ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРОПРОМЫШЛЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР

Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками

МОСКОВСКАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ К. А. ТИМИРЯЗЕВА

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АГРОХИМИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА В РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

(Часть 1)

МОСКВА АГРОПРОМИЗДАТ 1986

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРОПРОМЫШЛЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками
МОСКОВСКАЯ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ К. А. ТИМИРЯЗЕВА
ЦЕНТРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ АГРОХИМИЧЕСКОГО ОБСЛУЖИВАНИЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА В РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

(Часть 1)

МОСКВА АГРОПРОМИЗДАТ 1986

УДК 632.95.028(0.83.131)

Методические указания по определению микроколичеств регуляторов роста в растительной продукции и объектах окружающей среды *(под ред. кандидата сельскохозяйственных наук И. К. Блиновского и доктора биологических наук В. Ф. Ладонина)* включают разработки ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс и его филиала (г. Ереван), Московской сельскохозяйственной академии имени К. А. Тимирязева, ВНИИ химических средств защиты растений, Института физиологии растений АН СССР, Института физиологии растений АН УССР, Научно-исследовательского зонального института садоводства Нечерноземной полосы, Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Новосибирского института органической химии СО АН СССР, Узбекского НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний.

Методические указания одобрены лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Министерства здравоохранения СССР и утверждены заместителем Главного государственного санитарного врача СССР в качестве официальных.

Методические указания предназначены для специалистов контрольно-токсикологических лабораторий, санитарно-эпидемиологических станций, осуществляющих контроль за применением регуляторов роста растений, и научно-исследовательских лабораторий, занимающихся определением микроколичеств регуляторов роста при разработке технологий их применения.

Члены редколлегии: *Ю. А. Бунятян, М. А. Клисенко, М. И. Лунев, С. В. Лопатко.*

Методические указания по определению микроколичеств регуляторов роста в растительной продукции и объектах окружающей среды (часть 1)

Зав. редакцией А. Я. Рогачева
Редактор Р. А. Антипина
Технический редактор Е. Э. Пчурова
Корректор Н. Я. Туманова

Сдано в набор 24.05.85. Подписано к печати. 06.02.86. Т03074.
Формат 84×108 1/32. Бумага тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 4,2. Уч.-изд. л. 4,63. Усл. кр.-отт. 4,41.
Тираж 5000 экз. Заказ № 3322. Бесплатно.

Ордена Трудового Красного Знамени ВО «Агропромиздат» 107807, ГСП, Москва, Б-53, ул. Садовая-Спасская, 18.

170000, г. Калинин, Студенческий пер., 28.
Обл. типография.

© Государственный агропромышленный комитет СССР, 1986

Успехи, достигнутые в последние годы в области разработки теоретических основ и практического использования регуляторов роста и развития растений, определили их как самостоятельное и перспективное направление химизации земледелия.

В настоящее время применение синтетических регуляторов роста (химического, микробного или растительного происхождения) в целях повышения урожайности, устойчивости к неблагоприятным факторам внешней среды, качества и сохранности продукции становится важным звеном в технологиях возделывания многих сельскохозяйственных культур.

Разработанная в нашей стране целевая комплексная научно-техническая программа создания и широкого внедрения регуляторов роста растений, обеспечивающих повышение урожайности и качества сельскохозяйственных культур, нацеливает усилия химиков и биологов на поиск и создание препаратов, действующих на такие важнейшие процессы жизнедеятельности растений, как рост стебля (повышение устойчивости к полеганию, устранение перерастания рассады, ограничение крон многолетних растений и кустарников, увеличение биомассы и др.); плодоношение (ускорение у многолетних культур, повышение завязываемости и др.); устойчивость к стрессовым воздействиям (засухе, низким температурам, переувлажнению); рост корней (стимуляция при размножении черенками, рассадой, пересадке растений и др.); созревание (ускорение или замедление); накопление и распределение ассимилятов (повышение интенсивности фотосинтеза, усиление оттока ассимилятов к зерновкам, плодам); опадение плодов и листьев (облегчение механизированной уборки и дефолиация); покой (повышение лежкости при хранении или стимуляции прорастания); сексуализация (регулирование пола растений в сторону увеличения женских или мужских цветков); рост и дифференциация тканей (при размножении оздоровленного посадочного материала и в селекции).

