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

т. 16, р. II

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных Группой экспертов при Госкомисси
болезнями растений и сорняками

Москва — 1987 г.

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР
А.И.ЗАЙЧЕНКО

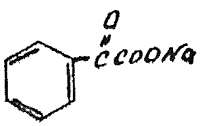
"3I" июля I984 г.

№3073

Временные методические указания по определению действующего вещества препарата А-I методом ГЖХ в воде, почве и растительном материале

I. Краткая характеристика препарата

Натриевая соль бензоилмуравьиной кислоты д.в. препарата А-I /92%. В препарате содержится и натриевая соль бензойной кислоты/8%/.



$C_8H_5O_3Na$

Молекулярная масса I72.

А-I - белое или слегка с желтоватым оттенком кристаллическое вещество, без запаха. Растворимость /г/I00мл при 20 °С/: в воде - 4I,0, в этаноле - 2,0, ксилола - 0,05, ацетоне - 0,04, в хлороформе практически нерастворим.

МДУ и ПДК не установлены.

Препарат А-I применяется в качестве стимулятора роста хлопчатника путем предпосевной замочки семян хлопчатника.

2. Методика определения действующего вещества препарата А-I в воде, почве, растительном материале газохроматографическим методом

2.I .Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на извлечении бензоилмуравьиной кислоты из анализируемого объекта диэтиловым эфиром и последующем определении в виде метилового эфира на газовом хроматографе с использованием пламенноионизационного детектора.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций: для воды - 0,05 - 4,0мг/л: для почвы - 0,4 - 4,0мг/кг: для растительного материала - 0,5 - 4,0мг/кг.

Предел обнаружения в хроматографируемом объеме: для воды -2,5мг: для почвы - 4 нг:для растительного материала -I0 нг.

Среднее значение определения стандартных количеств /С/ при n =5 для воды 90%, стандартное отклонение /S/ - 8,04, относительное стандартное отклонение /S_r/ - 8,9%, доверительный интервал среднего при p=0,95 и n =5 /$\varepsilon_{n,K}$/ - ± 9,9%, соответственно аналогичные характеристики для почвы: С - 85%, $\bar{S}$ - I2,06, S_r- I4,I%, $\varepsilon_{n,K}$ - ± I4,9: для растительного материала: С - 82%, $\bar{S}$ - I4,47, S_r - I7,6%, $\varepsilon_{n,K}$ - ± I7,9%.

2.I.3. Избирательность метода

Иные стимуляторы роста, применяемые на хлопчатнике /пикс, тур/ определению препарата А-I не мешают.

2.2. Реактивы и материалы

Бензоилмуравьиная кислота, х.ч.
Соляная кислота, ч.д.а. , ГОСТ 3II8-77
Диэтиловый эфир /медицин./ ферм.
Натрий сернокислый безводный,ч.д.а., ГОСТ 4I66-76
Серная кислота, ч.д.а., ГОСТ 4204-77
Метиловый спирт, ч.д.а., ГОСТ 6995-77
Гидразин-гидрат, ч.д.а., ГОСТ 5832-65
Калия едкое, осч, ОСТ 6-0I-30I-74
Хлороформ, х.ч., ГОСТ 2I5-74
Фильтры обезвоженные, ТУ 6-09-I678-77
Стандартные растворы метилового эфира бензоилмуравьиной кислоты в хлороформе с содержанием 0,5, 5, I0, 25, 50, I00 мкг/мл.
Наполнитель для хроматографической колонки: хроматон N- AW силанизированный ГМДС с I0% Е- 30I.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Стеклянная хроматографическая колонка 3 х 3000 мм
Водяная баня, ТУ 46-22-587-75
Цилиндры мерные на 250, 100, 25 мл, ГОСТ 1770-74
Делительные воронки на 100 мл, ГОСТ 8613-75
Колбы конические на 250 мл, ГОСТ 10394-72
Аппарат Сокслета, ГОСТ 9777-74
Колбы мерные, на 100, 50, 25 мл, ГОСТ 1770-74
Прибор для получения диазометана /рис.1/
Колбы круглодонные для отгонки растворителей, на 250 мл, ГОСТ 10394-72
Прибор для отгонки растворителей, ТУ 25-11-917-74, тип ИР-1
Микрошприц, МШ-10

2.4. Отбор проб производится в соответствии с унифицированными правилами отбора проб, утвержденных Минздравом СССР 21.08.1979 г. №2051-79.

2.5. Получение диазометана.

В реакционную колбу прибора для получения диазометана /рис.1/, помещают 6 г едкого кали, 3 мл метанола и 3 мл гидразин-гидрата. В приемную колбу наливают 50 мл диэтилового эфира. Из капельницы подают хлороформ со скоростью 1 капля за секунды. Окончание реакции получения диазометана определяют по появлению красно-бурой окраски реакционной смеси или по выделению белых паров в реакционной колбе. Эфирный раствор диазометана интенсивно желтого цвета предпочтительнее применять свежеполученным, но можно хранить 3-5 дней в темной склянке на холоде.

