ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ, БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МОСКОВСКОМ СОВЕТЕ

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

Часть VIII

Москва - 1977 г.

gost.e-ecolog.ru

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

Утверждено
Министерством здравоохранения
СССР
1976 г.

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

Часть УIII

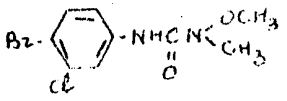
Данные методики апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

Москва - 1977 г.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛОРАНА В ВОДЕ

Краткая характеристика препарата

Малоран – N – / 4 бром – 3 – хлорфенил / – N' –метокси–N' метилмочевина



Это твердое вещество, слабо растворимое в воде / 50 мг/л / и хорошо – в органических растворителях. Температура плавления 93–96°. Давление паров при 20°С $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст.

Принцип метода *

Метод основан на извлечении препарата из исследуемой пробы органическим растворителем и последующем определении методом тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии.

ТСХ определение проводится в слое окиси алюминия, скрепленной гипсом; подвижный растворитель – бензол; проявление по реакции азосочетания с I-нафтолом после термического разложения. Эти условия позволяют избирательно определять малоран в присутствии большинства гербицидов производных фенилмочевины, таких как монурон, фенурон, диурон, линурон, аресин и др.; определению мешает солан, имеющий близкое с малораном значение R_f . Чувствительность определения –I мкг малорана в пробе, то есть 0,0002 мг/л для воды. Точность определения 94,6 ± 6,7.

ГЖХ определение проводится на приборе с детектором по захвату электронов; неподвижная фаза – силиконовое масло ДС-200, нанесенное на хромосорб W ; газ-носитель-азот. Время удерживания малорана 0,89 мин, т.е. 53 сек. Условия специфичны для малорана в присутствии хлорорганических пестицидов, определяемых с тем же детектором, и некоторых про-

---

* Разработан М.А.Клисенко, М.В.Письменной, ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, утвержден 20 декабря [illegible]-76.

изводных фенилмочевины - лянурона, диурона, тенорана и др.

Реактивы и растворы

Окись алюминия для хроматографии II степени активности.
Кальций сернокислый, чистый для анализа. ГОСТ 3210-46. Прокаливают в сушильном шкафу при температуре 160° в течение 6 часов, хранят в банке с притертой пробкой.
Н-гексан или петролейный эфир с температурой кипения 40-70°.
Бензол / перегнанный /.
Хлороформ х.ч.
Стандартный раствор малорана в н-гексане или этиловом эфире с содержанием по д.н. 100 мкг/мл.
Проявляющие реактивы:

№ 1. К смеси 46 мл воды и 4 мл конц. HCl прибавляют 1 г нитрита натрия х.ч.

№ 2. К раствору 2,8 г едкого калия в 50 мл воды добавляют 0,1 г 1-нафтола х.ч.

Проявляющие реактивы применяют только свежеприготовленные

Хромосорб W , 80-100 меш, промытый HCl / уд.вес 1,10 /.
Силиконовое масло ДС-200
Стекловата
Камера для хроматографирования
Камера для опрыскивания
Пластинки стеклянные размером 9х12 см
Пульверизаторы стеклянные
Прибор для отгонки растворителей
Сушильный шкаф с нагревом до 160-170°
Микропипетки для нанесения стандартов
Делительные воронки, емкостью 1 л.
Баня водяная
Газовый хроматограф "Цвет-5" с детектором по захвату электронов / источник ионизации Pu^{239} /
Колонки стеклянные диаметром 3 мм, длиной 1 м.
Шприц емкостью 10 мкл
Баллон с азотом, содержание O_2 менее 0,003%

Приготовление пластинок

Для приготовления сорбционной массы на 10 пластинок берут 50 г окиси алюминия, просеянной через сито 100 меш, 5 г сернокислого кальция, подготовленного как описано выше, и 75 мл дистиллированной воды. Окись алюминия с сернокислым кальцием тщательно смешивают в фарфоровой ступке, переносят в колбу, прибавляют воду и встряхивают до образования однородной массы. 10 г сорбционной массы наливают на пластинку и, покачивая, равномерно распределяют по поверхности. Сушат в течение 18 часов при комнатной температуре, хранят в эксикаторе.

