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

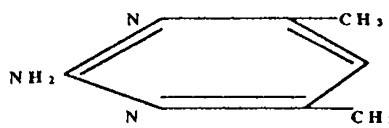
Утверждено
Министерством здравоохранения СССР
"29"июля 1991 г.
№ 6152-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ 2-АМИНО-4,6-ДИМЕТИЛ-1,3-ПИРИМИДИНА В ВОДЕ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Краткая характеристика препарата.

2-амино-4,6-диметил-1,3- пиримидин (аминопиримидин) - является полупродуктом получения препаратов "Анкор-5" и "Анкор-85", рекомендуемых в качестве гербицидов, и представляет собой тонкодисперсный порошок светлосерого и белого цвета.

Структурная формула



Эмпирическая формула $C_6 H_9 N_3$.

Молекулярная масса 123,0

Растворяется в воде, метаноле, этаноле, метиленхлориде и хлороформе.
$ЛД_{50}$ для крыс - 970 мг/кг.
ОБУВ аминопиримидина для воды - 20 мкг/л.

2. Методика определения аминопиримидина.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Определение основано на извлечении анализируемого вещества из воды, насыщенной NaCl, экстракцией метиленхлоридом, концентрировании вещества упариванием растворителя и последующем определении его методом жидкостной хроматографии с УФ-детектором (226 нм) на колонке, заполненной насадкой Силасорб-600.

2.1.2. Избирательность метода.

Метод обеспечивает полную селективность. Определению не мешают полупродукты получения.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон измеряемых концентраций аминопиримидина в воде от 10 до 50 мкг/л.
Нижний предел измерения в хроматографируемом объеме 2 мкг.

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

Нижний предел измерения в воде 10 мкг/л.
Суммарная погрешность не превышает 11,40%.
Время выполнения определения (включая отбор образца) аминопиримидина в одной пробе при одновременной подготовке двух параллельных образцов 3 часа.

2.2. Реактивы, растворы и материалы.

Ацетон, ос.ч., ТУ 6-09-3513-82.
Хлороформ, х.ч., ТУ 6-09-4263-76.
Метилен хлористый, техн., ТУ 6-09-2662-77.
Спирт этиловый, ГОСТ 5963-67.
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.
Бумага индикаторная, универсальная.
Окись бария, ч., ГОСТ 10203-78.
Натрий хлористый, ч.д.а., ГОСТ 4233-77.
2-амино-4,6-диметил-1,3- пиримидин с установленным 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, ГОСТ 1770-74, вместимостью 100 мл, 50 мл и 25 мл.
Пипетки, ГОСТ 20292-74, вместимостью 10, 5, 2 мл с делениями.
Делительные воронки,ГОСТ 25336-82, вместимостью 1000 мл.
Микрошприц МШ-10М, ТУ 2-833-106.
Колбы грушевидные, ГОСТ 9737-70, вместимостью 50 мл.
Воронка В-36-50 ХС, ГОСТ 25336-82.
Чашка фарфоровая, ГОСТ 9147-73, вместимостью 250 мл.
Холодильник Х11-1-200-14/23 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 гр.С.
Секундомер механический СОП-пр.2а3-000, ГОСТ 5072-79.
Барометр БК-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.

Отбор пробы воды производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными Зам. Главного

Государственного санитарного врача СССР от 21.08.79 г., № 2051-79. Объем средней пробы должен составлять 2 л.

2.5. Подготовка к определению.

2.5.1. Подготовка колонки и 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); фильтруют и перегоняют.

2.5.2. Подготовка стандартных и градуировочных растворов.

