ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МСХ СССР

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

Часть X

Москва - 1980

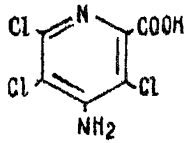
gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ:
Заместитель Главного
государственного санитарного врача СССР
А.И. Заиченко
N 1879 5.06. 1976

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПИКЛОРАМА В ВОДЕ И ПОЧВЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

I. Характеристика анализируемого пестицида.

Пиклорам - название по номенклатуре МОС 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота



Молекулярная масса - 241,5

На её основе выпускаются препараты под коммерческими названиями: тордон -(США) хлорамп -(СССР).

4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота-бесцветное кристаллическое вещество с лёгким запахом хлора. Температура плавления-209,5 - 215^{0}С. Разлагается при 215-230^{0}С. Упругость паров при 35^{0}С- $6 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Слабо растворяется в воде и хорошо в диэтиловом эфире, ацетоне, метаноле и этаноле. При 25^{0}С в1 литре воды растворяется 430 мг кислоты. Она легко образует водорастворимые соли с одновалентными катионами.

Острая оральная токсичность $ЛД_{50}$ для крыс - 8200 мг/кг. Кумулятивными и тератогенными свойствами не обладает.

Препарат применяется в качестве арборицида и гербицида.

Пиклорам относится к гербицидам сплошного действия и рекомендуется для уничтожения многолетних корнеотпрысковых сорняков в дозе 0,5-3,0 кг/га по действующему веществу. Он обладает длительным отрицательным последействием на культурные растения.

ПДК для воды и почвы не разработаны.

2. Методика определения пиклорама в воде и почве методом газожидкостной хроматографии.

2.1 Методика основана на газохроматографическом определении пиклорама с детектором по захвату электронов на неподвижных фазах OV-I7 и SE-30 после щелочной экстракции 0,0I н. КОН, перераспределения в диэтиловом эфире и метилирования сухого остатка диазометаном.

Минимально детектируемое количество 0,075 мкг. Линейный динамический диапазон детектирования I2 мкг.

Среднее значение определения стандартных количеств пиклорама в воде - 90-95%, в почве 80-95% при $n = 5$.

Метод селективен.

Таблица

Внесено пиклорама мкг	Число параллельных определений (n)	Найдено пиклорама, мкг	S	$\Delta\bar{x}$	$\bar{x} \pm t_{0,05}\bar{x}$
I0,0	5	8,9	0,34	0,04	$8,9^{+}-0,44$
25,0	5	23,I	0,72	0,03	$23,I \pm 0,90$
50,0	5	45,I	2,88	0,06	$45,I \pm 3,60$

2.2 Реактивы и материалы.

4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота, х.ч. 98,6%;

Ортофосфорная кислота, х.ч.;

Хлористый натрий, х.ч.;

Диазометан;

Метанол, х.ч.;

Диэтиловый эфир, х.ч.;

Нитрозометилмочевина;

Гидроокись калия, х.ч.;

Бензол, х.ч.;

Н-гексан, х.ч.;

Солянокислый метиламин, х.ч.;

Нитрит натрия, х.ч.;

Серная кислота, х.ч.;

Дистилированная вода;

Окись алюминия;

Флоризил;

Ацетон, х.ч.;

Соляная кислота, х.ч.;

Бикарбонат натрия, х.ч.;

Безводный сульфат натрия, х.ч.

2.3 Приборы, аппаратура, посуда.

Хроматограф "Цвет" с детектором по захвату электронов;

Пенный расходомер;

Механический встряхиватель;

Холодильник;

Роторный испаритель;

Делительные воронки на 250-1000 мл;

Колбы конические на 250-500 мл

Химические стаканы;

Прибор для метилирования;

Вакуумный насос;

Обратный холодильник;

Концентраторы;

Нагреватель;

Бумажные фильтры;

Воронки Бюхнера;

Микрошприцы МШ-I, МШ-IO;

Сито с отверстиями I мм;

Фарфоровая ступка и пестик;

Центрифуга;

Стеклянная колонка длиной I80 см, диаметром 3 мм;

Твердый носитель;

Фазы OV -I7 и SE-30;

Баллон с азотом особой чистоты;

Редуктор кислородный;

Стеклянная колонка длиной 20 см, диаметром IO мм.

I. Отбор пробы

Образцы почвы отбираются с определенной площади. Высушиваются. Для анализа берут средний образец не менее двукратной повторности.

Анализ почвы лучше проводить сразу после отбора образца. Если нет такой возможности, то образцы хранят в холодильной установке при температуре (-IO - -20^0C).

Перед экстракцией необходимо определить влажность почвы и вести пересчет на абсолютно сухую почву.

Воздушно-сухие образцы почвы тонко измельчают и пропускают через сито с отверстиями I мм.

