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 № 21
Часть 2-ая

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

gost.e-ecolog.ru

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 № 21
Часть 2-ая

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

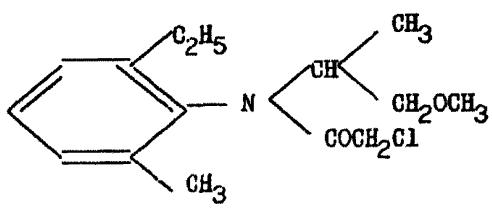
Утверждено Министерством
здравоохранения СССР
" 29 " июля 1991 г
№ 6086-91

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИИ ДУАЛА В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ МЕТОДОМ ФОТОМЕТРИИ, ТОНКОСЛОЙНОЙ И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1.Краткая характеристика препарата

Дуал - 2-этил-6-метил-N-(1-метил-2'-метоксиэтил)-хлорацетанилид-метолахлор

1.2.Структурная формула:



$C_{15}H_{22}ClNO_2$

М.м.283,8

1.3.Синоним: ЦГА 24705

1.4.Бесцветная жидкость с температурой кипения 100°С.Растворимость в воде при 20°С - 530 мг/л,хорошо растворяется в большинстве органических растворителей за исключением алифатических углеводородов.Разрушается в сильных кислотах и щелочах.Малотоксичен для теплокровных животных.$ЛД_{50}$ при оральном введении для крыс 3170 мг/кг.
Разрешен для опытно-производственного применения в виде 50%-ного концентрата эмульсии на посевах свеклы, сои, клещевины.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода

Определение основано на отборе пробы воздуха, концентрировании препарата на фильтре "Синяя лента", извлечении соединения из фильтра рас-

---

Разработчики: Н.И.Рева,В.И.Ракитский, ВНИИГИНТОКС, г.Киев

творителем, концентрировании экстракта и анализе дуала одним из предлагаемых методов (фотометрии, тонкослойной или газожидкостной хроматографии).

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

N п/п	Метод определения	Диапазон определяемых концентраций, мг/м^3	Предел обнаружения мкг	Среднее значение определ. %	Доверительн. интервал среднего опред.%
1	Фотометрический	0,1-10,0	10,0	86,7	86,7+12,1
2	Тонкослойная хроматография	0,02-0,2	0,5	85,7	85,7+13,8
3	Газожидкостная хроматография	0,02-0,2	0,5	92,7	92,7+ 8,6

2.2. Реактивы и материалы.

Азот особой чистоты.

Твердый носитель Хромосорб-750, пропитанный жидкой фазой OV-17.

Дуал, 97,6% (Ciba-Geigy).

Хлороформ, хч., ГОСТ 20015-74.

Ацетон, чда., ГОСТ 2603-79.

Гексан, хч., ТУ-6-09-3375-78.

Кислота уксусная, хч., ГОСТ 18290-72, 5%-ный водный раствор.

Кислота лимонная, хч., ГОСТ 3652-74, 2% водный раствор.

Аммиак водный, чда., ГОСТ 3760-79.

Серебро азотнокислое, чда., ГОСТ 1277-81.

Четыреххлористый углерод, ТУ 6-09-2663-77.

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

Натрий сернокислый безводный, чда., ГОСТ 4166-76.

Вода дистиллированная, ГОСТ 7602-72.

Пластинки "Силуфол" (ЧССР).

Этиловый спирт, ГОСТ 5962-67.

Фильтры бумажные беззольные "Синяя лента",ТУ 6-09-1678-77, диаметр 5,5-6,0 см.

Вата гигроскопическая.

2.3.Приборы, посуда.

Газожидкостной хроматограф с детектором постоянной скорости рекомбинации.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2-833-106.

Спектрофотометр СФ-26.

Аспирационное устройство,ТУ 64-1-862-77.

Весы аналитические ВЛА-200 М.

Фильтродержатели.

Испаритель ротационный ИР-1 М, ТУ 25-11-917-76.

Холодильник бытовой.

Шкаф электрический сушильный, ТУ 64-1-1411-72.

Баня водяная, ТУ 64-1-2850-76.

Вакуумный водоструйный насос, ГОСТ 10396-75.

Колбы грушевидные, ГОСТ 2533-82,вместимостью 50-100 мл.

Холодильник, ГОСТ 25336-82.

Колбы мерные,цилиндры, мензурки, пробирки, ГОСТ 1770-74.

Колбы конические плоскодонные, ГОСТ 25336-82.

Воронки лабораторные, диаметром 5,6 см, ГОСТ 25336-82.

