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

М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть V

М о с к в а, 1971 г.

gost.e-ecolog.ru

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

Утверждено

Заместителем Главного санитарного
врача Союза ССР

Д.Н.Лоранским

1971 г.

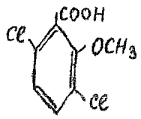
М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть У.

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

М о с к в а
1971 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2-МЕТОКСИ-3,6-ДИХЛОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ



Мол. вес 221,04

Технический продукт - препараты дианат, дикамб, медибен, банвел-Д - водный раствор соли с диметиламином, содержащей 41,5% 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты.

Химически чистая 2-метокси-3,6-дихлорбензойная кислота - кристаллическое вещество белого цвета, плохо растворимая в воде, хорошо - в диэтиловом эфире, хлороформе, различных спиртах. Температура плавления 114-116°. Малотоксична. $ЛД_{50}$ = 1000-1100 мг/кг.

Принцип метода x)

Основан на экстракции 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты из водных растворов, почвы, сухой и зеленой растительной массы органическими растворителями, метилировании извлеченной кислоты в метиловый эфир и анализа эфира газо-жидкостной хроматографией на хроматографах типа Цвет-1-64 или ЛХМ-7А с пламенно-ионизационным детектором. Количество

---

x) Разработан Киевским филиалом ГНИИ Хлорной промышленности (А.А.Рыжков, Ю.П.Гейд, Е.П.Бабин, А.С.Свириденко, Л.А.Чекавская)

метилового эфира 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты определяется с помощью внутреннего стандарта.

Чувствительность метода - 0,4 мг/кг в водных растворах, 0,8 мг/кг в почве и 1,5 мг/кг в растительной пробе.

Средняя полнота определения 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты из 1 литра воды 94,4% и ошибка определения 13,9%. Из 1 кг почвы и зеленой или сухой растительной массы средняя полнота определения 91,2% и 76,1% и средняя ошибка определения 16,5% и 23,1% соответственно.

Реактивы

Диэтиловый эфир (эфир серный) х.ч., 2,4-дихлорбензойная кислота, х.ч., гексан нормальный, х.ч.
Набивка для хроматографической колонки из нержавеющей стали, длиною 2 м, диаметром 4 мм:

готовят пропиткой твердого носителя ТНД-ТС-М (фракция 0,17-0,18 мм) 4%-м эфирным раствором ПІ4ФС-4 или СКФТ. Эфир испаряют на водяной бане и готовую набивку сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 80° до постоянного веса.

Эфирный раствор диазометана:
в пробирку (3 х 15), помещенную в стакан со льдом, наливают 20 мл диэтилового эфира, 6 мл водного раствора 40% едкого кали и при взбалтывании в течение 1-2 минут добавляют 2 г измельченной нитрозометилмочевины. По окончании реакции водный слой сливают, темножелтый эфирный раствор диазометана переносят в оранжевую склянку с притертой пробкой

и сушат гранулированным едким кали (без острых краев) в течение 2-х часов. Сохраняют на холоде.

Нитрозометилмочевина: в 0,5 литровую колбу наливают 100 г (105 мл) 25%-ного водного раствора метиламина, добавляют конц. соляную кислоту 92,8 г (78 мл) и 57, 2 мл дистиллированной воды и 150 г мочевины.

Раствор медленно кипятят на глицериновой бане при температуре 120^0 с обратным холодильником 2 ч. 45 мин. , затем повышают температуру бани до 127^0 и кипятят более энергично еще 15 мин. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, растворяют 55 г 95%-ного азотистокислого натрия и охлаждают до 0^0.

В 2-х литровом стакане (который охлаждают в бане со льдом и солью) готовят смесь 300 г льда и 50 г конц. серной кислоты х.ч. и к этому раствору при перемешивании мешалкой приливают через стеклянный сифон холодный раствор метилмочевины и нитрита, полученные ранее, с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0^0.

Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде пены. По окончанию 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 сохраняют на холоде в склянке с притертой пробкой.

Метиламин, 25%-ный водный раствор,

Моч вина, х.ч.,

Вода дистиллированная,

Натрий сернокислый, х.ч. безводный,

Серная кислота, х.ч.,

Калий едкий, х.ч. плавленный,

Калий едкий, х.ч. 40%-ный раствор,

Соляная кислота, х.ч.

Натрий азотистокислый, х.ч.

Приборы и посуда

Сосуды для экстракции,

Делительные воронки на 50, 100, 250 и 500 мл.,

Аппарат Сокслета,

Аппарат для отгонки растворителя,
состоит из нисходящего холодильника и круглодонной колбы емкостью 100-150 мл на шлифах,

Хроматографы типа Цвет I-64 или ЛХМ-7А.