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Стандартные образцы готовят из химически чистой 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты с последующим метилированием или из химически чистого метилового эфира этой кислоты. Концентрации пиклорама 0,04; 0,I; 0,25; 0,5; I,0; 2,0; 5,0

микрограмма на миллилитр диэтилового эфира. Образцы можно хранить в темном шкафу в течение продолжительного времени (1-2 года).

Для перевода 4-амино-3,5,6-трихлорпикриновой кислоты в метиловый эфир, сухой остаток метилируют диазометаном.

2.4.2 Получение нитрозометилмочевины.

В стеклянную колбу помещают 1,5 моля солянокислого метиламина, 5 молей мочевины и растворяют в 400 мл дистилированной воды. Соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают в течение 3 часов. После этого колбу отсоединяют и содержимое переносят в химический стакан на 2000 мл. Добавляют 1,6 моля нитрита натрия. Смесь охлаждают до -10^{0} в емкости со смесью льда и поваренной соли. Медленно, при постоянном перемешивании переносят в стакан 110 г концентрированной серной кислоты. Выпавшее в виде сметанообразной массы нитросоединение помещают на бумажный фильтр воронки Бюхнера и промывают ледяной водой. Продукт без дальнейшей очистки может быть использован для получения диазометана. Диазометан является ядовитым и взрывоопасным газом с температурой плавления -145^{0} и температурой кипения -23^{0}С. Сосуды с диазометаном нельзя хранить плотнозакрытыми. Работать с ним необходимо обязательно под тягой.

2.4.3. Условия хроматографирования.

Скорость газа-носителя (азот особой чистоты) через колонку 40 мл/мин, через детектор - 160 мл/мин. Температура испарителя 250^{0}С, температура термостата колонок - 200^{0}С, температура детекторов - 250^{0}С. Шкала электрометра 1 х 10^{-10}А. Скорость движения диаграмной ленты самописца - 820 мм/час. Объем вводимого в испаритель экстракта 2-5 мкл. Относительное время удерживания метилового эфира 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты в

этих условиях – 18 сек. Абсолютное время удерживания – 1 мин. 58 с Линейный динамический диапазон детектирования – не более 12 мкг/мл. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки по высоте пиков.

2. 5. Проведение определения.

Почву растирают в фарфоровой ступке и пропускают через сито с отверстиями 1 мм. Средний образец (50 г) почвы помещают в плоскодонную колбу ёмкостью 250-500 мл, заливают 100 мл 0,01 н. раствором гидроокиси калия, перемешивают на механическом встряхивателе в течение 20 минут. Центрифугируют 10 минут при 5000 оборотах в минуту. Супернотант декантируют, к осадку прибавляют 50 мл 0,01 н. раствора гидроокиси калия и повторяют экстракцию. Объединенный супернотант подкисляют ортофосфорной кислотой до pH 1-2, прибавляют 40 г хлористого натрия. Затем с помощью делительной воронки на 250 мл пиклорам трижды экстрагируют из супернотанта (100, 100 и 50 мл) диэтиловым эфиром, тщательно перемешивая на механическом встряхивателе по 20 минут каждый раз. Эфир упаривают на водяной бане или с помощью роторного испарителя при температуре 40° до объема 20 мл и приступают к очистке. Почву с низким содержанием органического вещества можно анализировать без очистки. Очистку экстракта проводят на стеклянной колонке, заполненной 1 г окиси алюминия. Колонку промывают смесью 20 мл ацетона и 20 мл диэтилового эфира. В промытую колонку переносят упаренный экстракт (20 мл). Отмывают его на колонке 20 мл диэтилового эфира, 10 мл подкисленного ацетона (10 мл ацетона + 1 мл 0,1 н. HCl) и еще раз 10 мл ацетона. После этого 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновую кислоту элюируют из колонок 0,25 М раствором бикарбоната натрия. Собирают 20 мл порцию элюата в делительную воронку, подкисляют до pH 1-2 добавляют 4 г хлористого натрия. Экстрагируют

дважды по 20 мл и один раз 10 мл диэтилового эфира. Объединенный экстракт сушат над 1 г безводного сульфата натрия. Растворитель удаляют, сухой остаток метилируют диазометаном. Для этого сухой остаток растворяют в смеси метанола - 0,5 мл и 4мл свежеприготовленного диэтилового эфира. Все операции проводят в концентраторе (он же является приёмником прибора), который соединяют с реакционной ёмкостью прибора для метилирования. В реакционную ёмкость прибора помещают 0,5 г нитрозометилмочевины, 5 мл диэтилового эфира, 6 мл метанола и хорошо перемешивают. Выходную трубку прибора погружают в раствор, находящийся в приёмнике-концентраторе. В реакционную колбу по каплям приливают 1 мл 60%-ной гидроокиси калия. Образующийся диазометан в течение 10 минут пропускают через раствор, который находится в приёмнике. Пожелтевший раствор выдерживают при закрытой пробке концентратора в течение 30 минут.

