматографии.

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении эталфлуралина ацетонитрилом, очистке экстракта путем перераспределения в концентрированную серную кислоту с последующей перегонкой с водяным паром и экстракции из дистиллята в гексан с последующим газохроматографическим определением с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов. Минимально детектируемое количество - 0,1 мкг в пробе. Нижний предел обнаружения - 0,01 мг/кг масла и 0,02 мг/кг семян.

2.1.2. Избирательность метода.

Определению не мешает присутствие в пробах трефлана, имеющего близкое время удерживания.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Таблица 1.

Анализируемый объект	n	Метрологические параметры, p=0,95				
		Предел обнаруж. мг/кг (л)	Диапазон определяемых конц. мг/кг (л)	Среднее значение определ. %	Стандартн. отклонение S, %	Доверит. интервал среднего результ. %
Семена хлопчатника	15	0,02	0,02-0,5	83,4	2,53	± 4,5
Хлопковое масло	15	0,01	0,01-0,5	78,8	2,00	± 3,4

Таблица 2.

Полнота определения соналена в семенах и масле хлопчатника (5 повторностей для каждой концентрации)

Среда	Добавлено соналена, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Полнота определения, %
Семена хлопчатника	0,2	0,157	78,5
	0,1	0,0828	82,8
	0,02	0,01778	88,9
Хлопковое масло	0,1	0,0785	78,5
	0,05	0,04015	80,3
	0,01	0,00776	77,6

2.2. Реактивы и материалы.

Эталфлуралин с содержанием д.в. 99,8%.
Н-гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78.

Ацетонитрил, ч, ТУ 6-09-3534-74.
Натрий сернокислый безводный, ч, ГОСТ 4166-76.
Кислота серная, концентрированная, ч, ГОСТ 4204-77.
Насадки для колонки: 3% OV-17 на Инертоне-супер, размер частиц 0,16-0,20, Хемапол ЧСФР.
5% ХЕ-60 на Инертоне-супер, размер частиц 0,12-0,16 , Хемапол ЧСФР.

2.3. Приборы и посуда.

Газовый хроматограф Цвет-550 с детектором постоянной скорости рекомбинации.
Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74 или аналог.
Микрошприц МШ-10М ТУ 2.833.106.
Колбы грушевидные на шлифах КШ50 29-32 ТС, ГОСТ 10384-72.
Колбы конические на шлифах КШ500 29/32 ТС, ГОСТ 10384-72.
Воронки делительные ВД-3-500, ГОСТ 8613-75.
Воронки конические, диаметр 5 см.
Прибор для перегонки с водяным паром.
Встряхиватель механический ,ТУ 64-1-1081-73.
Водоструйный насос, ГОСТ 10696-75.

2.4. Отбор проб.

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и обьектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов" (№ 2051-79 от 21.08.79). Отобранные пробы хранят в стеклянной или полиэтиленовой таре в холодильнике при комнатной температуре в отсутствие прямого солнечного света. Перед анализом семена измельчают на мельнице.

2.5 Подготовка к определению.

2.5.1. Подготовка и кондиционирование колонки.

Готовую насадку (5% ХЕ-60 или 3% OV-17 на Инертоне-супер) засыпают в стеклянную колонку, уплотняют под вакуумом, колонку устанавливают в термостате хроматографа, не подсоединяя к детектору, и стабилизируют в токе азота при температуре 240°С или 280°С в течение 8-10 часов.

2.5.2. Приготовление стандартных растворов.

Взвешивают 50 мг эталфлуралина в мерной колбе на 50 мл, растворяют навеску в гексане и доводят обьем до метки гексаном (стандартный раствор №1, концентрация 1 мг/мл). Стандартный раствор №1 можно хранить в холодильнике в течение 1 месяца. Методом последовательного разбавления готовят стандартный раствор №2 с концентрацией 10 мкг/мл.
Для построения калибровочного графика из раствора с концентрацией 10 мкг/мл готовят последовательным разбавлением стандартные растворы с концентрациями: 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 мкг/мл соответственно.

2.6. Описание определения.

2.6.1. Экстракция и очистка экстракта.

2.6.1.1. Семена хлопчатника.