2.6. Проведение определения

2.6.1. Экстракция из воды

Пробу воды в 250 мл концентрируют на ротационном испарителе до 25-30 мл, к охлажденному раствору в делительной воронке добавляют 1 мл соляной кислоты и встряхивают 5 минут. Выделившуюся кислоту экстрагируют 100 мл /5 х 20 мл/ диэтилового эфира. Объединенные эфирные вытяжки сушат над безводным сульфатом натрия и отгоняют растворитель на ротационном испарителе до объема 3 - 5 мл.

2.6.2. Экстракция из почвы

К навеске почвы в 50г добавляют 50мл диэтилового эфира, 1мл разбавленной /1:1/ серной кислоты и встряхивают 5 минут, экстракт фильтруют и повторяют извлечение ещё 4 раза эфиром, порциями по 25мл и соответствующим количеством разбавленной серной кислоты. Собранные экстракты сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир до объема 3-5мл.

2.6.3. Экстракция из семян хлопчатника

Навеску в 25г измельчают и помещают в патрон из фильтровальной бумаги, который вкладывают в аппарат Сокслета и экстрагируют с 200-250мл диэтилового эфира и 3мл разбавленной /1:1/ серной кислоты. Экстракцию продолжают 2 часа. Полученный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир до объема 3-5мл.

2.6.4. Метилирование

К концентратам экстрактов добавляют 0,5-1мл метанола и 3-5мл эфирного раствора диазометана. Метилирование обычно длится 10-15 минут в колбочке с пришлифованной пробкой. По окончании метилирования избыток диазометана удаляется током азота и отгоняют растворитель. Полученный метиловый эфир разбавляют хлороформом до 5мл в мерной посуде и далее хроматографируют.

2.6.5. Условия хроматографирования

Хроматограф с ДИП, рабочая шкала электрометра - $10 \cdot 10^{-9}$ а, скорость протяжки ленты самописца - 720мм/час, колонка стеклянная 3 х 3000мм, наполнитель колонки-хроматон N- AW силанизированный ПМДС с 10% Е - 301 /размеры частиц 0,20-0,25мм/, температура испарителя -300 °С, температура термостата колонок -140 °с, газ-носитель-азот, скорость азота - 45мл/мин, водорода - 55мл/мин, воздуха - 360мл/мин, вводимые в испаритель объемы - 1мкл, абсолютное время удерживания метилового эфира бензойной кислоты - 3мин, бензилмуравьиной кислоты - 10мин.

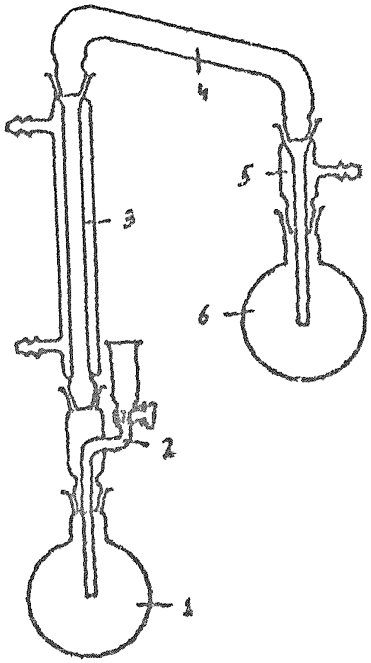


Рис.I. Прибор для получения диазометана.

I. реакционный сосуд
2. переходник с капельницей
3. холодильник Либиха
4. П-образный переходник
5. переходник с отводом
6. приемная колба.

2.7. Обработка результатов анализа

Содержание д.в. препарата А-I определяют методом соотношения со стандартом по площади пика.

Концентрацию д.в. препарата А-I в анализируемой пробе (X мг/л или мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot S_2 \cdot V_2}{S_I \cdot V_I \cdot P} K \quad , \text{где}$$

C - количество метилового эфира бензоилмуравьиной кислоты в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;

S_I - площадь пика стандартного раствора, введенного в хроматограф, $мм^2$;

S_2 - площадь пика препарата в хроматографируемом объеме, $мм^2$;

V_I - объем экстракта введенного в хроматограф, мкл;

V_2 - общий объем экстракта в хлороформе, перед хроматографированием, мл;

P - навеска или объем анализируемой пробы, г/мл;

K - коэффициент перерасчета метилового эфира в натриевую соль бензоилмуравьиной кислоты (I,05).

3. Требование безопасности

Соблюдать правила предосторожности необходимые при работе с ядовитыми и взрывоопасными веществами. Обратить особое внимание на стадию получения диазометана, обладающего высокой токсичностью и взрывоопасностью.

4. Методические указания подготовлены:

Азизовым У.М. (ВНИИХТИМП - г.Ташкент),

Бунятяном Ю.А., Саркисяном Г.Г. (филиал ВНИИГИНТОКС"а,г.Ереван).

Методики апробированы в Институте физиологии растений АН УССР, г.Киев и в Узбекском НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний МЗ УзССР

gost.e-ecolog.ru