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 СССР
"29" июля 1991 г.
№ 6167-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХЛОРСУЛЬФУРОНА И ЕГО КАЛИЕВОЙ СОЛИ В ВОДЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

1. Краткая характеристика препарата.

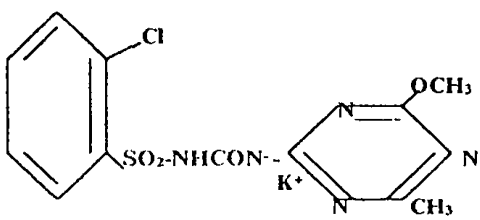
Торговое наименование: препарат-1, хардин, ленок.

Производитель:Россия.

Действующее вещество: калиевая соль хлорсульфурона.

Калиевая соль N-[(4-метил-6-метокси-1,3,5-триазинил-2)аминокарбонил]-2-хлоробензолсульфонамида.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{12}H_{11}N_5O_4SClK$.

Молекулярная масса: 395,50.

Калиевая соль хлорсульфурона представляет собой тонкодисперсный порошок светлосерого цвета.

Растворимость при 295,5°К (22,5°С) в 100 гр. растворителя:

1.Вода	**- 14**
2. Ацетон	**- 0,28**
3. Этиловый спирт	**- 1,65**
4. Бензол	**- 1,28**

При pH 2-3 калиевая соль хлорсульфурона переходит в хлорсульфурон,в результате чего растворимость в воде уменьшается, а в органических растворителях резко возрастает.

***$ЛД_{50}$ для крыс* - 9220,5 мг/кг.**

ПДК калиевой соли хлорсульфурона в воде - 0,01 мг/л.

Область применения препарата хардин 12,5% в.р. - селективный гербицид для до- и послевсходовой обработки посевов злаковых.

Разработчики: Лузянин В.П., Петров В.В., Тувальбаева В.В.,(НИИХСЗР, г. Москва).

2. Методика определения калиевой соли хлорсульфурона в воде.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Определение основано на переводе калиевой соли анализируемого вещества при pH 2-3 в неионизированную форму хлорсульфурона, экстракции последнего из воды хлороформом, концентрировании экстракта упариванием и последующем определении методом газо-жидкостной хроматографии с использованием электроннозахватного детектора (ДПР) на колонке с 3% ПФМС-4 на сферохроме-1, пропитанного 2% ортофосфорной кислоты.

2.1.2. Избирательность метода.

Метод обеспечивает полную селективность. Определению не мешают полупродукты получения препарата.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон измеряемых концентраций калиевой соли хлорсульфурона (КСХС) в воде от 0,01 до 0,1 мг/л.
Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме 0,005 мкг.
Нижний предел измерения в воде 0,01 мг/л.
Среднее значение определения стандартных количеств КСХС при n=15 равно 91%.
Стандартное максимальное отклонение случайной ошибки при n=15 равно 2,5%.
Доверительный интервал определения при n=5 и P=0,95 равен 6,8%.
Суммарная погрешность не превышает 11,40%.
Время выполнения определения (включая отбор образца) КСХС в одной пробе при одновременной подготовке двух параллельных образцов 1-1,5 часа.

2.2. Реактивы и материалы.

Ацетон, ос.ч., ТУ 6-09-3513-82.
Хлороформ, х.ч., ТУ 6-09-4263-76.
Твердый носитель - сферохром-1, зернением 0,15-0,30 мм.
Жидкая фаза - жидкость кремнеорганическая ПФМС-4, ГОСТ 15866-70.
Азот,ос.ч., ГОСТ 9293-73, из баллона с редуктором.
Этанол, абсолютированный, ГОСТ 17299-78.
Дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72.
Кислота хлористоводородная, ч., ГОСТ 3118-77,15% раствор.
Кислота ортофосфорная, ч., ГОСТ 6552-68.
Калиевая соль хлорсульфурона (КСХС) с содержанием основного вещества не менее 98%.

2.3. Приборы, аппаратура, посуда.

Газовый хроматограф типа "Цвет-100", ТУ 1.550.127, снабженный детектором по захвату электронов, порог чувствительности детектора по линдану - 2,5 х 10^{-10} мг/с.
Колонка стеклянная длиной 200 см, с внутренним диаметром 3 мм.
Аспиратор с объемным расходом воздуха от 1 до 20 дм/мин.
Цилиндр 4-50, ГОСТ 1770-74.
Мерные колбы, ГОСТ 1770-74, вместимостью 100 мл и 50 мл.
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 10,5,2 мл с делениями.
Делительные воронки, вместимостью 100 мл, ГОСТ 25336-82.
Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106.
Колбы грушевидные вместимостью 50 мл, ГОСТ 9737-70.
Колба 2-25-2, ГОСТ 1770-74.