Навеску 5 г семян заливают 50 мл ацетонитрила, встряхивают 2 часа и оставляют на ночь. После выстаивания встряхивают еще 1 час, затем фильтруют методом декантации не

перенося массу на фильтр. Навеску семян заливают еще раз 50 мл ацетонитрила, встряхивают 1 час и фильтруют, тщательно отжимая массу стеклянной палочкой. Объединенные фильтраты упаривают при температуре не свыше 35°С (!).

К сухому остатку в концентраторе добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. В перегонную колбу прибора для перегонки с паром помещают 50 мл дистиллированной воды, добавляют сернокислотный раствор, ополаскивают концентратор два раза водой общим объемом 50 мл и водные объемы собирают вместе в перегонной колбе. Далее отгоняют с паром 200 мл дистиллята. Дистиллят переносят в делительную воронку, экстрагируют гексаном 3 раза (50: 50: 30 мл), встряхивая воронку не менее одной минуты. Гексановые фракции объединяют и промывают дистиллированной водой 3 раза по 100 мл. Отмытую гексановую фазу пропускают через безводный сульфат натрия в концентратор и упаривают при температуре не свыше 35°С. К остатку в концентраторе добавляют 10 мл гексана и вводят в хроматограф 5 мкл пробы.

2.6.1.2. Хлопковое масло.

Навеску 10 г масла помещают в делительную воронку и экстрагируют четыре раза ацетонитрилом (порциями 50, 25, 25 и 25 мл соответственно). Объединенный ацетонитрильный экстракт упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре бани не выше 35°С.

Далее сухой остаток обрабатывают как указано в разделе 2.6.1.1.

2.6.2. Условия хроматографирования.

Газовый хроматограф Цвет-550 с детектором постоянной скорости рекомбинации ионов. Рабочая шкала электрометра 16×10^{10}. Скорость движения ленты самописца 240 мм/час.

Колонка стеклянная длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм с 3% OV-17 на Инертоне-супер.

Температура: термостата колонок - 160°С, термостата детекторов - 300°С, термостата испарителя - 200°С.

Расход газа-носителя (азот марки ОСЧ) 30 мл/мин.

Абсолютное время удерживания - 5 мин 10 сек.

Альтернативная фаза: 5% ХЕ -60 на Инертоне-супер. Длина колонки 2 м, внутренний диаметр 3 мм.

Температура: термостата колонок - 190°С, термостата детекторов - 300°С, термостата испарителя - 230°С.

Абсолютное время удерживания - 3 мин 52 сек.

Объем пробы, вводимой в испаритель - 5 мкл. Линейная зависимость сигнала детектора от количества вводимого вещества сохраняется в диапазоне 0,05-0,10 нг.

2.7. Обработка результатов анализа.

Содержание эталфлуралина в пробе расчитывают методом абсолютной калибровки по формуле:

$$X = \frac{H_1 \cdot A \cdot V \cdot P}{H_0 \cdot m \cdot 100}$$

где:
X - содержание гербицида в пробе, мг/кг;
H_0 - высота пика стандарта, мм;
H_1 - высота пика образца, мм;
A - концентрация стандартного раствора, мкг/мл;
V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования (мл);
m - масса анализируемого образца, г;
P - содержание эталфлуралина в аналитическом стандарте.

3. Требования техники безопасности.

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсичными веществами, электронагревательными прибора

