

**Министерство сельского хозяйства
Российской Федерации**

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

**Сборник № 22
Часть 1-ая**

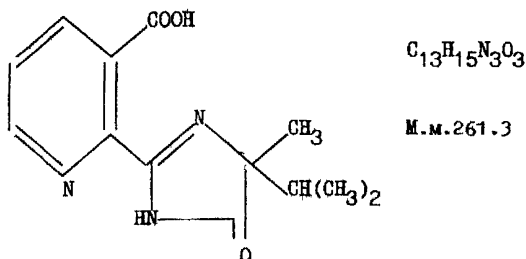
**МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1994 г.**

УТВЕРЖДЕНО
МИНИСТЕРСТВОМ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР
" 29 " июля 1991 г.
№ 6238-91

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ
ОПРЕДЕЛЕНИЮ ИМАЗАПИРА (АРСЕНАЛА) В ВОДЕ И ПОЧВЕ

1. Краткая характеристика препарата имзапир (арсенал, чаппер, имидазолинон). Действующее вещество: 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)никотиновая кислота.

Структурная формула:



Белый порошок со слабым запахом уксуса. Т.пл. 160-173⁰С. Давление пара при 45⁰С менее 2.10⁻⁷ мм.рт.ст. Растворимость в воде 10-15 г/л при 25⁰С. рН 1%-ного водного раствора 3,0-3,5. При 25⁰С раствор устойчив более чем 18 месяцев. Препарат ограниченно растворим в органических растворителях. В почве сохраняется в зависимости от климатических условий от 6 месяцев до 2 лет.

Разработчики: Маслаков С.Е., Васова Ю.Г., Сабуров Г.Г., Федорова Л.Н., Подсевирова Т.И., Ленинградский НИИ Лесного хозяйства.

Выпускается в виде водной эмульсии концентрацией 240 г/л и 5% гранул. Малотоксичен. LD_{50} для крыс ^{более} 5000 мг/кг, мышей более 2000 мг/кг. МДК и ПДК не установлены. Имазапир является гербицидом и арборицидом.

2. Методика определения имазапира

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении имазапира из воды хлороформом, из почвы буферным раствором и очистке экстракта между двумя несмешивающимися жидкостями. Конечное определение проводят методом газожидкостной хроматографии в виде метилового эфира 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-никотиновой кислоты.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода приведена в таблице.

Таблица

Метрологическая характеристика метода определения арсенала ГЖХ.

Показатели точности измерения	Почва	Вода
Среднее значение определения %	86,8	92,5
Стандартное отклонение, $\pm\%$	5,9	1,2
Относительное стандартное отклонение, $\pm\%$	6,8	1,3
Доверительный интервал ($\pm\%$) среднего ($n=5, P=0,95$)	8,4	3,5
Относительная погрешность измерений ($\pm\%$)	15	12
Предел обнаружения (мг/кг, мг/л)	0,05	0,01
Диапазон определяемых концентраций (мг/кг, мг/л)	0,05-0,5	0,01-0,5
Минимально детектируемое количество	0,5 нг	0,5 нг

2.1.3. Избирательность метода

Метод специфичен, другие гербициды, арборициды (например, велпар, раундап, глүфосинат аммония, 2,4-Д, гарлон) определению не мешают.

2.2. Реактивы и материалы

Аналитический стандарт: 2-(4-изопропил-4-метил-5 оксо-2-имидазолин-2-ил)никотиновая кислота, выпускается фирмой "Cyanamid" (США). Содержание основного вещества в препарате 99,1%.

Хлороформ, ГОСТ 20015-74.

Метанол, х.ч., ГОСТ 6995-77.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, ч., ГОСТ 4198-75.

Натрий фосфорнокислый двузамещенный, ч., ГОСТ 4172-76.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Кислота соляная, х.ч., ГОСТ 3118-77, 1 н раствор.

Натрий сернокислый безводный, ч.д.а., свежепрокаленный, ГОСТ 4166-76.

Воздух сжатый, ГОСТ 9010-80.

Водород, ГОСТ 3022-88.

Триметиланилин, ч., ТУ 6-09-10-915-73.

Азот высокой чистоты, ТУ 6-16-40-14-88.

Фильтры бумажные беззольные "синяя лента", ТУ 6-09-1678-77.

Хромосорб-750 (100-120 меш) с 3,8% OV-17.

Основной стандартный раствор имазапир в метаноле с содержанием 100 мкг/мл, хранят в холодильнике до трех месяцев.

0,2 М раствор гидроокиси триметиланилина в метаноле готовится растворением триметиланилина в свежеперегнанном метаноле.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Газовый хроматограф с термоионным детектором.

Колонка стеклянная, длиной 1800 мм, внутренним диаметром 4 мм.

Микрошприцы на 10 мкл, МШ-10 М, ТУ 2.83-3-106.

Весы аналитические, ВЛР-200, ТУ 25-06-1131-75.

Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-74.

Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 25336-82.

Баня водяная, ТУ 64-1-2850-76.

Воронки делительные емкостью 500 мл, ГОСТ 25336-82.

Колбы мерные емкостью 25, 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Колбы плоскодонные емкостью 500 мл, ГОСТ 25336-82.

Колбы круглодонные емкостью 500 мл, ГОСТ 25336-82.

Цилиндры мерные емкостью 1000 мл, ГОСТ 1770-74.

Воронки химические, ГОСТ 25336-82.

Стеклянные палочки.

Пробирки на шлифах, вместимостью 5 мл, ГОСТ 1770-74.

pH-метр, ГОСТ 15-150-69.

