ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ, БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

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

ЧАСТЬ XIУ-я

Москва - 1984

gost.e-ecolog.ru

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза СССР и лабораторий других Министерств и ведомств, занимающихся анализом остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

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

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ :

Л.Г. Александрова, Д.В. Гиренко, А.А.Калинина (секретарь), М.А. Клисенко (председатель), Г.И. Короткова, Г.А. Хохолькова (зам. председателя), В.Е. Кривенчук.

" УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

А.И.Заиченко

" 6 " августа 1981 г.

№ 2427-81

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЛОНТРЕЛА В ВОДЕ, ПОЧВЕ И РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

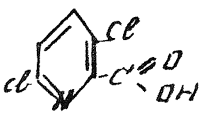
I. Краткая характеристика препарата

Лонтрел – торговая марка фирмы ДАУ для гербицидных композиций, содержащих 3,6-дихлорпиколиновую кислоту /ДХПК/.

Химическое и общее название : 3,6-дихлорпиколиновая кислота, Дауко 290.

Эмпирическая формула: $C_6H_3Cl_2O_2$

Структурная формула :



М.м. 192

По физическим свойствам белое кристаллическое вещество с температурой плавления 151-152°С. Давление пара при 25°С-$1,2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Растворимость при температуре 20°С /граммов 3,6-ДХПК на 100 мл растворителя/: вода 0,1; ацетон, ксилол, метанол- 25.

Острая токсичность 3,6- ДХПК для крыс $ЛД_{50}$-5000 мг/кг живого веса. Выпускается в виде водного раствора соли с этиламином с содержанием кислоты 100 и 300 г/л, а также в виде смесей с 2М-4ХП / также в виде солей с этиламином/.

3,6-ДХПК – селективный гербицид, эффективный против сорняков устойчивых к феноксиуксусным и феноксипропионовым кислотам в посевах хлебных злаков, сорго, льна, растбищных трав, сахарной свеклы и рапса. Применяется также в смеси с другими гербицидами после всходов в дозах 50-200 г/га.

2. Методика определения Лонтрела в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии.

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на извлечении лонтрела из объекта раствором щелочи, переэкстракции пробы в диэтиловый эфир, метилировании и определении на хроматографе с детектором по захвату электронов в виде метилового эфира 3,6-дихлорпиколиновой кислоты.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций:

Вода - 0,0006 мг/л-0,006 мг/л;

Почва - 0,001 -0,01 мг/кг;

Растения - 0,004 -0,04 мг/кг

Предел обнаружения метилового эфира 3,6-ДХПК-0,01 мкг.

Предел обнаружения :

Вода - 0,0006 мг/л;

Почва - 0,001 мг/кг;

Растения -0,004 мг/кг

Среднее значение определения стандартных количеств лонтрела в % при n =8 для почвы и воды, n=6 для растений:

Вода - 102;

Почва - 98;

Растения - 88

Стандартное отклонение в % :

Вода - $\pm$ 1,86;

Почва - $\pm$ 2,68;

Растения - $\pm$ 3,77

Относительное стандартное отклонение S_r в % :

Вода - ± 0,02 ;

Почва - ± 0,03;

Растения ± 0,05

Доверительный интервал для среднего в % при P=0,95 и n =8 для почвы и n =6 для растений:

Вода - 102 ± 1,51;

Почва - 96 ± 2,20;

Растения - 88 ± 3,77

2.1.3. Избирательность метода

Метод избирателен в присутствии пиклорама /4-амино--3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты/.

2.2. Реактивы и материалы

Ортофосфорная кислота, ГОСТ 6552 -80

Натрий хлористый, чда, ГОСТ 4233-77

Натрий сернокислый, безводный, х.ч, ГОСТ 4166-76

Диазометан, готовится по прописи приведенной в 2.4.2.

Соляная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-67

Солянокислый метиламин, ГОСТ 5456-65

Мочевина, х.ч., ГОСТ 6691-77

Нитрат натрия, х.ч., ГОСТ 4197-74

Серная кислота, ГОСТ 4204-66

Азотнокислое серебро, ГОСТ 1277-75

Нитрозо метилмочевина, готовится по прописи, изложенной в 2,4,2.

Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265-74

Гидрокись натрия, ГОСТ 4328-77, хч.

Метанол, ГОСТ 6995 -77

Этанол ректификат, ГОСТ 5962-67, I сорт /ТУ 19-II-39-69/

Н-гексан, ТУ 6-09-3375-78

Бумажные фильтры, ТУ 6-09-1678-77

Пластинки "Silufol", Т-4 -56068 -76/СССР/

3,6-дихлорпиколиновая кислота, хч.

