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

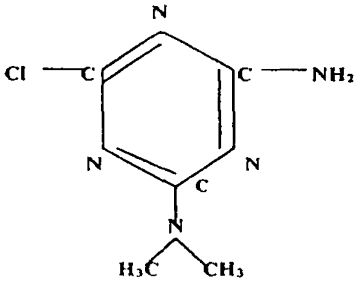
21. Методические указания по определению остаточных количеств эталфлуралина в семенах хлопчатника и хлопковом масле методом газожидкостной хроматографии.
29.07.91 г. № 6244-91 97

Алфавитный указатель. 106

Утверждено
Министерством здравоохранения СССР
"29" июля 1991 г.
№ 6161-91

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ 2-АМИНО-4-ДИМЕТИЛАМИНО-6-ХЛОР-1,3,5,-ТРИАЗИНА В ВОДЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.

1. Краткая характеристика вещества.



$C_5H_8N_5Cl$

М.м. 173,61

2-амино-4-диметиламино-6-хлор-1,3,5-триазин (АДХТ) -метаболит и полупродукт синтеза грамекса.Белое кристаллическое вещество без запаха с Тпл 210-211° С. Растворимость в воде - 0,049% (25° С), ацетоне - 1,94%, хлороформе - 0,34%.

ПДК в воде водоемов - 0,02 мг/дм ^{3}.

2. Методика определения 2-амино-4-диметиламино-6-хлор-1,3,5-триазина в воде.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на экстракции АДХТ из воды хлороформом с последующим определением газожидкостной (ГЖХ) и тонкослойной (ТСХ) хроматографией. Минимально детектируемое количество с помощью пламенно-ионизационного детектора 0,01 мкг, минимально обнаруживаемое количество на тонкослойных хроматограммах 1 мкг. Предел обнаружения АДХТ в воде 0,008 мг/л (ТСХ) и 0,006 мг/л (ГЖХ).

2.1.2. Избирательность метода.

Определению АДХТ не мешают другие триазины - полупродукты производства пестицидов - производных сульфанилмочевин.

Разработчики: Чмиль В.Д., Бродская Н.М., Киреева Л.В., Шутова Т.В., УкрНИИГИНТОКС, г. Киев.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода приведена в таблице.

Таблица

Метод определения	Предел обнаружения, мг/л	Процент определения, %	Средняя квадратичн. ошибка определения, мкг	Доверительный интервал (P=0,95; n=10)
ГЖХ	0,006	65	±1,1	±0,8
ТСХ	0,008	72	±0,44	±0,3

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, чда, ТУ 6-08-3513-75.
Бензол, чда, ГОСТ 5955-75.
Натрий сернокислый б/в, ч, ГОСТ 4106-76.
Этиловый эфир уксусной кислоты, чда, ГОСТ 22300-76.
Серебро азотнокислое, чда, ГОСТ 1277-75.
Бромфеноловый синий, чда, ТУ 6-09-37-9-83.
Лимонная кислота, осч, ТУ 6-09-584-75.
Хлороформ, хч, ТУ 6-09-4263-76.
Калий йодистый, чда, ГОСТ 4232-74.
Крахмал растворимый, чда, ГОСТ 10163-76.
Дистиллированная вода, ТУ 6-09-2502-77.
Калий марганцевокислый, чда, ГОСТ 20490-75, 3%-ный водный раствор.
Хлористоводородная кислота, хч, ГОСТ 18290-72, 12%-ный водный раствор.
Кальций сернокислый, чда, ГОСТ 3210-66.
Кальций хлористый, ч, ГОСТ 4460-77.
Силикагель КСК №2, ГОСТ 3956-76, ТУ 6-09-2523-72.
Силикагель ЛС 5/40 для тонкослойной хроматографии с 13% гипса (Хемапол, ЧССР).
Пластинки для тонкослойной хроматографии "Силуфол" (Хемапол, ЧССР).
Гидроксид натрия, хч, ГОСТ 4328-77.
Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.
Хроматон N-AW,0,20-0,25 мм с 5% XE-60.
Хромосорб W-HP, 80/100 меш с 3% OV-17.

2.3. Приборы и посуда.

Газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (Цвет-106 и т.п.).
Мерные колбы на 25 и 100 мл, ГОСТ 1770-74.
Аппарат для встряхивания, ТУ 69-1-081-73.
Водяная баня, ТУ 46-22-60375.
Электроплитка, ТУ 92-275-76.
Стеклянные пластинки, 15 х 15 см.
Сито капроновое, 100/120 меш.
Пульверизатор стеклянный для обработки пластинок.
Камера для обработки пластинок, ТУ 10565-63.
Эксикатор, ГОСТ 6371-73.
Сушильный шкаф, ТУ 69-1-1411-76.
Делительная воронка на 500 мл, ГОСТ 100054-75.
Микрошприц емкостью 10 мкл, МШ-10М.
Фарфоровая ступка.
Ротационный испаритель.
Стеклянный водоструйный вакуумный насос, МРТУ 42961-64.
Весы лабораторные ВЛА-200-М.
Колбы конические, НШ, ГОСТ 1170-74.

2.4. Отбор проб.

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

2.5. Подготовка к определению.

2.5.1. Приготовление пластинок с тонким слоем силикагеля для ТСХ.

35 г силикагеля КСК, просеянного через сито 100/120 меш, смешивают с 2г сернокислого кальция и 90 мл дистиллированной воды в фарфоровой ступке или на аппарате для встряхивания в течение 15 минут. Около 10 г сорбционной массы наносят на стеклянную пластинку 15 х 15 см и,покачивая, равномерно распределяют по поверхности. Пластинки сушат на воздухе в горизонтальном положении при комнатной температуре 12 часов и затем активируют в сушильном шкафу при 190°С в течение 30 минут. Хранят в эксикаторе над слоем хлористого кальция. При использовании для приготовления пластинок силикагеля ЛС 14 г этого силикагеля смешивают с 38 мл дистилированной воды. На одну пластинку наносят 5-7 г сорбционной массы и далее поступают так, как это описано выше

2.5.2. Приготовление стандартного раствора.

Стандартный раствор АДХТ в ацетоне с содержанием 100 мкг/мл готовят растворением 10,0 мг вещества в мерной колбе на 100 мл.

2.5.3. Приготовление проявляющих реактивов для ТСХ.

Проявляющий реактив №1:

раствор №1 - в мерную колбу на 100 мл. помещают 0,4 г бромфенолового синего и доводят до метки дистилированной водой;

раствор №2 - в мерную колбу на 100 мл. помещают 2г. азотнокислого серебра и доводят до метки дистилированной водой;

пластинку обрабатывают смесью (1:1) растворов №1 и №2 и затем 4%-ным водным раствором лимонной кислоты.

Проявляющие растворы при хранении в плотно закрытых склянках без доступа света годны для применения в течение месяца.

Проявляющий реактив №2:

раствор №1 - в мерную колбу на 25 мл помещают 0,25 г иодистого калия и доводят до метки дистиллированной водой;

раствор №2 - 0,75 г растворимого крахмала заваривают в 25 мл дистиллированной воды и затем охлаждают;

пластинку обрабатывают смесью (1:1) растворов №1 и №2.

Проявляющий реактив готовят перед употреблением.

2.5.4. Построение градуировочного графика для определения АДХТ методом ГЖХ.

Для построения градуировочного графика в пробы воды (250 мл) вносят 1,5; 2,5; 5,0 и 7,5 мкг АДХТ в виде раствора в ацетоне и далее осуществляют извлечение АДХТ из проб и хроматографирование так, как описано в п.2.6.2. Хроматографирование одной пробы проводят дважды, измеряют на хроматограммах высоты пиков АДХТ и строят график зависимости высоты пика АДХТ от его содержания в воде. Полученные данные обрабатывают по методу наименьших квадратов и получают уравнение калибровочного графика в виде

$$H = A + Bx,$$

где Н - высота пика АДХТ на хроматограмме,мм; х - содержание АДХТ в воде, мг/л; *А* и *В* - коэффициенты, которые получают при обработке калибровочного графика по методу наименьших квадратов.

2.6. Описание определения.

2.6.1. Тонкослойная хроматография.

Пробу воды (250 мл) помещают в делительную воронку, доводят pH до 8 с помощью 1М водного раствора гидроксида натрия и трижды экстрагируют хлороформом (3 х 25 мл). Объединенный хлороформный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия (5-10 г) в течение 0,5-1 часа при периодическом перемешивании и удаляют растворитель на ротационном испарителе при температуре водяной бани 45° С до объема ~ 1 мл. Остаток количественно наносят на хроматографическую пластинку с тонким слоем силикагеля (могут быть использованы пластинки, приготовленные в лабораторных условиях и пластинки "Силуфол"). На эту же пластинку наносят стандартные количества (1 и 2 мкг) АДХТ в виде раствора в ацетоне и проводят хроматографирование в системе растворителей этилацетат-хлороформ (1:1) в хроматографической камере, насыщенной в течение 2 часов парами подвижных растворителей. Для насыщения стенки камеры обкладывают фильтровальной бумагой, которая пропитывается смесью подвижных растворителей. После окончания процесса хроматографирования пластинку извлекают из камеры и сушат на воздухе в вытяжном шкафу. Для обнаружения АДХТ пластинку обрабатывают смесью №1 и №2 (1:1) и затем 4%-ным водным раствором лимонной кислоты. АДХТ обнаруживается в виде синих пятен на желтом фоне с величиной R_f =0,61±0,05.