Линейка измерительная, цена деления 0,1 см, ГОСТ 17435-72.

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Приготовление рабочих растворов.

В мерные колбы на 50 мл помещают по 0,5; 1; 2,5; 5 и 10 мл основного раствора и доводят до метки метанолом. Эти растворы содержат 1, 2, 5, 10 и 20 мкг/мл имазапира соответственно.

Растворы имазапира стабильны при хранении в герметичной упаковке в холодильнике и могут быть использованы в течение 3 месяцев.

Перед хроматографированием к 4 мл рабочего стандартного раствора добавляют 20 мкл 0,2 М раствора гидроокиси триметиланилина в метаноле.

2.4.2. Приготовление буферного раствора с pH 7.

Фосфатный буфер готовят, растворяя 13,6 г одноосновного фосфата калия и 14,1 г двуосновного фосфата натрия в 4 л дистиллированной воды. При необходимости раствор подкисляют или подщелачивают растворами H_3PO_4 и NaOH.

2.4.3. Приготовление 1,0 н раствора соляной кислоты.

83 мл концентрированной соляной кислоты помещают в мерную колбу на 1 л и доводят до метки дистиллированной водой.

2.4.4. Подготовка проб.

Вода. 200-1000 мл воды отфильтровывают через бумажный фильтр (синяя

лента) и помещают в плоскодонную колбу на 500 мл.

Почва. 40 г воздушно-сухой и просеянной через сито с размером ячеек 1 мм почвы помещают в плоскодонную колбу на 500 мл.

2.5.Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.1979 за № 2051-75.

2.6.Проведение определения.

2.6.1.Вода

К пробе воды, подкисленной 1,0 н соляной кислотой до pH $2,0 \pm 0,1$ добавляют 100 мл хлороформа. Имазапир экстрагируют при тщательном перемешивании на механическом встряхивателе в течение 2 минут. Содержимое колбы переносят в делительную воронку на 500 мл. Хлороформный экстракт отделяют и пропускают через слой сернокислого натрия в круглодонную колбу на 500 мл. Экстракцию повторяют еще дважды. Объединенный хлороформный экстракт выпаривают на ротационном вакуумном испарителе при температуре 40°C . Колбу обмывают дважды по 50 мл метанолом, каждый раз испаряя метанол досуха. Сухой остаток растворяют в 4 мл метанола, тщательно обмывая стенки колбы. 1 мл полученного метанольного раствора смешивают с 50 мкл 0,2 М раствора гидроокиси триметиланилина в метаноле и хроматографируют.

2.6.2.Почва

К пробе почвы приливают 200 мл фосфатного буферного раствора. Полученную суспензию тщательно перемешивают на механическом встряхивателе в течение 30 минут и фильтруют через бумажный складчатый фильтр. К твердому осадку приливают 100 мл буферного раствора, встряхивают суспензию 5 минут и отфильтровывают. Объединенный фильтрат подкисляют 1 н соляной кислотой

до pH $2,0^{+0,1}$. Из полученного раствора арсенал экстрагируют 100 мл хлороформа при энергичном перемешивании в течение 2 минут, после чего содержимое колбы переносят в делительную воронку на 500 мл. Хлороформный слой отделяют и пропускают через слой сернокислого натрия в крупнодонную колбу на 500 мл. Экстракцию повторяют еще 2 раза. Объединенный хлороформный экстракт упаривают на вакуумном испарителе при температуре 40°C . Колбу обмывают дважды по 50 мл метанола, каждый раз испаряя растворитель досуха. Сухой остаток растворяют в 4 мл метанола, тщательно обмывая стенки колбы. Из полученного раствора отбирают 1 мл, прибавляют 50 мкл 0,2 М гидроокиси триметиланилина и хроматографируют.

2.7. Условия хроматографирования

Газохроматографическое определение имазапира проводится на хроматографе с термоионным детектором при следующих условиях:

Твердый носитель-Хромосорб 750 (100-120 меш) с 3,8% OV-17.

Колонка стеклянная 1800 мм с внутренним диаметром 4 мм.

Скорость газа-носителя (азот высокой чистоты)-30 мл/мин, водорода 3,3 мл/мин, воздуха 55 мл/мин.

Температура колонки 230°C ,

испарителя 250°C ,

детектора 300°C .

Скорость протяжки ленты самописца 0,25 см/мин.

Время удерживания при указанных условиях $8,40^{+0,40}$ мин.

Вводимый объем 1-5 мкл.

Линейный диапазон детектирования 1-100 нг.

Минимально детектируемое количество 0,5 нг.

2.8. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом по высоте пиков. Расчет концентрации препарата (X) в почве в мг/кл и

воде в мг/л проводят по формуле:

$$X = \frac{4 \cdot H_{\text{пр}} \cdot C_{\text{ст}} \cdot V_2}{H_{\text{ст}} \cdot V_1 \cdot P}, \text{ где}$$

X-концентрация арсенала в воде (мг/л), почве (мг/кг);

$H_{\text{пр}}$ -высота пика рабочей пробы, мм;

$C_{\text{ст}}$ -количество имазапира в хроматографируемом объеме стандартного раствора, мг;

V_2 -объем рабочего раствора, мл;

V_1 -объем аликвоты рабочей пробы, вводимой в хроматограф, мл;

P-масса анализируемой пробы, мг, г;

$H_{\text{ст}}$ -высота пика стандартного раствора имазапира, мм.

3. Требования безопасности.

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями, токсическими веществами, концентрированными кислотами.