

**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 № 24**

**МОСКВА  
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,  
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ  
1996 г.**

"Утверждено" Министерством  
Здравоохранения СССР

"29" июля 1991 г.

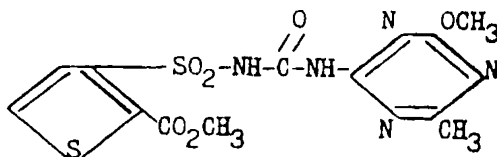
N 6092-91.

Временные методические указания по определению тифенсульфурон-метила в растительном материале, зерне, воде, почве хроматографическими методами.

1. Краткая характеристика препарата.

Тифенсульфурон-метил - метил 3-[[[4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил)амино]карбонил]сульфонил]-2-тиофенкарбоксилат.

Торговое название Хармони, ф. Дюпон, США.



$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$

М.м. 378,40

Белое, твердое вещество. Температура плавления  $186^{\circ}\text{C}$ , степень чистоты 95%. Растворимость в ацетонитриле при  $25^{\circ}\text{C}$  7,3 мг/мл, в этилацетате при  $25^{\circ}\text{C}$  2,6 мг/мл, в воде при pH 6,0-2400 мг/мл.

ЛД<sub>50</sub> для крыс 5000 мг/кг.

Препарат используется в качестве гербицида для зерновых культур.

2. Методика определения хармони.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении препарата из анализируемой пробы раствором гидрокарбоната натрия, очистке экстрактов реэкстракцией хлороформом и количественном определении хроматографическими методами (ГЖХ, ТСХ).

2.1.2. Метрологическая характеристика метода (табл.1).

Диапазон определяемых концентраций 0,01-0,5 мг/кг (мг/л).

2.1.3. Определению не мешают наполнители технического препарата.

2.2. Реактивы и растворы.

Хлороформ, ч., ГОСТ 20015-74.

Тифенсульфурон-метил, аналит.стандарт, фирма Дюпон.

Разработчики: Кошарновская Т.А., Морару Л.Е., Гиренко Д.Б. (ВНИИ-ГИНТОКС, г. Киев).

Табл. 1.

Объект	Среднее значение с; %	Доверительный интервал при $P=0,95, n=5$ (%)	Стандартное отклонение, S (%)	Относительное стандартное отклонение, Sr (%)
ГЖХ				
Зерно	80	$\pm 4,3$	3,5	1,6
Почва	84	$\pm 3,9$	3,2	1,4
Зеленая масса	78,6	$\pm 6,7$	5,4	2,4
Вода	90,4	$\pm 3,5$	2,8	3,1
ТСХ				
Зерно	70,5	$\pm 5,1$	4,1	5,8
Почва	83,5	$\pm 5,2$	4,2	5,0
Зеленая масса	72	$\pm 7,3$	5,9	8,2
Вода	86	$\pm 3,6$	2,9	3,4

Соляная кислота, х., ГОСТ 3118-77, 0,1 н водный раствор.

Натрий углекислый, х.ч., ГОСТ 4201-79, 0,1 М водный раствор.

Стандартный раствор хармони, содержащий 100 мкг/мл вещества, готовят растворением 10 мг препарата в мерной колбе с притертой пробкой в 100 мл этилового эфира уксусной кислоты. Хранят в холодильнике не более 6 месяцев.

#### К методу ГЖХ

Азот особой чистоты газообразный, ГОСТ 9293-74.

Хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30.

Хлороформ, х.ч., ТУ 6-09-4263-76.

Метанол, х.ч., ГОСТ 6995-77.

Едкий кали, ч., ГОСТ 9285-78.

Гидразингидрат, чда.

Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6262-79.

Получение диазометана.

В реакционную колбу на 500 мл помещают 6 г едкого кали, 3 мл гидразингидрата, 3 мл метанола. Через смесь продувают азот с расходом 100 мл/мин. Из капельницы подают хлороформ со скоростью 1 кап. за 1-2 с. Колбу присоединяют к обратному холодильнику, конец которого снабжен газоотводной трубкой, которая погружена в слой эфира на дне приемника. Приемник охлаждают смесью льда и соли.

Вследствии токсичности и раздражающего действия диазометана прибор должен быть установлен в вытяжном шкафу. При работе использовать индивидуальные средства защиты: экран, перчатки, очки.

После окончания насыщения диэтилового эфира диазометаном (желтый цвет раствора), прекращают подачу в реакционную колбу хлороформ, отключают азот, остатки в реакционной колбе заливают водой и тщательно промывают колбу и все части прибора водой.

#### К методу ТСХ

Нитрат серебра, ч., ГОСТ 1277-75.

Бромфеноловый синий, ч., ТУ 6-09-3719-83.

Лимонная кислота, осч., ТУ 6-09-584-75, 2% раствор.

Пластины "Силуфол" (Хемапол, ЧССР).

Подвижная фаза ацетон-гексан 1:1.

Проявляющий реактив: Раствор А: 50 мг бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона. Раствор Б: 0,5 г нитрата серебра растворяют в 20 мл дистиллированной воды и прибавляют 60 мл ацетона.