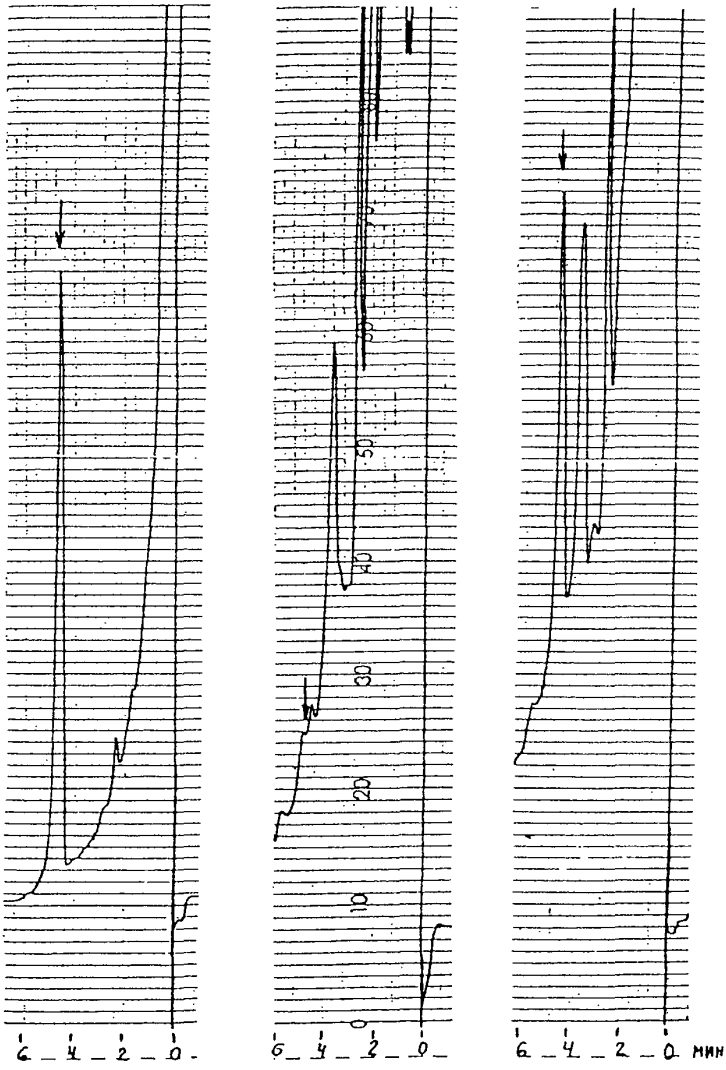


Рис. 2. Хроматограммы образцов хлопкового масла: сонален (стандарт) – 0,I мкг/мл; контроль (без внесения); внесено в образец – 0,I мг/кг.
Усилитель I6xI0^{I0}. Неподд. фаза ОУ-I7 3%, 3 м. Цвет 550.

