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

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

Москва — 1987 г.

gost.e-ecolog.ru

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

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

Москва- 1987 г.

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

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических нормативов.

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

Методические указания согласованы и одобрены Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

"31" июля 1984 г.

№ 3074-84

Временные методические указания по определению пентахлорфенолята натрия методом газожидкостной хроматографии в ветках, листьях, коре и плодах яблони

I. Краткая характеристика вещества.

Название по номенклатуре СЭВ,ИСО: пентахлорфенолят натрия.
Химическое название: пентахлорфенолят натрия.
Структурная формула:



Эмпирическая формула: C_6Cl_5ONa
Молекулярная масса 288,5
Синонимы – акватокс, дипентокс, пентафенат, ревацид.
Физико-химические свойства: белое кристаллическое вещество с характерным фенольным запахом, хорошо растворимо в воде, ацетоне, этиловом спирте. В растительной массе находится в виде пентахлорфенола.

2. Методика определения пентахлорфенолята натрия в ветках, листьях, коре и плодах яблони методом газожидкостной хроматографии.

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на экстракции пентахлорфенолята натрия из анализируемого объекта, переводе его в пентахлорфенол и газо-

хроматографическом определении его в виде метоксипентахлорбензола, получаемого в результате метилирования пробы диазометаном. Детектирование проводят с помощью детектора по захвату электронов. Количественное определение осуществляют по методу абсолютной калибровки с помощью калибровочного графика.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций 0,002 ÷ 0,08 мг/кг.

Предел обнаружения 0,00005 мкг.

Предел обнаружения в пробе 0,002 мг/кг

Среднее значение определения стандартных количеств пентахлорфенолята натрия 85,5 %.

Число параллельных определений n = 9

Стандартное отклонение 9,24 %.

Относительное стандартное отклонение 0,II

Доверительный интервал среднего при $P=0,95$ и $n=10$ составляет 85,5 ± 7,0 %.

2.I.3. Избирательность метода.

Определению не мешают производные фенола и компоненты фенолформальдегидной обмазки СНС-I /стирол, формальдегид и др./

2.2. Реактивы и материалы.

Пентахлорфенол с содержанием основного вещества не менее 98,5 %

Спирт этиловый, технический, ГОСТ I8300-72

Ацетон, чда, ГОСТ 2603 - 79

Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78

Натрий сернокислый безводный, хч, ГОСТ 4I66-76

Аммоний хлористый, чда, ГОСТ 3773-72

о-Фосфорная кислота, чда, ГОСТ 3553-58

Эфир диэтиловый, медицинский для наркоза

Нитрозометилмочевина /получение см. приложение I/

Диазометан /получение см. приложение 2/

Хроматон N-AW-ДМСS /фр.0,20-0,25 мм/ с 5 % полиэтиленгликоль-сукцината

Метиламин, 25 %-ный водный раствор, ТУ 6-09-2088-77

Мочевина, хч, ТУ 6691-77

Азот особой чистоты газообразный, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором

2.3. Приборы, аппаратура и посуда.

Хроматограф серии "Цвет" с детектором постоянной скорости рекомбинации или аналогичный прибор с детектором по захвату электронов.

Колонка стеклянная размером 180 х 0,3 см
Колбы мерные, цилиндры, мензурки, ГОСТ 1770-74
Колбы грушевидные для отгонки растворителя емкостью 100 мл
Стаканы химические емкостью 100 мл, ГОСТ 10394-72
Колбы Эрленмейера со шлифом емкостью 250 мл, ГОСТ 10394-72
Пипетки различной емкости, ГОСТ 20292-74
Пробирки градуированный со шлифом, ГОСТ 10515-75, емкостью 5мл
Воронка Бихнера.
Воронки конусообразные 56, ГОСТ 8613-75
Воронки делительные емкостью 300-500 мл,
Колбы для фильтрования под вакуумом, ГОСТ 6514-75
Насос вакуумный, ГОСТ 10396-75

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Приготовление стандартных, коагулирующего и калибровочных растворов и построение калибровочного графика.

Стандартный раствор пентахлорфенола № 1 концентрации 1 мг/мл готовят растворением навески, соответствующей 0,01... г чистого вещества, в 10 мл этилового спирта.

Стандартный раствор пентахлорфенола № 2 концентрации 0,05 мг/мл готовят разбавлением 0,5 мл стандартного раствора № 1 до 10 мл этиловым спиртом

Срок хранения растворов - недели.

Коагулирующий раствор готовят растворением 5 г хлористого аммония в 10 мл воды; к этому раствору приливают 10 мл о-фосфорной кислоты и доливают до 1 л водой.

При построении калибровочного графика для определения пентахлорфенола готовят 10 искусственных смесей: в пробирки с притертыми пробками помещают 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 мкл стандартного раствора № 2, метилируют все смеси диазометаном, выпаривают содержимое пробирок досуха и растворяют сухой остаток в каждой пробирке в 1 мл гексана.

Хроматографируют по 2 мкл полученных растворов. Измеряют высоты пиков, соответствующие полученному в результате метилирования диазометаном метоксипентахлорбензолу, и строят график зависимости высоты пика в мм от количества взятого для метилирования пентахлорфенола в нг.

2.4.2. Приготовление насадки для хроматографической колонки и ее кондиционирование.

Взвешивают на технических весах полиэтиленгликольсукцинат в количестве 5 % от веса хроматона, растворяют в ацетоне, вносят в раствор хроматон и тщательно перемешивают в течение 15-20 мин. Затем растворитель выпаривают на водяной бане, насадку подсушивают в сушильном шкафу при 100°С в течение двух часов. Насадку засыпают в колонку, уплотняют, устанавливают колонку в термостат хроматографа и стабилизируют в токе азота особой чистоты при температуре 220°С в течение 8-10 ч, не подключая к детектору.