Пипетки,ГОСТ 20292-74,на 1,5,10 мл.

Воронки делительные,ГОСТ 25336-826 на 250 мл.

Микропипетки,ГОСТ 20292-74,на 0,1; 0,2 мл.

Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 25336-82.

Скальпель.

Камера для хроматографирования, ГОСТ 25336-82.

Камера для опрыскивания пластинок, ТУ 25-11-430-70.

Колба с тубусом, ГОСТ 25336-82.

Воронка Бюхнера, ГОСТ 25336-82.

Секундомер, ГОСТ 5072-79.

2.4. Отбор проб

Воздух со скоростью 2-5 л/мин аспирируют через бумажный фильтр "Синяя лента", закрепленный в фильтродержателе. Продолжительность отбора пробы -30 мин. Длительность хранения проб в стеклянной таре в защищенном от света месте - не более 5-ти суток.

2.5. Подготовка к определению.

2.5.1. Приготовление стандартного раствора дуала.

10,3 мг (97%-ный препарат) дуала помещают в мерную колбу на 100 мл, доводят гексаном до метки. Получают раствор с концентрацией 100 мкг/мл.Годен к употреблению в течение 30 дней.

Рабочие растворы дуала концентрацией 2,5; 5,0; 10,0 мкг/мл готовят в градуированных пробирках с пришлифованной пробкой вместимостью 10 мл соответствующим разбавлением гексаном стандартного раствора. Хранят рабочие растворы в холодильнике. Годны к употреблению 3-5 дней.

2.5.2. Приготовление растворов проявляющих реагентов, пластинок.

1.Раствор азотнокислого серебра в аммиаке и ацетоне.

0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, добавляют 12-16 мл аммиака (плотность 0,9 г/см^3) и доводят объем жидкости до 100 мл ацетоном.

Раствор хранят в холодильнике, в затемненном месте. Срок хранения 7-10 дней.

2.Бромфеноловый реагент.

Готовят два раствора. 1.0,5%-ный водно-ацетоновый (1:3) раствор азотнокислого серебра. 2.10 мл 0,05%-ного раствора бромфенолового си-

него в ацетоне. Раствор 2 разбавляют раствором 1 до объема 100 мл.Годен к употреблению в течение 5-7 дней. После обработки пластинок бромфеноловым реагентом осветляют фон обработкой слоя сорбента свежеприготовленным 2%-ным водным раствором лимонной кислоты или 5%-ным водным раствором уксусной кислоты.

Подготовка пластин "Силуфол".

Пластинку "Силуфол" помещают в хроматографическую камеру, содержащую смесь растворителей ацетон-25%-ный аммиак в соотношении 7:3 (об/об). Глубина погружения пластинки в растворитель составляет 0,5 см.После подъема фронта растворителя до верхнего конца пластинки ее вынимают из камеры и выдерживают на воздухе до испарения растворителей. После этого пластинка готова к употреблению. Хранят подготовленные пластинки в эксикаторе под слоем осушителя.

2.6. Проведение определения методом тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии.

2.6.1. Подготовка пробы к анализу.

Бумажный фильтр,содержащий дуал, из фильтродержателя переносят в химический стакан или коническую колбу и заливают 10-15 мл хлороформа. Экстрагируют пестицид из фильтра в течение 10-15 минут, периодически перемешивая содержимое емкости. Полученный экстракт фильтруют через очищенный безводный сульфат натрия в грушевидную колбу для отгонки растворителя.Экстракцию из фильтра повторяют дважды свежими порциями хлороформа,экстракты объединяют в грушевидной колбе.Растворитель испаряют при температуре 50°С до объема 1,0-1,5 мл.Остаток растворителя испаряют в токе сжатого воздуха при комнатной температуре.
Сухой остаток в колбе растворяют в 1,0 мл гексана, закрывают колбу герметично пробкой, перемешивают содержимое, оставляют стоять на 5-7 мин.

2.6.2. Условия проведения анализа.

Определение дуала методом тонкослойной хроматографии.