Метиловый эфир 3,6 дихлорпиколиновой кислоты, хч

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф "Цвет"-106 с детектором по захвату электронов

Колонка стеклянная, длиной 180 см, диаметром 2 мм

Твердый носитель хроматон-N-AW-DMCS /0,20-0,25 мм/ с нанесенной фазой SE-30 /5%/

Пенный расходомер

Кислородный редуктор, ГОСТ 5.1381-72

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293 -74

Механический встряхиватель, МРТУ 2451-64

Испаритель вакуумный ротационный ИР -1МТУ 25-11-917-74

Делительные воронки на 500 мл, ГОСТ 10054-75

Колбы конические на 500 мл, ГОСТ 10394-72

Химические стаканы, ГОСТ 10394 -72

Пипетки емк. 1, 5, 10 мл., ГОСТ 1770-74

Мерные цилиндры, ГОСТ 1770-74

Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74

Лампа ртутно-кварцевая ОКН-11, ТУ64 -1-1618-72

Колбы грушевидные, ГОСТ 10394-72

Вакуумный насос, ТУ-64-1-861-72

Обратный холодильник Либиха, ГОСТ 9499-70

Баня водяная, ТУ64-1-2850 -76

Микрошприц МШ-10

Сито с отверстиями I мм

Мельница электрическая для с/х культур, ТУ 46-22-236-76

Центрифуга ЦЛН-I

Колба Бунзена, ГОСТ 6514-75

Воронка Бюхнера, ГОСТ 9147-73

Капилляры для нанесения образцов на пластинки

Хроматографическая камера, ГОСТ 10565 -75

2.4. Подготовка к определению.

2.4.I. Отбор проб и подготовка к определению.

Отбор проб производят в соответствии с унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды, утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 2I.08.I979 г. за № 2051-79.

Перед определением почву тщательно растирают и пропускают через сито с отверстиями I мм. Растительный материал размалывают на мельнице или гомогенизируют.

2.4.2. Приготовление нитрозометилмочевины: в I-литровую круглодонную колбу наливают I00 г /I05 мл/ 25%-ного водного раствора метиламина добавляют концентрированную соляную кислоту 92,8 г/78 мл/, 57,2 мл дистиллированной воды и I50 г мочевины.

Раствор медленно кипятят на глицериновой бане при температуре I20°С с обратным холодильником в течение 2 час. 45 мин., затем повышают температуру бани до I27° и кипятят более энергично еще I5 мин. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, растворяют 55 г азотнокислого натрия и охлаждают до 0°.

В 2-х литровом стакане /который охлаждают в бане со льдом и солью /готовят смесь из 300 г льда и 50 г концентрированной серной кислоты и к этому раствору при помешивании приливают холодный раствор метилмочевины и нитрата, полученный ранее, с такой скоростью, чтобы температура не повышалась более 0°.

Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде пены. По окончании реакции содержимое стакана переносят на воронку с бумажным фильтром и фильтруют с водоструйным насосом; оставшуюся на бумажном фильтре нитрозометилмочевину промывают дистиллированной водой 10-20 мл и сушат в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. Нитрозометилмочевину хранят в холодильнике в склянке с притертой пробкой.

2.4.3. Метилирование.

Метилирование сухого остатка 3,6-дихлорпиколиновой кислоты можно проводить диазометаном двумя способами.

1-й способ описан нами в "Методических указаниях по определению пиклорама методом газо-жидкостной хроматографии", утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 1879 5.06.1978 г.

2-й способ. В колбу на 250 мл заливают 36 мл 40% гидроокиси калия и 100 мл диэтилового эфира. Помещают в колбу со льдом и поваренной солью, при охлаждении добавляют нитрозометилмочевину до получения интенсивной желтой окраски. Насыщенный диазометаном эфирный слой переносят в сухую емкость и сушат над кристаллической гидроокисью калия. Для метилирования в емкость с сухим остатком 3,6-дихлорпиколиновой кислоты приливают 5 мл насыщенного эфирного раствора, закрывают пробкой и выдерживают не менее часа. Упари-

вают досуха. Сухой остаток растворяют в этиловом спирте и хроматографируют для воды и почвы, а для растений переходят к очистке.