Ход анализа

Экстракции:

I. Из водных растворов: к навеске водного раствора (100 мл) в делительной воронке добавляют I мл разбавленной (I:I) серной кислоты х.ч. и встряхивают 5 мин. Выделившуюся 2-метокси-3,6-дихлорбензойную кислоту экстрагируют 100 мл (5 раз по 20 мл) диэтилового эфира. Полученные экстракты сушат над безв. сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют диэтиловый эфир на водяной бане до объема 3-5 мл.

2. Из почвы: к навеске почвы 50 г добавляют 50 мл диэтилового эфира и I мл разбавленной (I:I) серной кис

лоты х.ч. и встряхивают 5 мин., экстракт фильтруют и повторяют извлечение еще четыре раза порциями эфира по 15 мл и соответствующим количеством серной кислоты. Собранные экстракты сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир до объема 2-5 мл.

3. Из овощей, фруктов, сена, фуража и других проб растительного происхождения: навеску пробы в 25 г измельчают (2 х 5 мм) и помещают в патрон из фильтровальной бумаги, который вкладывают в аппарат Соколета. В колбу аппарата Соколета наливают примерно 200-250 мл диэтилового эфира с 3 мл водного раствора (I:I) серной кислоты х.ч. Экстракцию проводят 2 часа.

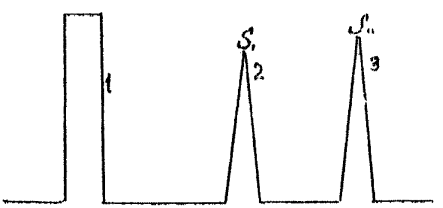
Полученный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир до объема 3-5 мл.

Метилирование. К концентратам экстрактов (из воды, почвы, растений) добавляют небольшими порциями эфирный раствор свежеприготовленного диазометана до появления желтого цвета, встряхивают 5 мин. и оставляют на 10 мин. Затем отгоняют эфир на водяной бане.

Газохроматографический анализ. К концентрату метилового эфира 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты вводят микрошприцем расчетное количество эфирного раствора метилового эфира 2,4-дихлорбензойной кислоты (внутренний стандарт) и полученную смесь анализируют на хроматографе при следующих режимах) в растворе н. [illegible]ксана):

	Цвет-I	ЛХМ-7А
I. Температура испарителя	245^0	245^0
2. Температура колонки	165^0	165^0
3. Входное сопротивление	10^9	"
4. Множитель шкалы	I0	"
5. Э М С	-	I : I
6. Выход ПИД	-	I : I
7. Расход газов		
а) носитель-азот	I,6 л/час	I,6 л/час
б) водород	0,9 л/час	0,9 л/час
в) воздух	6,0 л/час	6,0 л/час
8. Ввод пробы	I - 2 мкл.	I - 2 мкл

Количество 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты в анализируемой пробе вычисляют по хроматограмме



I. Растворитель н-гексан; 2. Метиловый эфир 2,4-дихлорбензойной кислоты; 3. Метиловый эфир 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты

и уравнению:

$$X = \frac{S_{п}}{S_{с}} \cdot C \cdot K \cdot f$$

где X – количество 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты в мг,

$S_{с}$ – площадь пика внутреннего стандарта,

$S_{п}$ – площадь пика метилового эфира 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты,

C – количество введенного внутреннего стандарта (метиловый эфир 2,4-дихлорбензойной кислоты) в мг,

f – постоянная перевода 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты в ее метиловый эфир,

K – поправочный эмпирический коэффициент

Значение К вычисляется по хроматограммам смеси одного и того же количества внутреннего стандарта и различных количеств анализируемого компонента по этой же формуле.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Методические указания по разработке газо-хроматографических методов анализа остаточных количеств пестицидов
составлено Пивоваровым Г.А. — I

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Определение хлорорганических ядохимикатов (алдрина, гексахлорана, гептахлора, ДДТ, ДДД, ДДЭ и др.) в воде, овощах, фруктах и биологических средах методом газовой хроматографии- авторы: Гиренко Д.Б., Клисенко М.А. — II

Определение ДДТ, ДДЭ, ДДД, линдана и ТХМ-3 в молоке и молочных продуктах методом газовой хроматографии
авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И., Моргунова А.П. — 18

Колориметрический метод определения ДДТ в молоке и молочных продуктах
авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И. — 23

Определение остаточных количеств гексахлорбутадиена в вине, соке и воде методом газо-жидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов
авторы: Пивоваров Г.А., Гар К.А., Алексеева Е.М., Тимофеева О.Н., Шварцман Г.А. — 27

Спектрофотометрическое определение гексахлорбутадиена (ГХБД) в воздухе
авторы: Гулько А.Г., Драновская Л.М. — 33

Определение в растительных маслах ДДТ, Гамма-ГХЦГ и др. хлорорганических пестицидов
авторы: Клисенко М.А., Юркова З.Ф., — 36

Определение ДДТ, ГХЦГ, альдрина и гексахлорбензола в хлопковых протах, обогащенных и необогащенных липидами
авторы: Белова А.Б., Новикова Л.В. — 38

Определение ДДТ, ГПХ и γ -ГХЦГ в почве, сахарной свекле и картофеле методом тонкослойной хроматографии
авторы: Косматый Е.С., Гриценко Н.Н., — 47

Колориметрический экспресс-метод определения ДДТ в корне- и клубнеплодах 49
автор: Стешковская Л.А.