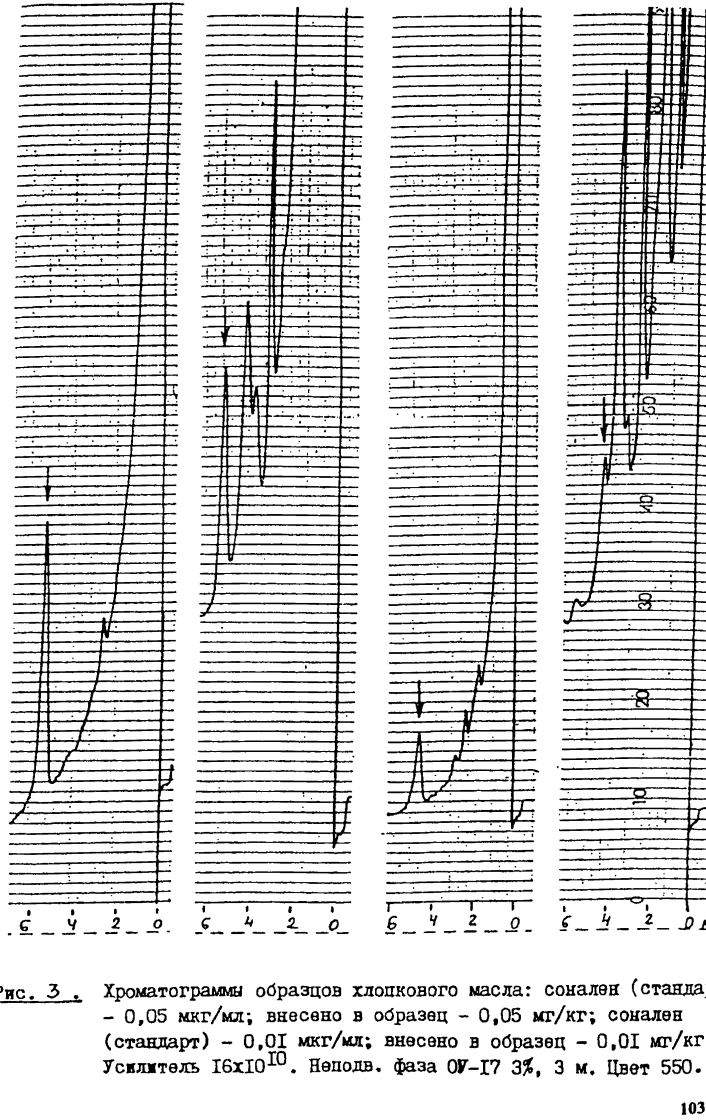


Рис. 3. Хроматограммы образцов хлопкового масла: сонален (стандарт) – 0,05 мкг/мл; внесено в образец – 0,05 мг/кг; сонален (стандарт) – 0,01 мкг/мл; внесено в образец – 0,01 мг/кг. Усилитель 16×10^{10}. Неподв. фаза ОВ-17 3%, 3 м. Цвет 550.

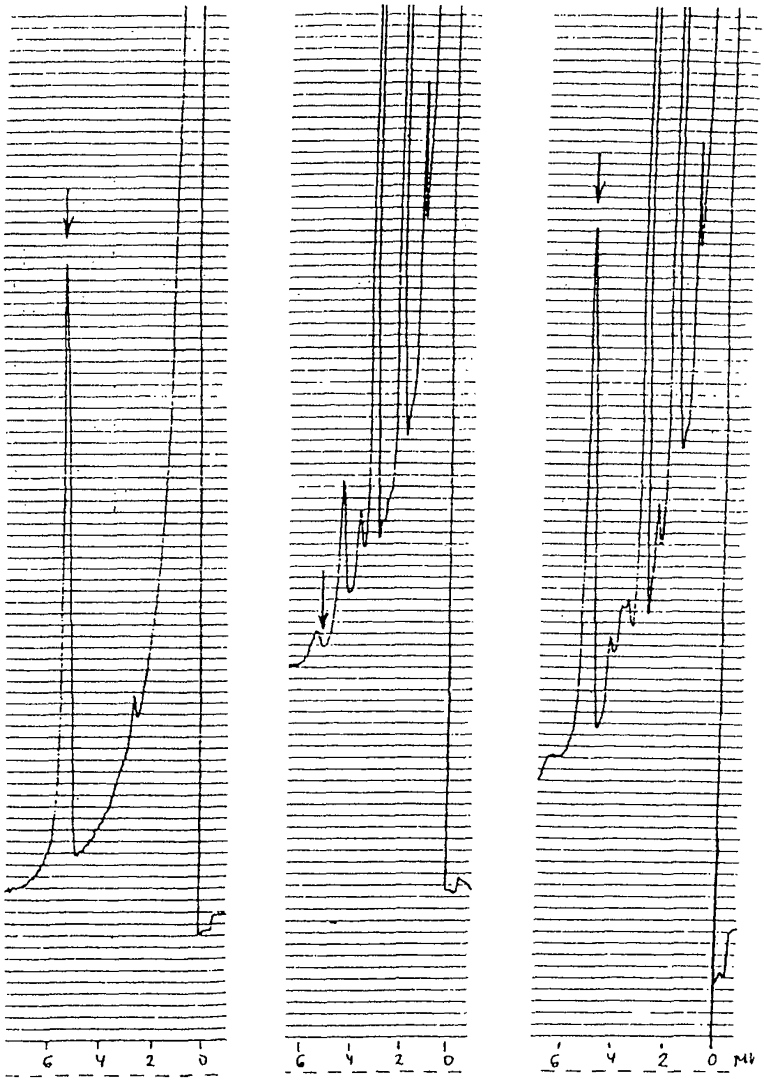


Рис. 4. Хроматограммы образцов семян хлопчатника: сонален-0,1 мкг/мл; контроль (без внесения); внесено в образец- 0,2мг/к
Усилитель 16×10^{10}. Неподв. фаза ОУ-17 3%, 3 м. Цвет-550.

