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

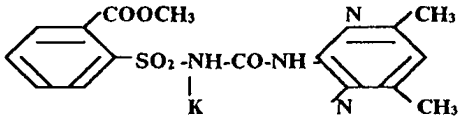
Утверждено
Министерством здравоохранения СССР
"29" июля 1991 г.
№ 6171-91

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.

1. Краткая характеристика препарата.

2-Метоксикарбонил- N-(4,6-диметил-1,3-пиримидин-2-ил)-аминокарбонил бензолсульфамид является полупродуктом для получения отечественных препаратов Анкор-5 и Анкор-85 и представляет собой тонкодисперсный порошок белого или светлосерого цвета.

Структурная формула:



Калиевая соль анкора.
Эмпирическая формула: $C_{15}H_{18}N_4O_5KS$.
Молекулярная масса: 402,5.

Растворимость при 295,5° К (22,5° С) в г/л растворителя:

	Анкор	Калиевая соль анкора
1.Вода	$8,0 \times 10^{-3}$	0,72
2.Ацетон	5,2	0,10
3. Хлороформ	8,5	0,14

Упругость паров при 293° К (20° С): Анкор 1×10^{-7} мм.рт.ст. Калиевая соль анкора 5×10^{-8} мм.рт.ст.

В воздухе рабочей зоны анкор и его калиевая соль может присутствовать только в виде аэрозоля.

При pH 2-3 калиевая соль анкора переходит в ионизированное состояние, т.е. в анкор, в результате чего растворимость в воде уменьшается, а в органических растворителях резко возрастает.

$ЛД_{50}$ - для крыс 20000 мг/кг.

ОБУВ калиевой соли анкора для воздуха рабочей зоны - 1,00 мг/м³ .

Разработчики: Лузянин В.П., Петров В.В., Корноухова Н.М., НИИХСЗР, г. Москва.

2. Методика определения анкора в воздухе рабочей зоны.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Определение основано на улавливании аэрозоля вещества на бумажный фильтр "синяя лента", экстракции его с фильтра смесью ацетон: хлороформ (1:1), концентрировании вещества с помощью упаривания растворителя и последующем определении его методом жидкостной хроматографии с использованием УФ- детектора при 226 нм на колонке, заполненной насадкой Силосорб-600.

2.1.2. Избирательность метода.

Метод обеспечивает полную селективность. Определению не мешают полупродукты получения.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон измеряемых концентраций в воде от 0,50 до 5,0 мг/м³ .

Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме 0,2 мкг.

Нижний предел измерения в воздухе рабочей зоны - 0,5 мг/м³ .

Суммарная погрешность не превышает 20,0%.

Время выполнения определения (включая отбор образца) анкора в одной пробе при одновременной подготовке двух параллельных образцов 40 мин.

2.2. Реактивы, растворы и материалы.

Ацетон, ос.ч., ТУ 6-09-3513-82.

Хлороформ, х.ч., ТУ 6-09-4263-76.

Спирт метиловый, х.ч., ТУ 6-09-1709-77.

Спирт изопропиловый, х.ч., ТУ 6-09-402-81.

Гептан, нормальный, эталонный, ГОСТ 5.395-70.

Дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72.

Кислота уксусная, ледяная, ГОСТ 61-75, раствор 1:10 в изопропиловом спирте.

Гидроокись натрия, х.ч., ГОСТ 4328-77, 5% раствор.

Бумага индикаторная, универсальная.

Окись бария, ч., ГОСТ 10203-78.

Анкор - образец сравнения - с содержанием не ниже 98%.

2.3. Приборы, аппаратура, посуда.

Жидкостной хроматограф Милихром с УФ-детектором, ТУ 25-05-2095-77.

Потенциометр ЛКСУ-003, ТУ 25-05-2095-77.

Колонка металлическая 6,3 см, с внутренним диаметром 2 мм, заполненная силикагелем Силосорб-600, с размером частиц 5 мкм.

Цилиндр 4-50, ГОСТ 1770-74.

Мерные колбы, ГОСТ1770-74, вместимостью 100, 50 и 25 мл.

Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 10,5, 2 мл с делениями.

Делительные воронки, вместимостью 1000 мл, ГОСТ 25336-82.

Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106.

Колбы грушевидные, вместимостью 50 мл, ГОСТ 9737-70.

Воронка В-36-50 ХС, ГОСТ 25336-82.

Чашка фарфоровая, вместимостью 250 мл, ГОСТ 9147-73.

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 111378-77.

Термометр контактный типа ТПК, ГОСТ 9871-61.

Термометр, ГОСТ 215-73, ТЛ-2, цена деления 1 гр.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.

Шкаф сушильный, электрический 2В-151, ТУ 64-1-1411-76.

Бюксы СН-60/14 или СН-85/15, ГОСТ 7148-70.

2.4. Отбор пробы.

50 литров воздуха аспирируют со скоростью 5 л/мин через обеззоленный фильтр "синяя лента", помещенный в фильтродержатель.

2.5. Подготовка к определению.

2.5.1. Приготовление стандартного и градуировочных растворов.

Стандартный раствор анкора.

1,0 мг/мл - раствор № 1.