Подготовка хроматографической колонки для метода газо-жидкостной хроматографии

2 г силиконового масла растворяют в небольшом количестве метиленхлорида и приливают в фарфоровую чашку, в которой находится 18 г носителя, залитого полностью тем же растворителем. Тщательно перемешивают всю массу и выпаривают раствор на водяной бане. Досуха упаривают остаток растворителя на воздухе,, сухой остаток подсушивают 4-5 часов в сушильном шкафу при температуре 80^{0}. Приготовленный носитель хранят в склянке с притертой пробкой.

Для заполнения колонки один конец ее закрывают стеклянной ватой, а в другой через воронку засыпают носитель. Заполняют колонку постукиванием, закрывают второй конец тампоном из стеклянной ваты. Колонку загружают в камеру нагрева, отключают детектор и продувают 2-3 часа при температуре 200-220^{0}. Перед началом анализа подсоединяют детектор, проверяют герметичность и утечку газа-носителя.

Описание определения

Вода. 500 мл анализируемой пробы воды переносят в делительную воронку и трижды по 50 мл экстрагируют н-гексаном / или хлороформом /, предварительно насыщенным водой. Экстракты объединяют, сливая через слой безводного сернокислого натрия. Растворитель отгоняют до 0,1 - 0,2 мл и наносят на пластинку или упаривают досуха и определяют газо-хроматографическим методом.

Хроматография в тонком слое

Остаток из колбы количественно переносят на хроматографическую пластинку, ополаскивая колбу н-гексаном. На эту же пластинку наносят стандартные растворы малорана I, 3, 5, I0 или 20 мкг. Пластинку с нанесенными растворами помещают в камеру для хроматографирования, в которую налит подвижный растворитель – бензол. Насыщение камеры не менее 20 мин. Погружение пластинки в растворитель должно быть не более, чем 0,5 см. После того как фронт растворителя поднимется на I0 см, пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения растворителя. Затем пластинку помещают в сушильный шкаф, нагретый до I60–I70° и выдерживают при этой температуре 40 мин. Пластинку после охлаждения помещают горизонтально в камеру для опрыскивания и орошают проявляющим реактивом № I и сразу же реактивом № 2 / расход реактива № 2 примерно втрое больше, чем реактива № I /. Малоран проявляется в виде красных пятен с R_f 0,37 ± 0,05. Чувствительность определения I мкг препарата в пробе, т.е. 0,002 мг/л. Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартных растворов.

Расчет анализа проводят по формуле:

$$X = \frac{A}{B \cdot 1000}$$, где

X – содержание препарата в пробе, мг/л,

A – количество препарата, найденное путем визуального сравнения со стандартным раствором, мкг,

B – объем анализируемой пробы в литрах.

Газо-жидкостная хроматография

Устанавливают температуру детектора и камеры ввода 210°С, температуру колонки I70°, скорость азота 60 мл/мин, шкалу электрометра $2{,}5 \cdot 10^{-11}$, скорость диаграммной ленты 360 мм/час. При указанных условиях хроматографирования время удерживания малорана 0,89 мин, т.е. 53 сек.

Вводят определенное количество / 0,0I – 0,002 мкг / стан-

дартного раствора малорана в н-гексане. Записывают его время удерживания, т.е. время от момента ввода раствора до появления вершины пика. Время удерживания проверяется каждый день перед началом анализов. Установив время удерживания / несколько раз вводят один и тот же раствор /, вводят 2-8 мкл экстракта пробы. Для этого сухой остаток пробы, подготовленной как описано выше, растворяют в 0,5 мл н-гексана. Для количественного расчета ядохимиката вслед за пробой вводят такое количество стандартного раствора, высота пика которого соответствует примерно высоте пика малорана в пробе. Чувствительность определения 0,001 мг/л.

Расчет ведут по формуле:

$$X = \frac{A \cdot H_2 \cdot У_2}{H_I \cdot У_I \cdot У_3}$$, где

А - количество малорана в стандартном растворе, введенное в хроматограф, в мкг;

$У_I$ - объем экстракта, введенный в хроматограф, в мл;

$У_2$ - общий объем экстракта после упаривания / 0,5 мл /, мл;

$У_3$ - объем анализируемой пробы, мл;

H_I - высота пика стандартного раствора, мм;

H_2 - высота пика пробы, мм.

gost.e-ecolog.ru