При всем многообразии действия регуляторы роста и развития растений могут быть определены как вещества, которые влияют на жизненные процессы растений, не оказывая токсического действия, и не являются источником питания (в отличие от пестицидов и удобрений).

Большинство регуляторов роста в зависимости от культуры, времени и норм применения имеет многоцелевое назначение. Так, этиленпродуценты могут использоваться для торможения роста стебля (рожь, ячмень), стимулирования плодоношения (яблоня), ускорения созревания (вишня, томат), повышения лежкости (картофель, свекла), сдвига пола (огурец, плодовые культуры, хлопчатник), образования отделительного слоя (облегчение механизированной уборки и дефолиация).

Широкий спектр действия регуляторов роста предполагает постоянное расширение сферы их применения в растениеводстве. При этом увеличивается потенциальная опасность загрязнения ими сельскохозяйственной продукции и объектов окружающей среды. Постановлением Совета Министров СССР о дополнительных мерах по усилению контроля за применением в народном хозяйстве пестицидов и регуляторов роста растений в целях недопущения вредного воздействия их на здоровье населения предложено ужесточить требования к применению в народном хозяйстве пестицидов и регуляторов роста растений, усилить контроль за соблюдением установленных правил хранения, транспортировки и применения их, разработать и осуществить дополнительные мероприятия по предотвращению загрязнения окружающей природной среды пестицидами, регуляторами роста растений и основными токсичными продуктами их разложения исходя из необходимости охраны здоровья населения.

В настоящие указания включены методы определения микроколичеств регуляторов роста растений, уже разрешенных для применения в сельском хозяйстве (или проходящих государственные испытания).

Учитывая важность отбора представительной пробы анализируемой растительной продукции, в указания включено извлечение из «Унифицированных правил отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденных Министерством здравоохранения СССР 21.08. 1979 г. (приложение 1).

Публикация подобных материалов будет осуществляться периодически, по мере внедрения в сельскохозяйственное производство новых регуляторов роста, разработки методов контроля за их применением и появления более совершенных и унифицированных методов определения микроколичеств препаратов в сельскохозяйственной продукции, кормах и объектах внешней среды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА В РАСТИТЕЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ, ВОДЕ И ПОЧВЕ

Утверждаю:

заместитель Главного государственного санитарного врача СССР

А. И. ЗАИЧЕНКО

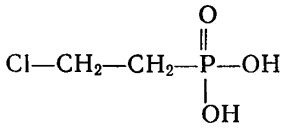
27.09. 1978 № 1918 — 78

Методические указания по определению этефона (кампозана М) и его производных (гидрела, дигидрела) в яблоках, огурцах, томатах, семенах хлопка и хлопковом масле методом газожидкостной хроматографии *

1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТОВ

2-хлорэтилфосфоновая кислота (этефон) — действующее начало препаратов кампозан М, этрел.

Структурная формула



Эмпирическая формула $C_2H_6O_3ClP$. Молекулярная масса — 144,5.

Химически чистый этефон — твердое кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 74—76°С. Гигроскопичен, быстро растворяется в гидрофильных растворителях, воде, спирте. В водных растворах при pH выше 3,5 разлагается.

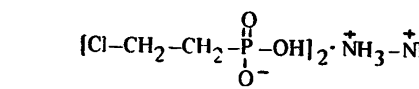
Кампозан М разрешен для опытно-производственного применения на посевах озимой ржи и льна с целью повышения их устойчивости к полеганию, испытывается

* Методические указания разработали *Ф. Р. Мельцер, К. Ф. Новикова, Т. В. Алдонина* (ВНИИХСЗР).

на плодовых и овощных культурах. Максимально допустимый уровень (МДУ) кампозана М в зерне хлебных злаков, томатах, огурцах — 0,5 мг/кг.