2.4.4. Построение калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой готовят серию концентрации 0,25; 0,5; I,0; I,5; 2,0 мкг/мл химически чистой 3,6-дихлорпиколиновой кислоты. Готовят I0 проб воды, почвы и растительного материала и вносят в них по одному миллилитру стандартного раствора, начиная с меньшей концентрации /модельные образцы/. Дают экспозицию не меньше часа и приступают к экстракции, как будет описано ниже для воды, почвы и растений. После хроматографии на основании полученных данных, проводят построение калибровочной кривой. По оси координат откладывают высоту или площадь пика, по оси абсцисс - концентрацию в мкг/мл.

2.4.5. Условия хроматографирования.

Скорость газа-носителя /азот особой чистоты/ через колонку-30 мл/мин, через детектор-90 мл/мин. Температура испарителя-250°С, термостата колонки-I80°С, термостата детектора-280° С. Шкала электрометра 2,5 х 10^{-10} А. Скорость движения диаграммной ленты самописца-30 см/час. Качественная идентификация проводится путем сравнения времен удерживания метилового эфира 3,6-дихлорпиколиновой кислоты /стандарта/ и анализируемого вещества при разных температурах колонки и применении дополнительно фазы 0V-17. Абсолютное время удерживания метилового эфира 3,6- дихлорпиколиновой кислоты на колонке с фазой SE-30-I04, на фазе 0V-I7,-I2I сек. Количественное определение производят методом абсолютной калибровки на модельных образцах.

При разработке методики для растений использовались следующие условия хроматографирования: скорость потока газа-носителя :

через колонку -40 мл/мин, через детектор - 160 мл/мин. Температура испарителя - 250° С, термостата колонки - 200°С, термостата детектора - 250°С. Неподвижная фаза GF-I. В этих условиях приведенное время удерживания метилового эфира 3,6-дихлорпиколиновой кислоты составляет 40 сек, абсолютное время удерживания - 60 сек.

2.5. Проведение определения.

2.5.I. Определение лонтрела в воде.

Пробу /250 мл/ воды помещают в делительную воронку на 500 мл, подкисляют ортофосфорной кислотой до pH I-2. Прибавляют 40 г хлорида натрия, экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира /I00, I00 и 50 мл/. Объединенный эфирный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия /5 г/ и упаривают досуха на ротационном испарителе при температере 40°С. Сухой остаток метилируют, как описано выше, упаривают, растворяют в I-2 мл этилового спирта и хроматографируют. Если концентрация превышает линейный диапазон детектирования пробу разбавляют.

2.5.2. Определение лонтрела в почве.

Подготовленный образец почвы /50 г/ помещают в колбу на 250 мл, заливают I00 мл 0,0I н раствора гидроокиси калия, экстрагируют на механическом встряхивателе 40 минут. Супернотант декантируют. Осадок еще дважды экстрагируют I00 и 50 мл гидроокиси калия. Объединенный супернотант центрифугируют I0 минут при 5000 об/мин. К раствору добавляют 40 г хлористого натрия, переносят раствор в делительную воронку, далее поступают как описано для воды.

После построения шкалы для установления процента обнаружения брали по две повторности воды /250 мл/ и почвы /50 г/ и вносили в них химически чистую 3,6 -дихлорпиколиновую кислоту. После часовой экспозиции приступали к анализу как описано для воды и почвы.

2.5.3. Определение контрола в растениях.

Подготовленный образец растительного материала /20г/ переносят в колбу и заливают 200 мл 0,01 н гидроокиси калия, далее проделывают как описано для почвы. После метилирования приступают к очистке. Упаривают раствор на ротационном испарителе до объема приблизительно 0,5 мл. Наносят этот раствор на пластину "Silufol". Дважды ополаскивают концентратор 0,5 мл 30% этилового эфира в гексане, каждый раз нанося раствор на пластинку. Пластинку помещают в хроматографическую камеру. Подвижная фаза-смесь диэтилового эфира с н-гексаном в соотношении I:I R_f-0,5.

Экстрагируют метиловый эфир 3,6-дихлорпиколиновой кислоты с пластинки 50%-ным диэтиловым эфиром в н-гексане. Испаряют досуха, растворяют в I-2 мл того же растворителя и хроматографируют как описано в пункте 2.4.5.

Следует регулярно проверять R_f. Для этого на пластинку наносится стандартный раствор, содержащий метиловый эфир 3,6-дихлорпиколиновой кислоты, разгоняют в камере, подсушивают, опрыскивают 2,5%-ным аммиачным раствором нитрата серебра и выдерживают под ртутно-кварцевой лампой до появления пятен. Метиловый эфир 3,6-ДХПК обнаруживается в виде темно-бурых пятен.