Определение полихлорпинена в воде, почве, картофеле свекле, ее ботве, мясе в присутствии ДДТ и других хлорорганических пестицидов и полихлоркамфена в почве 58
авторы: Клисенко М.А., Верблюдова Н.И., Косматый Е.С., Гриценко Н.И.

Определение остатков ГХЦ в растениях методом тонкослойной хроматографии 68
авторы: Косматый Е.С., Полонская Ф.И., Тверская Б.М.

Определение кельтана в огурцах методом тонкослойной хроматографии 66
авторы: Фомичева Л.Г., Ефимова Л.И.

Определение эфирсульфоната в винограде, соке, воде вине методом ТСХ 71
авторы: Голубев Т.И., Владимирова Л.Г., Колобродова Ю.И.

Фосфорорганические соединения

Определение акрекса и каратана в растительных продуктах и воде 74
авторы: Клисенко М.А., Шигидина А.М.

Определение бутифоса в продуктах промышленной переработки хлопка-сырца ~~семенах~~ хлопчатника методом тонкослойной хроматографии 80
авторы: Талипов Ш.Т., Джинбаева Р.Х., Халимова У.Х., Шейнина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Полярографический метод определения метилнитрофоса в растительной пробе и почве 86
авторы: Патрашку Ф.И., Сороцкая Л.Б.

Бумажно-хроматографический качественный и колориметрический количественный методы определения метилнитрофоса в растительной пробе и почве 90
автор: Патрашку Ф.И.

Определение трихлорметафоса-3 в молоке и молочных продуктах с помощью тонкослойной хроматографии
авторы: Молочников В.В., Серебренникова В.А., Мочалов В.М. 96

Определение фосфамида, антио и карбофоса в воздухе методом газо-жидкостной хроматографии
авторы: Клисенко М.А., Гиренко Д.Б. 103

Определение сайфоса в воде, продуктах питания растительного происхождения, почве и биологическом материале
авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В. 107

Определение сайфоса в воздухе методом хроматографии в тонком слое
авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В. 114

Определение остаточных количеств фталофоса и фозалона в растительном материале, почве и воде
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р. 120

Качественный и количественный методы определения фозалона в яблоках, яблоневых листьях, почве и воде
автор: Вылегжанина Г.Ф. 128

Определение фталофоса в молоке и мясе методом тонкослойной хроматографии
авторы: Заболотный К.Ф., Метелица В.К., Непоклонов А.А. 133

Количественное колориметрическое определение хлорофоса в молоке
автор: Стемпковский Л.А. 137

Определение амидофоса в молоке и мясе
авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К. 143

Определение байтекса в молоке и мясе
авторы: Родэ А.П., Непоклонов А.А. 150

Биохимический агар-диффузный метод определения фосфорорганических инсектицидов в продуктах животного происхождения
авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К. 156

Производные карбаматов

Колориметрический метод определения купрацина-I, купрацина-II, Манеба, Марцина, ТМТД в воздухе, продуктах питания растительного происхождения и биологических средах
авторы: Клисенко М.А., Векштейн А.Ш., 162

Экспрессное определение тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) в зерне и зернопродуктах
автор: Николаев А.В. 164

Определение остаточных количеств дикрезила в биологических средах методом тонкослойной хроматографии
автор: Сивохин П.А. 167

Прочие соединения

Определение 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты методом газо-жидкостной хроматографии
авторы: Рыжков А.А., Гейд Ю.П., Бабин Е.П., Свириденко А.С., Чекавская Л.А. 172

Количественное определение дикамбы (дианата, банвела-Д) в растениях и в почве методом хроматографии в тонком слое
авторы: Березовский М.Я., Самосват Л.С., Никотин В.В. 179

Определение диурона, линурона, монурона, пропанида, солана, фалорана в воде, почве, овощах методом хроматографии в тонком слое
автор: Самосват Л.С. 184

Колориметрический метод определения когорана (пахтарона) в хлопковом масле
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошина Т.В. 188

Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде 193
авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П.

Определение мельпрекса в воздухе 199
авторы: Сорокина Л.В., Клисенко М.А.

Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое 203
автор: Дроздова О.А.

Определение феназона в свекле, почве и воде 207
авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А.

Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника 213
авторы: Талипов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф.

gost.e-ecolog.ru