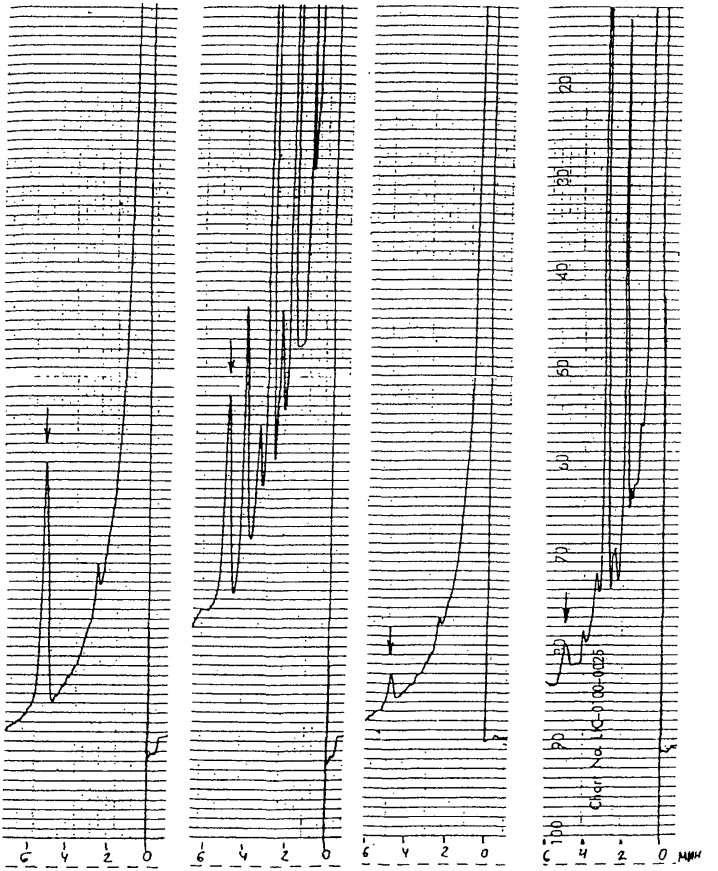


Рис. 5. Хроматограммы образцов семян хлопчатника: сонален (стандарт – 0,05 мкг/мл; внесено в образец – 0,1 мг/кг; сонален (стандарт) – 0,01 мкг/мл; внесено в образец – 0,02 мг/кг. Усилитель 16×10^{10}. Неподв.фаза – ОУ-17 3%, 3 м. Цвет 550.

Алфавитный указатель

	стр.
1. 2-Амино-4,6-диметил-1,3-пиримидин	- 9
2. 2-Амино-4-диметиламино-6-хлор-1,3,5-триазин	- 16,21
3. 2-Метил-4-диметиламинометил-бензимидазол-5-ол-дигидрохлорид	- 5
4. 2-Метоксикарбонил-N-(4,6-диметил-1,3-пиримидин-2ил)-аминокарбонил-бензолсульфамид	- 45
5. 2-Метоксикарбонил-N-(4,6-диметил-1,3-пиримидин-2ил)-аминокарбонил-бензолсульфамид калиевая соль	- 45
6. 5-окси-1,3-бензоксатиолон -2	- 65
7. N - (4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2ил)-N' -(2,5-диметилфенил)сульфонилмочевина	- 70
8. N-оксид-2,6-лутидина и янтарной кислоты комплекс	- 36,40
9. Амбиол	- 5
10. Аминопиримидин	- 9
11. Аминофумаровой кислоты диметиловый эфир	- 27
12. Анкор-5	- 45
13. Анкор-85	- 45
14.Грамекс,метаболит и полупродукт синтеза	- 16,21
15. Дигидроаспарагиновой кислоты диметиловый эфир	- 27
16. Диниконазол	- 33
17.1-Карбамоил-3(5)-метилпиразол	- 51
18. Каскад	- 73
19. Ленок	- 80,87
20. Люцис	- 36,40
21. ММП	- 51
22. Номолт	- 61
23. Павстим	- 54
24. Препарат-1	- 80,87
25. Соналан	- 97
26. Спайк	- 57
27. Суми-8	- 33
28. Тебутиурон	- 57
29. Тефлубензурон	- 61
30. Тиолон	- 65
31. Утнур	- 70
32. Флуфеноксурон	- 73
33. Фосфитов смесь	- 77
34. Фумар	- 27
35. Хардин	- 80,87
36. Хлорсульфурона калиевая соль	- 80,87
37. Экостим	- 94
38. Эталфлуралин	- 97
39. Эфаль-М,промежуточные продукты синтеза	- 77

gost.e-ecolog.ru