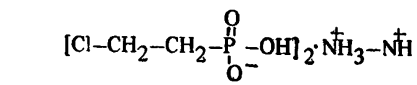
К производным этефона относятся гидрел и дигидрел. Гидрел рекомендован для ускорения созревания томатов и повышения урожайности огурцов в открытом и защищенном грунте. Дигидрел испытывается на зерновых культурах.

Структурная формула гидрела



Эмпирическая формула $C_4H_{16}O_6Cl_2P_2N_2$. Молекулярная масса — 321,05.

Структурная формула дигидрела



Эмпирическая формула $C_6H_{20}O_6Cl_2P_2N_2$.

Молекулярная масса — 349,13.

Хорошо растворяются в воде и спиртах. В ацетоне могут разлагаться с отщеплением гидразина. $ЛД_{50}$ гидрела для крыс 2176 мг/кг, МДУ в пищевых продуктах 0,15 мг/кг, ПДК в воде водоемов 0,25 мг/л. $ЛД_{50}$ дигидрела для крыс 3500 мг/кг, ПДК в воде водоемов 0,05 мг/л.

2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода. Основан метод на извлечении этефона из анализируемого объекта метанолом, а производных этефона смесью метанола с ацетоном (1 : 1), этерификации с помощью диазометана, очистке экстракта перераспределением метилового эфира хлорэтилфосфоновой кислоты из водной фазы в этилацетат с последующим газохроматографическим определением с термоионным детектором.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода. Предел обнаружения — 1 нг в 3 мкл хроматографируемой пробы.

Предел обнаружения — 0,15 мг/кг огурцов, томатов, яблок и 0,5 мг/кг семян хлопчатника и хлопкового масла.

Процент определения в огурцах, томатах, яблоках 72—93, в семенах хлопка и хлопковом масле 60—72.

Среднее значение определения стандартных количеств для овощей и фруктов 79,9%, семян хлопка и хлопкового масла 63,8%, стандартное отклонение $(\overline{s})$ соответственно равно $\pm 7{,}1$ и $\pm 4{,}9\%$, доверительный интервал среднего значения при P_{095} и $n=5$ $79{,}9 \pm 7{,}1$ и $63{,}8 \pm 4{,}9\%$.

2.2. Реактивы и растворы

Метанол ч. д. а., ГОСТ 6995—77.

Этанол х. ч., ТУ 6-09-1710—77.

Ацетон х. ч., ГОСТ 2603—79.

Гексан х. ч., ТУ 6-09-3375—78.

Этиловый эфир (для наркоза) «Фармакопея СССР».

Этилацетат х. ч., ГОСТ 22300—76.

Соляная кислота х. ч., ГОСТ 3118—77, конц., 10%-ный раствор в метаноле.

Калий едкое осч., ОСТ 6-01-301—74, чешуированный, 50%-ный водный раствор.

Метиламин ч., ТУ 6-09-2088—72.

Мочевина ч. д. а., ГОСТ 6691—77.

Натрий азотистокислый х. ч., ГОСТ 4197—74.

Натрий металлический ч. д. а., ТУ 6-09-356—70.

Кальций хлористый плавленый ч., ГОСТ 4460—77.

Натрий хлористый х. ч., ГОСТ 4233—77.

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

Нитрозометилмочевина.

Диазометан, свежеприготовленный.

Стандартные растворы этефона, гидрела и дигидрела в метаноле или ацетоне (с содержанием соответственно 10 и 100 мкг/мл).

Получение абсолютного этилового эфира. Этиловый эфир сушат над безводным хлористым кальцием в течение нескольких дней (12 г $CaCl_2$ на 100 мл эфира). Эфир фильтруют в колбу для перегонки растворителей, туда же помещают мелконарезанные кусочки металлического натрия и перегоняют эфир в приемник, снабженный алонжем и хлоркальциевой трубкой.