Стандартный раствор № 1 используют для приготовления градуировочных растворов. Для приготовления стандартного раствора № 1 50 мг анкора взвешивают в мерную колбу вместимостью 50 мл на аналитических весах, записывая результат до четвертого знака, растворяют навеску в хлороформе, доводят объем жидкости до метки хлороформом, тщательно перемешивают содержимое колбы и рассчитывают концентрацию стандартного раствора с учетом чистоты вещества. Затем, используя стандартный раствор № 1, готовят градуировочные растворы в хлороформе:

№ 2 - 25 мкг/мл

№ 3 - 50 мкг/мл

№ 4 - 100 мкг/мл

№ 5 - 200 мкг/мл

№ 6 - 250 мкг/мл.

Растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 1 месяца при условиях, исключающих испарение растворителя.

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

Таблица 1.

Номер градуиров. раствора	Стандартный раствор № 1 (1,0 мкг/мл) мл	Растворит. хлороформ мл	Концентрация градуиров.раствора мкг/мл
2	1,25	48,75	25,00
3	2,50	47,50	50,00
4	5,00	45,00	100,00
5	10,00	40,00	200,00
6	12,50	37,50	250,00

2.5.2. Подготовка колонки элюента.

Для кондиционирования колонки через нее пропускают 6 мл элюента со скоростью 200 мкл/мин.

Для приготовления элюента смешивают гептан, метанол,изопропанол, хлороформ и уксусную кислоту (1:10 в изопропиловом спирте) в соотношении 60:5,5:3,5:1,5:0,1 по объему. Метанол перед употреблением сушат окисью бария (0,5 л метанола + 50 гр. окиси бария) и перегоняют.

2.6. Описание определения.

Бумажный фильтр пинцетом вынимают из фильтродержателя, помещают в стакан, приливают на фильтр пипеткой вместимостью 10 мл смеси ацетон-хлороформ (1:1) так, чтобы фильтр полностью смачивался смесью . Экстракцию проводят 15 мин, периодически встряхивая стакан. Затем экстракт переливают в грушевидную колбу вместимостью 100 мл

и экстракцию с фильтра повторяют. Экстракты объединяют и упаривают на водяной бане при 60-70^0 С под вакуумом с использованием водоструйного насоса.

Сухой остаток растворяют в 1 мл хлороформа, и 5 мкл полученного раствора вводят не менее 3-х раз с помощью дозирующего устройства в колонку хроматографа.

Проводят определение высоты пика и фиксируют среднюю из трех определений.

Условия хроматографирования.

Длина колонки, см.....6,3
Внутренний диаметр колонки, мм.....2,0
Насадка колонки.....силосорб-600 зернением 5 мкм
Скорость потока элюента
через колонку, мкл/мин.....200
Скорость диаграммной ленты, мм/час.....600
Диапазон чувствительности.....0,4-0,8
Объем вводимой пробы,мкл.....5
Объем удерживания, мкл.....1200
Линейный диапазон определения, нг.....10,0-100,00
Длина волны УФ-детектора, нм.....226

Примечание: определение коэффициента извлечения проводилось после нанесения на фильтр дозированного количества анкора, который рассчитывался по формуле:

$$Ки = \frac{А\ внесено}{А\ обнаружено}$$

Было показано, что извлечение проводится полностью без потерь.

2.7. Обработка результатов анализа.

Перед проведением измерений ежедневно по градуировочному раствору с массовой концентрацией 25,00 мкг/мл проводят коррекцию градуировочного коэффициента, который рассчитывают по формуле:

$$К = \frac{Q}{h}$$

где: Q - масса анкора, введенная в хроматограф, нг,
h - высота пика, мм.

Расчет содержания анализируемого вещества проводится по формуле:

$$X = \frac{К \times h \times в \times 10}{а \times V_{ст}}$$

где:
X - содержание анкора, мг/м^3 ,
К - градуировочный коэффициент,
h - высота пика анкора, измеренная при анализе пробы воздуха, мм,
а - объем экстракта, введенного в хроматограф, мкл,
в - объем экстракта, мл,
$V_{ст}$ - объем воздуха, взятого для анализа, приведенный к стандартным условиям по ГОСТ 12.1.005-76 (при 20^0 С и атм. давлении 101 кПа - 760 мм.рт.ст.), л.

$V_{ст}$ определяется по формуле:

$$V_{ст} = \frac{Vt \times 293 \times P}{(273 + t) \times 101,3}$$

где:
Vt - объем воздуха, взятый для анализа при температуре *t* в месте отбора пробы, л,
P - атмосферное давление, кПа,
t - температура воздуха в месте отбора пробы,^{0} С.

3. Требования безопасности.

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

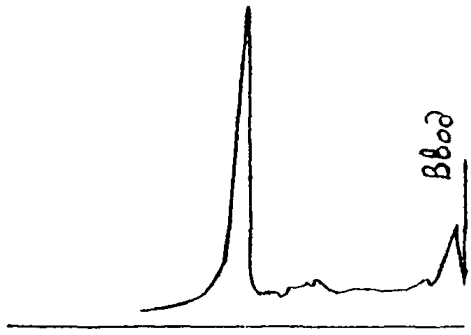


Рис.2
Хроматограмма
экстракта при анализе 50 л воздуха,содержащего
0,5 мг/м³ анкора

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