Растворы А и Б сливают в мерную колбу на 100 мл и доводят ацетоном до метки. После обработки бромфеноловым синим, пластинку обесцвечивают 2% раствором лимонной кислоты.

### 2.3. Приборы и посуда.

Газовый хроматограф, снабженный ДПР (Цвет, Газохром или др.)

Ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-917-77.

Колбы конические на шлифе емкостью 250-500 мл, ГОСТ 10394-74.

Колбы грушевидные для отгонки растворителей, ГОСТ 23932-79.

Посуда мерная, ГОСТ 1770-74.

Делительные воронки, ГОСТ 23336-82.

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-21-1081-73.

Воронки химические, ГОСТ 8613-75.

Индикаторная бумага универсальная, ТУ 6-09-1181-71.

Прибор для получения диазометана:

- колба круглодонная трехгорлая, емкостью 500 мл на шлифах (реакционный сосуд)

- холодильник Либиха на шлифах

- делительная воронка на шлифе (капельница)

- П-образный переходник на шлифах

- капилляр

Камера хроматографическая, ГОСТ 23932-79.

Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 10391-79.

### 2.4. Отбор проб.

2.4.1. Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.1979 за N 2051-79.

Хранят пробы в морозильной камере (-14 - 20° С).

### 2.5. Проведение определения.

#### 2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

50 г зерна (50 г воздушно-сухой почвы, 10 г измельченной зеленой массы) помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 мл, приливают 50 мл 0,1 М раствора натрия углекислого, встряхивают на аппарате для встряхивания в течение 1 часа. Отделяют раствор. Колбу и фильтр дважды промывают 20 мл раствора натрия углекислого. Объединяют экстракты, доводят рН до 3,5 с по-

мощью соляной кислоты и рекстрагируют препарат хлороформом (3 x 50 мл). Объединенные экстракты выпаривают при температуре не более 35°С до 0,3-0,5 мл.

#### 2.5.2. Определение методом ГЖХ.

Удаляют остаток растворителя на воздухе. К сухому остатку приливают небольшими порциями раствор диазометана в диэтиловом эфире до прекращения обесцвечивания. Затем взбалтывают и выпаривают на воздухе досуха. Растворяют сухой остаток в 1 мл гексана. Хроматографируют по 5 мкл пробы. Одновременно с пробой готовят и метилируют диазометаном контрольную пробу и стандартные растворы хармони с концентрацией 10 мкг/мл, 5 мкг/мл, 2 мкг/мл.

Условия хроматографирования.

Хроматограф с ДПР.

Колонка стеклянная, длина 3 м, d=3 мм.

Носитель - хроматон N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм).

Неподвижная фаза - 5% SE-30.

Температура: испарителя - 230°С, детектора - 230°С, колонки - 170°С.

Скорость газа-носителя - 32 мл/мин (через колонку)

- 100 мл/мин (на продувку).

Вводимый объем - 5 мкл.

Время удерживания метилпроизводного хармони - 3 мин 30 с.

Минимально детектируемое количество 3 нг.

Содержание хармони в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{C_{ст} \cdot V_1 \cdot H_2 \cdot V_3}{V_2 \cdot H_1 \cdot M}, \text{ где}$$

X - количество препарата в пробе, мг/кг, мг/л;

C<sub>ст</sub> - содержание вещества в стандарте, мкг/мл;

V<sub>1</sub> - объем стандарта, введенного в колонку газового хроматографа, мкл;

V<sub>2</sub> - объем анализируемой пробы, введенной в колонку газового хроматографа, мкл;

— V<sub>3</sub> - общий объем анализируемой пробы, мл;

H<sub>1</sub> - высота пика стандарта, мм;

H<sub>2</sub> - высота пика анализируемой пробы, мм;

M - масса пробы, взятой для анализа, г.

#### 2.5.3. Определение методом ТСХ.

Пробу количественно наносят на хроматографическую пластинку "Силуфол". Рядом наносят стандартный раствор с различным содержанием хармони (2, 5, 7 и 10 мкг). После этого пластинку помещают в камеру для хроматографирования и хроматографируют. Хроматограмму развивают в смеси ацетона с гексаном (1:1). После развития хроматограммы пластинку вынимают из камеры, помещают ее под тягу и дают возможность испариться растворителям, после

чего обрабатывают пластинку из пульверизатора вначале раствором бромфенолового синего, затем раствором лимонной кислоты. Хармони проявляется на пластинках в виде синих пятен на желтом фоне с  $R_f 0,5 \pm 0,03$ .

#### 2.6. Обработка результатов анализа.

Количественное определение проводят путем сравнения площади и интенсивности окраски пятен рабочей пробы и серии стандартов.

Содержание хармони в анализируемой пробе  $X$  мг/кг:

$$X = \frac{A}{P}, \text{ где}$$

$A$  - количество препарата, найденное на хроматограмме при сравнении со стандартом, мкг;

$P$  - навеска пробы, г.

#### 3. Техника безопасности.

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями и токсичными веществами.