0,2 мл полученного раствора наносят микропипеткой на очищенную пластинку "Силуфол". Рядом с пробой наносят по 0,2 мл каждого рабочего раствора дуала, что соответствует содержанию в пятне 0,5, 1,0, 2,0 мкг препарата. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, куда за 10-15 мин. до хроматографирования наливают смесь растворителей:четыреххлористый углерод-эфир (3:2)[смесь 1],хлороформ-эфир (3:2)[смесь11], либо гексан-ацетон (2:1)[смесь 111], в таком количестве, чтобы глубина погружения пластинки в растворитель составляла 0,5 см. После подъема фронта растворителя от линии старта на высоту 10 см хроматографирование прекращают. Пластинку выдерживают в вытяжном шкафу до испарения растворителей и обрабатывают одним из проявляющих реагентов.При обработке аммиакатом серебра пластинку орошают до влажного состояния,выдерживают в вытяжном шкафу 15-20 мин.(до исчезновения запаха аммиака) и подвергают УФ- облучению в течение 10-15 минут (нефильтрованные УФ-лучи,лампа ПРК-4). Пластинку помещают на расстоянии 20 см от источника света.При наличии дуала на хроматограмме появляются пятна серо-черного цвета. После обработки пластинки бромфеноловым реагентом пластинку опрыскивают раствором лимонной (или уксусной) кислоты. О наличии дуала в пробе свидетельствует появление в этом случае синего пятна на лимонно-желтом фоне. Величина R_f дуала в указанных подвижных растворителях следующая:

Четыреххлористый углерод-эфир (3:2) - 0,5

Хлороформ-эфир (3:2) 0,28

Гексан -ацетон (2:1) - 0,4

Минимально-детектируемое количество дуала - 0,5 мкг.

Определение дуала методом газожидкостной хроматографии.

Условия газохроматографического анализа:

Детектор постоянной скорости рекомбинации

Колонка стеклянная 1000 х 3 мм

Твердый носитель Хромосорб-750

Жидкая фаза 3% OV-17

Температура испарителя 230°С

Температура термостата колонки 210°С

Температура термостата детектора 250° С

Газ-носитель -азот

Скорость движения диаграмной ленты 60 мм/мин.

Скорость потока азота через колонку 60 мл/мин.

Скорость потока азота через детектор 150 мл/мин.

Рабочая шкала электрометра 20 х 10 -12 а

Время удерживания дуала 6 мин.40 сек.

Объем вводимой пробы 3 мкл

Линейность детектирования 0,5-5,0 мкг

Определение дуала фотометрическим методом.

Фильтр переносят в стаканчик, промывают спиртом порциями по 1,5 мл, тщательно отжимая стеклянной палочкой. Экстракцию повторяют два раза свежими порциями этилового спирта. Все порции раствора объединяют в мерной пробирке, доводят объем жидкости этиловым спиртом до 5,0 мл и измеряют оптическую плотность раствора в кюветах с толщиной слоя в 1 см по сравнению с контролем, который готовят одновременно и аналогично пробам.Для определения дуала используют длину волны 266 нм.

Минимально-детектируемое количество дуала -10,0 мкг.

Содержание анализируемых соединений определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.6.3.Обработка результатов анализа

Концентрацию дуала в мг/м^3 воздуха (Х) вычисляют по формуле:

Фотометрическим методом

$$X=\frac{G \cdot V_1}{V_{ct} \cdot V}$$, где

G - содержание дуала в анализируемом объеме пробы,мкг;

V_1 - общий объем анализируемой пробы,мл;

V - общий объем пробы,взятый для анализа,мл;

V_{ct} - объем воздуха в л,отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям.

Методом тонкослойной хроматографии:

$$X=\frac{G \cdot V_1}{V_{ct} \cdot 0,2}$$, где

G - количество дуала в пятне пробы,найденное путем сравнения со стандартами, мкг;

V - окончательный объем экстракта пробы,мл;

0,2 - объем экстракта пробы,нанесенный на пластинку;

V_{ct} - объем воздуха в л,отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям.

Методом газожидкостной хроматографии:

$$X=\frac{S_{np} \cdot C_{ct} \cdot V \cdot 100}{S_{ct} \cdot V_a \cdot V_{ct}}$$, где

S_{np} - площадь пика анализируемой пробы,мм;

S_{ct} - площадь пика стандартного раствора,мм;

C_{ct} - содержание дуала в стандартном растворе,нг;

V_a - объем вводимой в хроматограф аликвоты анализируемого раствора,мкл;

V - общий объем анализируемого раствора пробы, мл;

V_{ct} - объем воздуха в л,отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям в соответствии с ГОСТ 12.1.006-76.

V_{ct} рассчитывают по формуле:

$$V_{ct}=\frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273+t) \cdot 760}$$, где

V_t - отобранный объем воздуха при температуре t в месте отбора пробы,л;

P - атмосферное давление,мм.рт.ст;

t - температура воздуха в месте отбора пробы,^{o}С.

3.Требования безопасности

Следует соблюдать все необходимые требования безопасности,рекомендуемые при работе в химических лабораториях.

gost.e-ecolog.ru