Для повышения надежности идентификации АДХТ хроматографирование может быть также проведено в системе растворителей ацетон-бензол (3:2). Для обнаружения АДХТ пластинку предварительно помещают в эксикатор (камера для хлорирования) на 2 минуты на дно которого наливают смесь (1:1) 3%-ного водного раствора марганцевокислого калия и 12%-ного водного раствора хлористоводородной кислоты (камера насыщается парами хлора через 5-10 минут после помещения в неё растворов марганцевокислого калия и хлористоводородной кислоты). Затем пластинку вынимают из эксикатора, помещают в вытяжной шкаф на 40 минут для удаления паров хлора и обрабатывают проявляющим реактивом №2. АДХТ обнаруживается в виде синих пятен на светло-голубом фоне с величиной R_f =0,82±0,05 (пластинки "Силуфол").

2.6.2. Газожидкостная хроматография.

Извлечение АДХТ из пробы воды проводят так, как это описано в п. 2.6.1. Объединенный хлороформный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия (5-10 г) в течение 0,5-1 часа при периодическом перемешивании и удаляют растворитель на ротационном испарителе при температуре водяной бани 45° С до объема ~ 0,5 мл. Остаток растворителя удаляют потоком теплого воздуха досуха и сухой остаток количественно переносят ацетоном (~1 мл) в градуированную центрифужную пробирку. Потоком теплого воздуха упаривали содержимое пробирки до 0,2 мл и вводили в хроматограф 2 мкл.

Условия хроматографирования (хроматограф "Цвет-106" с пламенным ионизационным детектором): стеклянная колонка (длина 1 м, внутренний диаметр 3 мм), заполненная хромосорбом W-HP с 3% OV-17; температура термостата колонки и испарителя 150 и 260° С соответственно; скорость газа-носителя (азот особой чистоты) через колонку 40 мл/мин, шкала электрометра 10 х 10^{-12} а, скорость диаграммной ленты потенциометра 240 мм/час. Время удерживания АДХТ в этих условиях 6 минут. Для повышения надежности идентификации АДХТ может быть использовано хроматографическое определение на колонке (длина 2 м, вутренний диаметр 3 мм), заполненной хроматоном N-AW с 5% XE-60. Температура термостата колонки 180° С, остальные условия хроматографирования те же. Время удерживания АДХТ в этом случае 4 минуты 26 сек.

Содержание АДХТ в воде определяют с помощью предварительно построенного калибровочного графика.

2.7. Обработка результатов анализа.

Содержание АДХТ в пробах при определении с помощью тонкослойной хроматографии рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{10^5 \cdot A}{V \cdot P},$$

где x - содержание в пробе АДХТ, мг/л; A - количество АДХТ в анализируемом объеме пробы, мг; V - объем пробы, мл; P - процент определения,% (см. Табл.).

Количественную оценку АДХТ на хроматограммах проводят путем сравнения интенсивности окраски и площадей пятен пробы и стандартных растворов или по величине площади пятен по формуле:

$$A = A_2 - \frac{A_2 - A_1}{S_2 - S_1} \cdot (S_2 - S)$$

где A,S - количество (мкг) и площадь (мм^2) пятна АДХТ в анализируемой пробе; A_1, A_2, S_1 и S_2 - количество (мкг) и площадь (мм^2) пятен стандартных растворов АДХТ с большим и меньшим содержанием по сравнению с анализируемой пробой.

Величину площади пятен определяют, накладывая на пластинку прозрачную бумагу или кальку; очерчивают контур пятна, переносят его на миллиметровку и подсчитывают число мм^2 , входящих в контур.

Содержание АДХТ в пробах (X, мг/л) при определении с помощью газожидкостной хроматографии рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{H - A}{B}$$

где H - высота пика АДХТ на хроматограмме анализируемой пробы, мм (среднее значение из двух параллельных определений).

3. Требования безопасности.

Соблюдаются требования безопасности, рекомендуемые при работе в химических лабораториях.

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