2.5.4. Условия хроматографирования.

Условия хроматографирования приведены в 2.4.5.

2.6. Обработка результатов анализа.

Вычисление содержания исходного вещества производится по формуле

$$X = \frac{A}{H}, \text{ где:}$$

H - содержание 3,6-дихлорпиколиновой кислоты в образце, в мг/кг;

A - содержание 3,6-дихлорпиколиновой кислоты в мкг, определенное на хроматографе;

H - навеска анализируемого вещества в г или мл /для воды/

3. Требования безопасности.

При проведении анализа следует соблюдать обычные правила техники безопасности при работе в лаборатории. Особое внимание следует обращать на безопасность работы с диазометаном. Следует помнить, что диазометан является взрывоопасным и ядовитым газом, опасным при попадании на кожу и в глаза.

4. Разработчики.

Настоящая методика "Определение лонтрела в воде и почве" разработана с.н.с. Поповым В.Г. ВНИИХлесхоз,

"Определение лонтрела в растениях" - с.н.с. Юдиным Б.И. и Лобановым Г.Л., ТСХА г.Москва.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

I. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ:

	стр.
Агелона и ситрина	3
Актеллика и примипида	8
Алара	I3
Бензоилпропэтила и этилового эфира N-3,4- дихлорфенилаланина	I7
Беномила и БМК	22
Бентазона	30
Биоресметрина	35
Болстара	40
Бронокота	48
Бутилкаптакса	52
Бутокарбоксима	59
Гидрела	63
ГМК-Na	66
Даконила	70
Диазинона, эптама, гамма-изомера ГХЦГ, фенмедедифама, ленацила, фосфамида и пиразона	77
Дигидрела	89
Диквата	93
Зоокумарина	97
Карбофурана	I00
Крочетона	I04
Менида и 3-хлор-4-метиланилина	I08
Метазина и компонентов гербицидной смеси "карагард"	II3
Митака	II8
Офунака	I24
Пиктрана	I28
Ратиндана	I32
Раундана	I38
Ровраля	I43
Розалина	I48
Синтетических пиретроидов (амбуш, децис, рипкорд, сумицидин)	I54
Стомпа	I6I

стр.

Сумилекса 166
Томилона 173
Триморфамида 180
Фекама-трибуфона 186
Фталана 192
Препарата 242 и металлилхлорида (МХ) 200
Хостаквика 206
Эдила 210

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

Хлорорганические пестициды

Методические указания по определению остаточных количеств гексахлорана (линдана) в сушеном картофеле полярографическим методом 218

Фосфорорганические пестициды

Методические указания по определению дифоса (абата) в продуктах животного происхождения методом тонкослойной хроматографии 218

Методические указания по определению метафоса, фосфамида и хлорофоса в сушеных овощах и плодах (картофель, морковь, петрушка, яблоки, груши, слива) методами тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии 223

Временные методические указания по определению метилнитрофоса, фенитрооксона и п-нитрокрезола в лесной растительности и почве тонкослойной хроматографией 241

Методические указания по определению трихлорметафоса-3 и его метаболитов в биоматериале методом газо-жидкостной хроматографии 252

Азотосодержащие пестициды

стр.

Методические указания по хроматографическому определению буторакбокоима в почве, воде и растительном материале 260

Методические указания по определению ,ІМК-Na, гидрела, дигидрела методом спектрофотометрии в воде, растительном материале (томаты, блоки, свекла). . 267

Временные методические указания по определению лонтрела в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии 275

Временные методические указания по определению паарлана методом газо-жидкостной хроматографии в почве, табаке и в табачном дыме 285

Временные методические указания по определению розалина в растительных объектах, воде и почве хромато-спектрофотометрическим методом 296

Методические указания по определению трефлана в воде, почве, томатах и капусте методом УФ-спектрофотометрии с использованием тонкослойной хроматографии 305

Методические указания по фотометрическому определению эдила в воде, растительном масле, семенах подсолнечника, траве 311

Методические указания по определению остаточных количеств цинеба в сушеных овощах и плодах фотометрическим методом 317

Биопрепараты

Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата вирин-диприона на растительных объектах ИФ-методом 325

Временные методические указания по определению остаточных количеств биопрепарата вирин-КШ на растительных объектах иммуно-флюоресцентным методом. .331

gost.e-ecolog.ru