Получение нитрозометилмочевины. Во взвешенную колбу на 1 л наливают 200 г (1,5М) 24%-ного водного раствора метиламина и добавляют концентрированную соляную кислоту до кислой реакции по метилроту (око-

ло 150 мл). Затем добавляют до 500 г дистиллированную воду и 300 г 5М мочевины. Полученный раствор осторожно кипятят с обратным холодильником при умеренном нагреве в течение 3 ч. Усиливают нагрев и кипятят энергично еще 15 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры и растворяют в нем 110 г 1,5М азотистокислого натрия. Охлаждают раствор до 0°С в смеси льда и хлористого натрия.

В 3-литровом стакане готовят смесь из 600 г льда и 100 г концентрированной серной кислоты. К раствору при охлаждении стакана в смеси льда и хлористого натрия медленно приливают при помешивании механической мешалкой холодный раствор метилмочевины и азотистокислого натрия. Температура раствора не должна подниматься выше 0°С. Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде кристаллов, их отфильтровывают и отсасывают под вакуумом, затем размешивают с 50 мл холодной воды до образования пасты и снова отсасывают.

Сушат кристаллы в вакуумном эксикаторе до постоянной массы. Выход — 105—115 г, или 66—72%. Хранить нитрозометилмочевину необходимо в темной склянке в холодильнике, так как под действием света и тепла она может взорваться.

Вещество ядовито! Избегать попадания на кожу!

Получение диазометана. Диазометан (т. кип. 24°С) взрывоопасен и очень ядовит. Целесообразно получать его только в растворах. Растворы даже на холоде устойчивы только в течение нескольких дней. Лучше всего их использовать свежеприготовленными.

Сосуд с диазометаном закрывают корковой пробкой и хранят в холодильнике. В круглодонную колбу на 500 мл помещают 30 мл 50%-ного водного раствора едкого калия и 100 мл абсолютированного этилового эфира. Смесь охлаждают льдом до 5°С, затем при взбалтывании через химическую воронку небольшими порциями добавляют 10,3 г (0,1М) нитрозометилмочевины. Колбу присоединяют к «обратному» холодильнику, противоположный конец которого снабжен алонжем, проходящим через резиновую или корковую пробку с двумя отверстиями и погруженным в 40 мл абсолютированного серного эфира, находящегося в конической колбе вместимостью 200 мл (рис. 1).

Приемная колба погружена в охлаждающую смесь

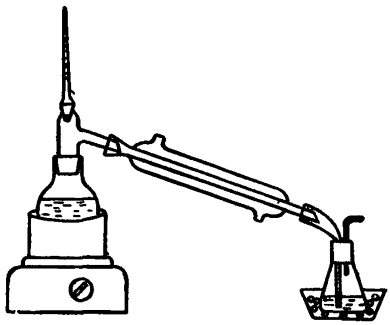


Рис. 1. Установка для получения диазометана *(пояснения в тексте)*.

льда и соли. Реакционную колбу погружают в водяную баню, нагретую до 40°С, и перегоняют образующийся диазометан, время от времени взбалтывая колбу. Отгонку диазометана прекращают, как только дистиллят в холодильнике становится бесцветным. Обычно это наступает после того, как отогнаны 2/3 эфира. Ни в коем случае нельзя отгонять весь эфир! Оставшиеся на дне колбы перекисные соединения взрывоопасны!

2.3. Приборы и посуда

Хроматограф Цвет-106 или аналогичный, снабженный термоионным детектором.

Стеклянные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3,5 мм.

Механический встряхиватель, ТУ 64-1-1081—73.

Делительные воронки на 100 мл, ГОСТ 8613—75.

Ротационный вакуумный испаритель, ТУ 25-11-917—74.

Установка для получения диазометана (рис. 1).

Колбы круглодонные на 500 мл со шлифом, ГОСТ 10394—72.

Колбы плоскодонные на 250 мл со шлифом, ГОСТ 10394—72.

Пробирки градуированные на 5 мл, ГОСТ 10515—75.

Колбы грушевидные на 25 мл, ГОСТ 10394—72.

Колбы конические на 100 мл, ГОСТ 10394—72.

Мерные цилиндры, ГОСТ 1770—74.

Пипетки на 2, 5 и 10 мл, ГОСТ 20292—74.

Мерные колбы на 100 мл, ГОСТ 1770—74.
Микрошприцы на 10 мкл, МШ-10.