Стандартные растворы аминопиримидина
500 мкг/мл - раствор №1.
Стандартный раствор используют для приготовления из него градуировочных растворов. Для этого 25 мг аминопиримидина взвешивают в мерной колбе вместимостью 50 мл на аналитических весах, записывая результат до четвертого знака.
После растворения аминопиримидина в хлористом метилене доводят объём до метки, тщательно перемешивая содержимое колбы, и расчитывают концентрацию стандартного раствора с учетом чистоты вещества.
Стандартный раствор № 1 используют для приготовления стандартного раствора № 2. Для этого 10 мл раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем до метки хлористым метиленом.
Концентрация раствора № 2 соответствует 50 мкг/мл.
Для приготовления воды с известным содержанием аминопиримидина готовят стандартный раствор № 3. Для этого 1 мл раствора № 1 помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят объем до метки этанолом. Концентрация раствора № 3 соответствует 10 мкг/мл.
Затем, используя стандартный раствор № 2, готовят градуировочные растворы в хлористом метилене:
№4 - 10 мкг/мл
№5 - 20 мкг/мл
№6 - 30 мкг/мл
№7 - 40 мкг/мл
№8 - 50 мкг/мл
Стандартные растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 1 месяца при условиях, исключающих испарение раствора.
Способ приготовления градуировочных растворов из стандартного раствора № 2 представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Номер градуировочного раствора	Стандартный раствор № 2 (50 мкг/мл) мл	Растворитель хлористый метилен, мл	Концентрация градуиров. раствора, мкг/мл
4	5,00	20,00	10,00
5	10,00	15,00	20,00
6	15,00	10,00	30,00
7	20,00	5,00	40,00
8	25,00	-	50,00

2.5.3. Построение градуировочного графика.

Для градуировки прибора вводят в хроматограф по 10 мкл каждого градуировочного раствора не менее 3-х раз, измеряют высоту пика линейкой и строят градуировочный график зависимости высоты пика от массовой концентрации аминопиримидина в градуировочном растворе. При данной градуировке необходимо провести измерение коэффициента экстракции аминопиримидина из воды. Коэффициент экстракции определяют по соотношению высоты пика аминопиримидина (экстракт из воды с дозированным количеством аминопиримидина - раствор №3), к высоте пика аминопиримидина градуировочного раствора с той же концентрацией. При использовании градуировочного графика, построенного на основании данных, полученных после экстракции, вводить коэффициент экстракции в расчетную формулу не требуется.

2.6. Описание определения.

2.6.1. Экстракция.

500 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку вместимостью 1000 мл, насыщают ее NaCl (150 гр.). Проводят экстракцию 3х50 мл хлористым метиленом в течение 1 мин. Объединенные экстракты переносят в плоскодонную колбу вместимостью 250 мл, фильтруя через бумажный фильтр, смоченный хлористым метиленом. Раствор упаривают порциями в круглодонной колбе вместимостью 50 мл с дефлегматором (10-12 см) при температуре бани 60±5° С (рис.1). Затем баню убирают и проводят охлаждение установки до комнатной температуры. Через дефлегматор в колбу наливают 0,5 мл хлористого метилена. Колбу снимают, сушат образец на воздухе досуха, сухой остаток растворяют в 1 мл хлористого метилена, тщательно ополаскивая стенки колбы. Полученный раствор хроматографируют.

2.6.2. Условия хроматографирования.

Анализируемый экстракт, подготовленный как было изложено выше, в количестве 10 мкл вводят с помощью дозирующего устройства в колонку хроматографа и записывают хроматограмму не менее 3-х раз.

Проводят определение высоты пика и фиксируют среднюю из трех определений.

Хроматограмма ацетонового экстракта представлена на рис.2.

Условия хроматографирования градуировочных растворов и анализируемых проб.

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.....10
Объем удерживания, мкл.....1000
Линейный диапазон определения, нг.....20,0 - 100,0
Длина волны УФ-детектора, нм.....226

2.7. Обработка результатов анализа.

Перед проведением измерений ежедневно по градуировочному раствору с массовой концентрацией 30,00 мкг/мл проводят коррекцию градуировочной прямой.

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

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

где:
X - содержание аминопиримидина, мкг/л
C - концентрация анализируемого вещества в градуировочном растворе, мкг/мл
$h_{гр}$ и h - высоты пиков на хроматограммах градуировочного раствора и экстракта, мм
v - объем экстракта после растворения остатка, мл
а - объем градуировочного раствора, введенного в хроматограф, мкл
в - объем пробы экстракта, введенный в хроматограф, мкл
V - объем пробы воды, взятой для анализа, л
К - коэффициент, учитывающий потери при концентрировании

Примечание:
Коэффициент К находят после анализа проб воды, содержащих определенное количество анализируемого вещества по формуле:

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

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.