2.5. Отбор пробы.

Отбор пробы проводится в соответствии с „Правилами отбора проб для анализа пестицидов".

2.6. Проведение определения.

20 г веток, листьев, коры или плодов яблони измельчают, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, заливают 60 мл коагулирующего раствора и 40 мл ацетона и встряхивают в течение часа. Твердую часть отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре 10-20 мл свежей смеси коагулирующего раствора с ацетоном /3:2/. Из объединенного фильтрата выпаривают ацетон в токе воздуха. Оставшуюся водную часть пробы выдерживают в холодильнике в течение 30 мин и фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку. Из водного раствора пентахлорфенол извлекают гексаном /трижды по 10 мл/. Гексановый экстракт сушат, пропуская через безводный сульфат натрия, а затем выпаривают досуха /ротационный испаритель, ток воздуха/. К сухому остатку приливают по каплям эфирный раствор диазометана до тех пор, пока не прекратится его обесцвечивание. Эфир выпаривают досуха в токе воздуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл гексана и аликвоту раствора хроматографируют.

Условия хроматографирования:

Колонка стеклянная размером 180 х 0,3 см

Насадка для колонки – хроматон N-AW-ДМСS /фр.0,20-0,25 мм/ с 5 % полиэтиленгликольсукцината

Газ-носитель – азот особой чистоты

Т (° С) термостата колонок 200°С, детектора 250°С, испарителя 230°С

Скорость /мл/мин/ газа-носителя через колонку 60, через продувочную камеру детектора 140

Скорость движения картограммы 220 мм/ч

Рабочая шкала электрометра 10 х10^{-12} а

Рабочая шкала потенциометра 1 мв

Время удерживания метоксипентахлорбензола 1,5 мин

Хроматографирование каждой пробы проводят трижды. Замеряют на хроматограммах высоту пика, соответствующего метоксипентахлорбензолу и по калибровочному графику находят количество пентахлорфенола.

2.7. Обработка результатов анализа.

Содержание пентахлорфенолята натрия /Х/ в мг/кг вычисляют по формуле:

$$X = \frac{K_s P}{B}$$, где;

К – коэффициент пересчета, равный 1,0825;

Р – содержание пентахлорфенола в пробе, найденное по калибровочному графику, мкг;

В – навеска исследуемой пробы, г.

3. Требования безопасности.

Соблюдать все требования безопасности при работе в химической лаборатории.

4. Методические указания подготовлены:

Пиленковой И.И.,

Фатьяновой А.Д.,

Мустаевой Л.Н.

Всесоюзный научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений (ВНИТИГ), г.Уфа.

Получение нитрозометилмочевины

Схема реакции: $CH_3NH_2 \cdot HCl + H_2NCONH_2 \rightarrow CH_3NHCONH_2 + NH_4Cl$

$CH_3NHCONH_2 + HNO_2 \rightarrow CH_3N(NO)CONH_2 + H_2O$

Во взвешенную литровую круглодонную колбу наливают 200г 24%-ного водного раствора метиламина (прим.1) и добавляют при охлаждении конц. соляную кислоту до кислой реакции на метилрот, на что требуется 155 мл кислоты,

Затем доливают столько воды, чтобы общая масса достиг 500г и прибавляют 300г мочевины, после чего раствор осторожно кипятят с обратным холодильником 2 ч 45 мин и энергично- 15 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, растворяют в нем 110г 95%-ного азотистокислого натрия и охлаждают до 0°С.

В трехлитровом стакане готовят смесь 600г льда и 100г конц. серной кислоты, охлаждая стакан льдом и солью. К этому раствору при перемешивании приливают холодный раствор метилмочевины и нитрита с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0°С.

Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде кристаллического пенистого осадка, который немедленно отфильтровывают через воронку Бюхнера, хорошо отжимают. Кристаллы размешивают до образования пасты с 50 мл холодной воды, отсасывают, отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе до постоянного веса.

Выход 105-115г, 66-72% от теоретического (прим.2)

Примечания: 1. Метиламин применяется либо в виде водного раствора, либо в виде гидрата.

2. Полученный таким образом препарат можно хранить в холодильнике длительное время.

При температуре выше 20°С его не следует хранить более 1 часа. При температуре 30°С он может неожиданно разложиться без взрыва, т. е. с выделением паров.

Приложение 2

Получение диазометана

Схема реакции:

$$CH_3N(NO)CONH_2 + KOH \rightarrow CH_2N_2 + KCNO + 2H_2O$$

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 3мл 50%-ного водного раствора едкого кали и 10 мл диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 5°С, после чего при взбалтывании прибавляют 1 г нитрозометилмочевины.

Колбу присоединяют к холодильнику, нижний конец которого снабжен алонжем с отводом, проходящим через резиновую пробку и погруженным в слой эфира на дне приемника. Приемник охлаждают смесью льда и соли.

Реакционную колбу погружают в водяную баню, нагретую до 50°С. Эфир в колбе доводят до кипения. Время от времени содержимое колбы перемешивают.

Отгонку прекращают, как только дистиллят станет бесцветным. Ни в коем случае не следует отгонять весь эфир!

Метилирование проб диазометаном проводят следующим образом: к сухому остатку приливают небольшими порциями раствор диазометана в диэтиловом эфире до прекращения обесцвечивания. Затем взбалтывают и выпаривают на воздухе досуха.

gost.e-ecolog.ru