2.4. Проведение определения

В яблоках. 10 г измельченных яблок помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 20 г безводного сернокислого натрия и 70 мл метанола для извлечения этефона или смеси метанола и ацетона (1 : 1) для извлечения гидрела или дигидрела. Смесь встряхивают в течение 30 мин на механическом встряхивателе. Экстракт фильтруют в круглодонную колбу и повторяют экстракцию растворителем в том же количестве в течение 30 мин. К объединенному экстракту добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты в метаноле и отгоняют растворитель на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 35°С до объема 5—10 мл. К остатку приливают эфирный раствор диазометана до появления постоянного желтого цвета. Обычно требуется 10—13 мл свежеприготовленного раствора метилирующего реагента. Колбу слабо закрывают корковой пробкой и оставляют в покое на 15—20 мин. Избыток диазометана отгоняют на ротационном испарителе без нагревания. Остаток (10 мл) переносят количественно метанолом в делительную воронку на 100 мл. Полученный объем вдвое разбавляют дистиллированной водой, прибавляют 5 г хлористого натрия и 20 мл гексана. Несколько секунд смесь энергично встряхивают. Дают слоям разделиться, нижний слой переносят в делительную воронку, а верхний гексановый слой отбрасывают.

Метиловый эфир хлорэтилфосфоновой кислоты экстрагируют из водной фазы этилацетатом порциями 20 мл и два раза по 10 мл. Этилацетатный экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 10—20 мин, фильтруют в грушевидную колбу на 50 мл и отгоняют растворитель на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 30—35°С до объема 1—1,5 мл. Остаток количественно переносят в градуированную пробирку и доводят объем до 5 мл этилацетатом. В хроматограф вводят 3 мкл полученного раствора. Если раствор до хроматографирования должен стоять более одного часа, необходимо держать его в холодильнике.

В огурцах, томатах. К 10 г измельченного образца добавляют 100 г безводного сернокислого натрия и 70 мл соответствующего экстрагента. Экстракцию про-

водят так же, как и для яблок. Экстракт сушат над 30 г безводного сульфата натрия, фильтруют в колбу прибора для отгонки растворителя, добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты в метаноле и отгоняют растворитель до объема 10 мл. Метилирование проводят по схеме, описанной выше. После удаления избытка диазометана остаток количественно метанолом переносят в делительную воронку, разбавляют вдвое водой, добавляют 5 г хлористого натрия и 20 мл гексана. Смесь энергично встряхивают, дают слоям разделиться, нижний водный слой переносят в другую делительную воронку, а гексановый слой отбрасывают. Эту операцию гексаном проводят еще дважды, порциями по 10 мл. Метиловый эфир хлорэтилфосфоновой кислоты экстрагируют из водной фазы этилацетатом порциями 20 мл и два раза по 10 мл. Далее все операции проводят, как указано выше для яблок.

В семенах хлопчатника. Навеску размолотых семян (10 г) помещают в круглодонную колбу на 500 мл и заливают 100 мл смеси метанола с ацетоном (1 : 1). Содержимое колбы встряхивают в течение 30 мин на механическом встряхивателе. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбу. Экстракцию проводят еще два раза тем же растворителем порциями по 100 мл. К объединенному экстракту добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты в метаноле и отгоняют растворитель с помощью ротационного вакуумного испарителя до объема 15—20 мл. Колбу с экстрактом помещают в испаритель холодильника на 5—6 ч, предварительно закрыв пробкой.

Охлажденный раствор фильтруют через бумажный фильтр, который содержит 5 г безводного сернокислого натрия. Стенки колбы обмывают охлажденным метанолом, который также пропускают через фильтр. В фильтрат добавляют 25 мл высушенного этилового эфира, содержимое колбы тщательно перемешивают. Через несколько минут к фильтрату снова добавляют 15 мл этилового эфира. Выпавший белый осадок отфильтровывают через бумажный фильтр. Фильтрат упаривают до объема 10 мл. К раствору приливают 2 мл абсолютного метилового спирта и 25 мл свежеприготовленного диазометана. Неплотно закрыв колбу корковой пробкой, оставляют раствор на 20—30 мин. Затем отгоняют избыток диазометана на ротационном вакуумном испарителе

без обогрева колбы. Остаток (10 мл) переносят количественно метанолом в делительную воронку и далее очистку проводят по схеме, описанной для яблок.