Растворитель удаляют, оставшийся метиловый эфир 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты растворяют в 1 мл бензола, метанола или н-гексана и аликвот (2-5 мкл) вводят в испаритель хроматографа.

2.6. Обработка результатов анализа.

Для определения содержания 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты методом абсолютной калибровки пользуются формулой:

$$X = \frac{A \cdot V}{V_1 \cdot P} \times 1000$$

где X - содержание пиклорама, мг/кг

A - количество пиклорама, введенное в хроматограф, мкг

V - общий объём экстракта, приготовленного для определения на хроматографе, мл

V_1 - объём экстракта, введенного в хроматограф, мкл

P - навеска анализируемого вещества, г.

2.7. Требования безопасности.

Все операции с растворителями обязательно проводить под тягой.

---

3. Настоящие методические указания составлены Поповым В.Г. и Юдиным Б.И., кафедра химических средств защиты растений, ТСХА, г. Москва.

СОДЕРЖАНИЕ

Хлорсодержащие пестициды стр.

I. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов (гексахлорциклогексана, гептахлора, альдрина, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в растительных маслах и животных жирах, фосфатидных концентратах, лузге, жмыхе и шроте методом газожидкостной хроматографии. I

2. Методические указания по определению гексахлорбутадиена в почве газохроматографическим методом 7

3. Методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами. I0

4. Спектрофотометрический метод определения остаточных количеств афоса в зерне и полове пшеницы.....I7

Фосфорсодержащие пестициды

5. Методические указания по определению базудина и оксибазудина в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией..... 23

6. Методические указания по определению гардоны и его продуктов превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами..... 3I

7. Методические указания погазохроматографическому определению 0,0,5-триметилтиофосфата в растительном материале..... 40

8. Методические указания по определению фталофоса в почве и смывах методом тонкослойной хроматографии..... 44

9. Методические указания по определению остаточных количеств этафоса в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии..... 47

I0. Методические указания по определению остаточных количеств этрела и его производных (гидрела, дигидрела) в яблоках, огурцах, томатах, семенах хлопка и хлопковом масле газожидкостной хроматографией.....5I

Азотсодержащие пестициды стр.

II. Методические указания по определению остаточных количеств анилата в растительных пробах пшеницы..... 63

I2. Методические указания по определению базаграна в воде методом газо-жидкостной хроматографии..... 66

I3. Методические указания по определению остаточных количеств БМК и бенлата по БМК в растительных объектах, почве и воде тонкослойной хроматографией..... 70

I4. Методические указания по определению остаточных количеств N',N'- -диметилгидразина янтарной кислоты в тканях растений фотометрическим методом..... 77

I5. Методические указания по определению димила в почве,табаке и табачном дыме методом газожидкостной хроматографии..... 8I

I6. Методические указания по определению которана и диур на в эфирных маслах и в маслосодержащем сырье методом газо-жидкостной хроматографии..... 85

I7. Методические указания по определению которана в воде и почве методом хроматографии в тонком слое..... 90

I8. Методические указания по спектрофотометрическому определению остаточных количеств- N',N,N',N'-тетраметил-4,4 -диаминолифенилметана ("основание Арнольда"), входящего в состав препарата КЭМ в качестве ингибитора фотохимического окисления..... 94

I9. Методические указания по определению пиклорама в воде и почве методом газожидкостной хроматографии..... 99

20. Методические указания по определению тербацила в продуктах растительного происхождения,вине,виноградном соке,почве,воде,хроматографическими методами..... I07

2I. Методические указания по определению гербицидов производных тиокарбаминовой кислоты (вернам,ронит, сутан,тиллам,эптам,ялан) в воде,почве,растительном материале,биосубстратах и воздухе газо-хроматографическим методом..... II7

стр.

22. Методические указания по определению остаточных количеств трилана в картофеле, тонкослойной хроматографией 128

23. Методические указания по определению фенотиазина в меде методом тонкослойной хроматографии..... 133

Прочие пестициды

24. Методические указания по определению остаточных количеств формальдегида в почве, воде, продуктах и отходах сахарного производства..... 136

25. Методические указания по определению хлорхолинхлорида в растительной продукции, воде и почве методом тонкослойной ионообменной хроматографии.....141

Бактериальные пестициды

26. Методические указания на метод определения трихотецина в воздухе.....154

27. Методические указания на микробиологический метод определения гризина в воздухе.....157

28. Методические указания по определению полиэдров вируса ядерного полиэдроза непарного шелкопряда в воде, почве, на растительных объектах и в воздухе иммунофлюоресцентным методом..... 161

gost.e-ecolog.ru