Колба 2-50-2, ГОСТ 1770-74.
Воронка В-36-50 ХС, ГОСТ 25336-82.
Чашка фарфоровая вместимостью 250 мл, ГОСТ 9147-73.
Пробирка П-2-10-14/23 ХС, ГОСТ 1770-74.
Пробирка П-2-15-14/23 ХС, ГОСТ 1770-74.
Холодильник Х111-1-200-14/23 ХС, ГОСТ 25336-82.
Линейка измерительная, цена деления 1 мм, ГОСТ 4272-75.
Баня водяная, ТУ 64-1-2850-76.
Регулятор температуры УКТ-4 У-2, ТУ 25-111378-77.
Термометр контактный типа ТПК, ГОСТ 9871-61.
Термометр, ГОСТ 215-73, ТЛ-2, цена деления 1° С.
Секундомер механический СОП-пр. 2а3-000, ГОСТ 5072-79.
Барометр ВК-75, ТУ 35-04-223-75, цена деления 0,1 кПа.
Весы аналитические, лабораторные, общего назначения, тип ВЛА-200М, ТУ 25-06-1049-72.
Весы лабораторные,технические ВЛКТ-500М, 4-ый класс, ГОСТ 24104-80.
Набор разновесов Г-2-210, ГОСТ 7328-82.
Насос водоструйный, ГОСТ 25336-82.
Бюксы СН-60/14 или СН-85/15, ГОСТ 7148-70.
Шкаф сушильный, электрический 2В-151, ТУ 64-1-1411-76.

2.4. Отбор пробы.

Отбор пробы производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств", утвержденными Зам. Главного Государственного санитарного врача СССР от 21.08.79 г., № 2051-79.

2.5. Подготовка к определению.

2.5.1. Приготовление стандартных и градуировочных растворов.

Стандартные растворы калиевой соли хлорсульфурона: 0,01 мг/мл - раствор №1. 50 мкг КСХС взвешивают в мерной колбе вместимостью 50 мл на аналитических весах, записывая результат до четвертого знака. Приливают 1 мл дистиллированной воды, после растворения навески добавляют ацетон до метки, тщательно перемешивая содержимое колбы и рассчитывают концентрацию вспомогательного раствора с учетом чистоты стандартного вещества.

Из вспомогательного раствора методом разбавления готовят стандартный раствор КСХС в ацетоне с концентрациями 0,001 мг/мл (№1). Затем, используя стандартный раствор, готовят градуировочные растворы с массовыми концентрациями:

№2 - 0,00001 мг/мл
№3 - 0,00004 мг/мл
№4 - 0,00006 мг/мл
№5 - 0,00008 мг/мл
№6 - 0,00010 мг/мл

Способ приготовления градуировочных растворов из стандартного раствора №1 представлен в Таблице 1.

Градуировочные растворы с содержанием калиевой соли хлорсульфурона от 0,00001 мг/мл до 0,0001 мг/мл готовят соответствующим разбавлением стандартного раствора №1 ацетоном.

Стандартные растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 10 суток при условиях, исключающих испарение раствора.

Таблица1.

Номер градуиров. раствора	Стандартный раствор №1 (0,001 мг/мл) мл	Растворит. ацетон	Концентрация градуиров. раствора мг/мл
2	1	99,00	0,00001
3	4	96,00	0,00004
4	6	94,00	0,00006
5	8	92,00	0,00008
6	10	90,00	0,00010

2.5.2. Подготовка колонки.

Для приготовления насадки для колонки на технических весах взвешивают 20 гр сорбента сферохром-1 в бюксе и помещают в сушильный шкаф для просушивания при температуре 150°С на 5 часов. После охлаждения с закрытой крышкой до 20-30°С сорбент помещают в фарфоровую чашку вместимостью 250 мл со спиртовым раствором (60-70 мл) ортофосфорной кислоты с массой 2% от веса сорбента.

Для испарения спирта чашку с содержимым нагревают на водяной бане при температуре 70-80°С, осторожно помешивая. Спирт упаривают почти досуха. Затем таким же способом наносят кремнеорганическую жидкость ПФМС-4 с массой 4% от веса носителя. Для растворения ПФМС-4 используют хлороформ, который упаривают при температуре 50-89°С досуха.

Хроматографическую колонку заполняют насадкой с присоединением к слабому вакууму. Достаточная плотность и равномерность набивки обеспечивается непрерывным постукиванием по колонке. Колонку кондиционируют при скорости азота 50 мл/мин в режиме программирования температуры от 50 до 270°С со скоростью нагрева 2°С/мин, а затем в изотермическом режиме при 270 °С в течение 20 часов без присоединения колонки к детектору. Общую подготовку прибора проводят согласно инструкции.