В хлопковом масле. Навеску масла (10 г) помещают в делительную воронку на 100 мл. Производные этефона из масла экстрагируют 30 мл этилового спирта три раза. Объединенный спиртовой экстракт помещают в круглодонную колбу на 200 мл и отгоняют растворитель до объема 15—20 мл с помощью ротационного вакуумного испарителя, предварительно добавив в него 0,5 мл 10%-ного раствора соляной кислоты в метаноле. Колбу с экстрактом помещают в испаритель холодильника на 5—6 ч и далее проводят все операции, описанные для семян хлопка.

Условия хроматографирования. Хроматограф Цвет-106 с термоионным детектором. Скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин. Рабочая шкала электрометра $10 \cdot 10^{-10}$А. Стеклянная колонка длиной 1 м и внутренним диаметром 3,5 мм, заполненная хромосорбом W (100—120 меш.), промытым кислотой и силанизированным ДМХС, с 5% SE-30.

Температура колонки 110°С, испарителя 140°С.

Скорость газа-носителя азота — 40, водорода — 18—20, воздуха — 180—200 мл/мин. Время удерживания эфира в этих условиях 2 мин 15 с.

В хроматограф вводят 3 мкл раствора.

Линейность детектирования сохраняется в пределах 1—20 нг.

Количественное определение проводят методом соотношения со стандартами по высоте пиков.

2.5. Обработка результатов анализа

Содержание действующего вещества в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$C = \frac{H_{рп} \cdot C_{ст} \cdot У}{H_{ст} \cdot У_а \cdot А},$$

где С — содержание 2-хлорэтилфосфоновой кислоты в пробе, мг/кг; $H_{рп}$ — высота пика анализируемой пробы, мм; $H_{ст}$ — высота пика стандарта, мм; $C_{ст}$ — содержание анализируемого вещества в стандарте, нг; У — объем конечного раствора, из которого отбирают пробу для хроматографирования (5 мл), мл; $У_а$ — объем аликвоты, которую вводят в хроматограф (3 мкл), мкл; А — навеска анализируемого образца (10 г), г.

Альтернативная колонка — стеклянная, длиной 120 см и внутренним диаметром 3 мм, заполнена хро-

матоном N—AW—HMDS (0,16—0,20 мм) с 10% полипропиленгликоль адипата.

Температура колонки 170°С, испарителя 200°С.

Скорость газа-носителя азота — 75, водорода — 18—20, воздуха — 200 мл/мин. Время удержания эфира в этих условиях 2 мин 45 с.

Приготовление стандартов для сравнения с рабочей пробой. В грушевидные колбы вносят различное количество стандартных растворов этефона (гидрела, дигидрела) из разведения 10 мкг/мл. Растворы доводят до 2 мл метанолом, приливают 5—6 мл эфирного раствора диазометана и, закрыв пробкой, оставляют на 15 мин в покое. Избыток диазометана отгоняют на роторном испарителе без нагрева, остаток переносят метанолом в делительную воронку, в 2 раза разбавляют водой, добавляют 5 г хлористого натрия и экстрагируют эфир хлорэтилфосфоновой кислоты этилацетатом порциями 20 мл и два раза по 10 мл. Объединенный экстракт сушат над безводным сернокислым натрием, фильтруют в грушевидную колбу на 50 мл и отгоняют растворитель на роторном испарителе при температуре бани 30—35°С до объема 1—1,5 мл. Остаток количественно переносят в градуированную пробирку и доводят объем раствора до 5 мл этилацетатом. В хроматограф вводят 3 мкл полученного раствора.