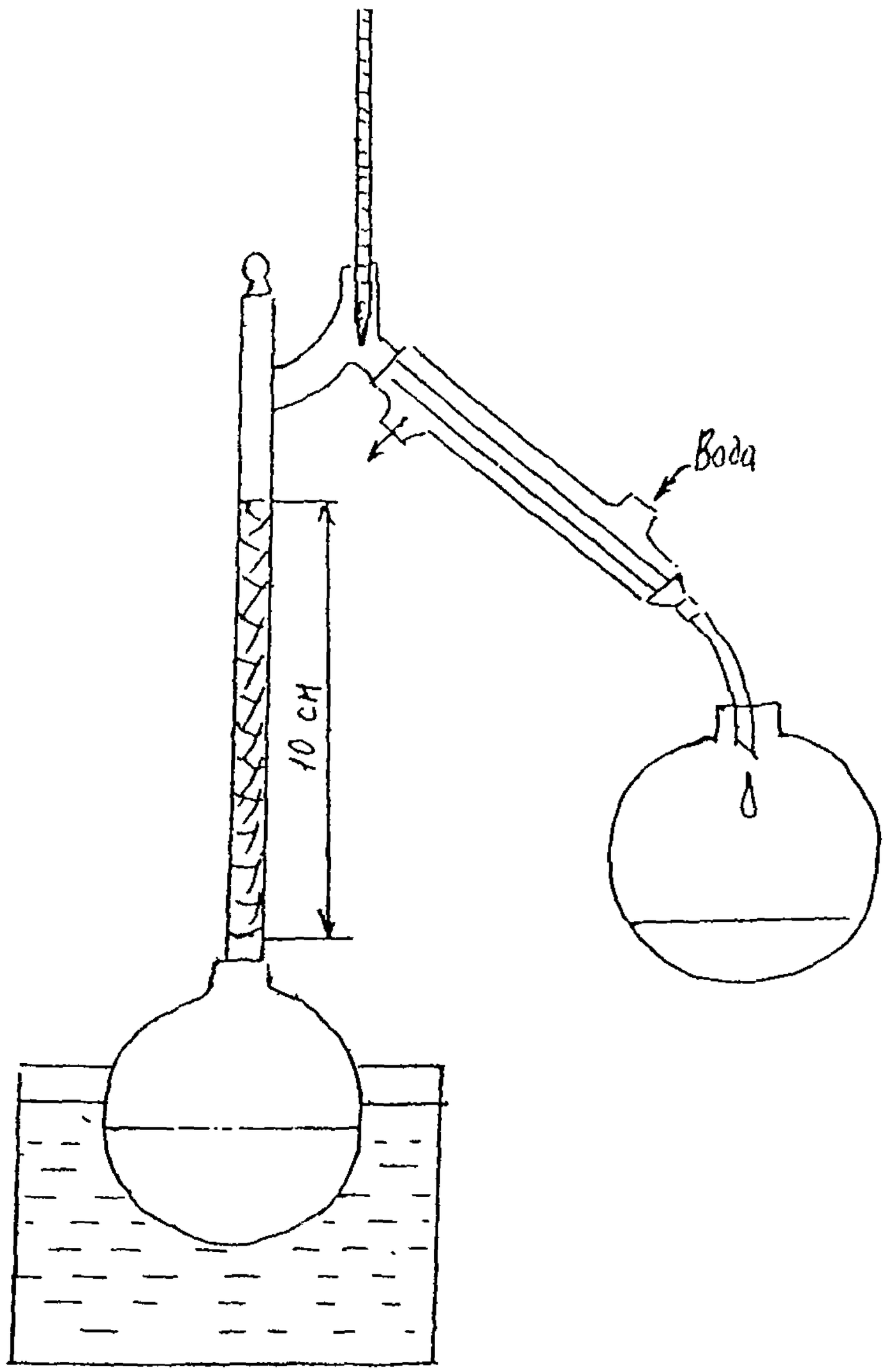


Рис.1.

Хроматограмма
экстракта аминопиримидина из воды с концентрацией
0,01 мг/л

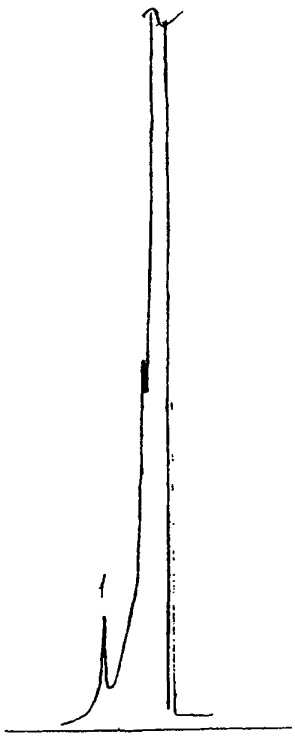


Рис.2.
1-аминопиримидин

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