После установки подготовленной колонки в хроматограф следует убедиться, что падение напряжения, измеренное согласно технического описания ДПР, составляет 30-40 в.

2.5.3. Построение градуировочного графика.

Для градуировки прибора вводят в хроматограф по 2 мкл каждого градуировочного раствора не менее 3-х раз, измеряют высоту пика линейкой и строят градуировочный график зависимости высоты пика от массовой концентрации КСХС в градуировочном растворе.

При данной градуировке необходимо провести измерение коэффициента экстракции КСХС из воды. Коэффициент экстракции определяют по соотношению высоты пика КСХС при анализе экстракта из воды с дозированным количеством КСХС, к высоте пика КСХС при анализе градуировочных растворов тех же концентраций.

При использовании градуировочного графика, построенного на основании данных, полученных после экстракции, вводить коэффициент извлечения в расчетную формулу не требуется.

2.6. Описание определения.

2.6.1. Подготовка проб к анализу.

250 мл воды помещают в делительную воронку, воду подкисляют 15%-ным раствором хлористоводородной кислоты до pH 2-3, определяя pH по индикаторной бумаге, и энергично встряхивая в течение 1-2 мин с 40 мл хлороформа. После расслаивания фаз хлороформный слой фильтруют через бумажный фильтр, смоченный хлороформом, в выпарительную грушевидную колбу. Экстракцию повторяют с тем же объемом хлороформа и объединенный экстракт упаривают под вакуумом водоструйного насоса при

температуре 60-80°С досуха. В охлажденную колбу вносят 1 мл ацетона и тщательно обмывают стенки колбы, при этом колба закрыта притертой пробкой.

2.6.2. Условия хроматографирования градуировочных растворов и анализируемых проб.

Длина колонки, см.....200
Внутренний диаметр колонки, мм.....3
Насадка колонки.....сферохром-1, зернением 0,15-0,30 мм
Жидкая фаза.....ПФМС-4 в количестве 4%(мас) +2%ортофосфорной кислоты.
Температура,°С
колонки.....230
испарителя.....300
детектора.....250
Скорость потока газа-носителя, мл/мин
через колонку.....50
через детектор.....150
Скорость диаграммной ленты, мм/час.....60
Шкала электрометра, ма.....$1x64x10^{-10}$
Объем вводимой пробы, мкл.....2
Абсолютное время удерживания, сек.....220
Линейный диапазон определения, нг.....1,50-30,00

Анализируемый экстракт в количестве 2 мкл вводят с помощью микрошприца через испаритель хроматографа и записывают хроматограмму не менее 3-х раз. Проводят определение высоты пика и фиксируют среднюю из трех определений.

2.7. Обработка результатов анализа.

Перед проведением измерений ежедневно по градуировочному раствору с массовой концентрацией 0,00006 мг/мл проводят коррекцию градуировочной прямой.

Расчет содержания анализируемого вещества в пробе воды проводится по высоте пика методом сравнения со стандартом по формуле:

$$X = \frac{C \times h \times v \times K}{h_{гр} \times V}$$

где:
X - содержание КСХС, мг/л или ppm;
C - концентрация КСХС градуировочного раствора, мкг/мл;
$h_{гр}$ и h - высоты пиков на хроматограммах градуировочного раствора и экстракта соответственно, мм;
v - объем экстракта после растворения остатка, мл;
V - объем пробы воды, взятой для анализа, мл;
K - коэффициент, учитывающий потери при экстракции и концентрировании, который равен 1:1, что соответствует среднему обнаружению 91%.

Примечание: Коэффициент К находят после анализа проб воды, содержащих определенные количества анализируемого вещества по формуле:

$$K = \frac{A \text{ внесено}}{A \text{ обнаружено}}$$

3. Требования безопасности.

При проведении анализов необходимо выполнить техники безопасности при работе со стеклом, электрооборудованием, ЛВЖ, кислотами, а также соблюдать правила производственной санитарии и личной гигиены при работе в химической лаборатории.

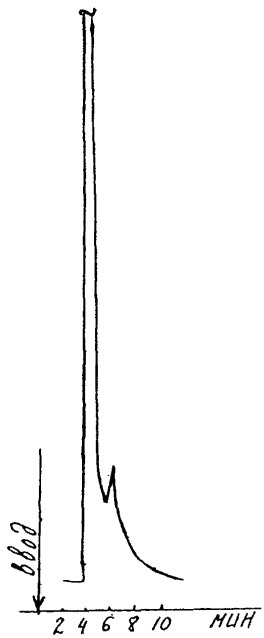


Рис.1
Хроматограмма экстрактов пробы воды, содержащей 0,01 мг/л К-соли хлорсульфурона

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