3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При работе с этиловым эфиром необходимо соблюдать правила безопасности. Перегонку эфира вести на водяной бане. В помещении не должен быть открытый огонь! Отгонять эфир полностью запрещается, так как в колбе остаются взрывоопасные перекисные соединения. Соблюдать меры безопасности при работе с нитрозометилмочевиной и диазометаном. Работу необходимо проводить под тягой в перчатках.

Приложение 1

Отбор проб растительного материала на корню
(из «Унифицированных правил отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденных заместителем Главного государственного санитарного врача А. И. Заиченко 21.08.1979 г. № 2051—79).

Максимальная величина поля или партии при отборе проб	Растительный материал	Способ отбора проб *	Величина средней пробы или исходного образца	Подготовка среднего образца	Величина среднего образца, кг
		Зерновые и зернобобовые (на корню)			
100 га	Злаковые	ОШ (0,5 кг в каждой точке)	3 кг	Зерно отделить, измельчить, тщательно перемешать и выделить средний образец	0,25—0,50
		Кормовые культуры (на корню)			
100 га	Кукуруза	СС (не менее 18 растений)	Початки с 18 растений	Зерно отделить, измельчить и отвесить средний образец	0,25—0,50
50 га	Кормовые бобы	ПД	1000 бобов	То же	0,5 —1,0

Продолжение

Максимальная величина поля или партии при отборе проб	Растительный материал	Способ отбора проб *	Величина средней пробы или исходного образца	Подготовка среднего образца	Величина среднего образца, кг
		Технические культуры			
50 га/30 т	Рапс, сурепица, горчица	СС (0,5 кг в каждой точке)	3 кг	Семена вышелушить, измельчить, перемешать и отвесить средний образец	0,25
50 га/30 т	Мак масличный	СС (0,5 кг в каждой точке)	3 кг	То же	0,25
50 га/30 т	Подсолнечник	СС (по 5 корзинок в каждой точке)	20—30 корзинок	»	0,25
20 га/30 т	Лен	СС	1 кг коробочек	»	0,25
20 га/30 т	Хмель	ПД (несколько шишек)	0,30 кг шишек	Шишки измельчить, перемешать и выделить средний образец	0,25
20 га	Табак	СС (по 4 листа в каждой точке)	Около 20 (1 кг) листьев	Листья измельчить, перемешать и взять средний образец	0,25
		Зеленые корма			
100 г/100 т	Мелкосеменные, мотыльковые, стручковые, зерновые, травы и другие растения, входящие в состав смесей	ПД (срезать целые растения — 10—15 — через равные промежутки)	5 кг	Общую пробу измельчить, перемешать и выделить средний образец	0,5—1,0
100 г/100 т	Кукуруза, подсолнечник, кормовая капуста	СС (срезать по 3 растения в каждой точке)	3 кг	Собранный материал измельчить, перемешать и выделить $^1/_4$ часть, которую снова измельчить, тщательно перемешать и выделить средний образец	0,5—1,0
		Корнеплоды и клубнеплоды			
50 га/100 т	Сахарная свекла	ПД (не менее 15 целых растений)	Не менее 15 растений (не менее 10 кг)	Отделить листья от корней. Листья считать отдельной пробой. Корни вымыть, обсушить, почетвертовать. Взять $^1/_4$ каждого корня, четвертинки измельчить, перемешать и отвесить средний образец. Листья измельчить, перемешать и выделить средний образец	0,5
50 га/100 т	Кормовая свекла, брюква	ПД (не менее 15 целых растений)	Не менее 15 корней (не менее 3 кг)	Корни вымыть, обсушить, почетвертовать. Взять $^1/_4$ каждого корня, четвертинки измельчить, перемешать и отвесить средний образец	0,5

Продолжение

Максимальная величина поля или партии при отборе проб	Растительный материал	Способ отбора проб *	Величина средней пробы или исходного образца	Подготовка среднего образца	Величина среднего образца, кг
50 га/100 т	Картофель	ПД (из 15 точек взять выборочно около 50 гнезд)	Не менее 3 кг	Клубни вымыть, обсушить, взять $^1/_2$ или $^1/_4$ каждого клубня измельчить и отвесить средний образец	0,5
		Овощные культуры			
2—5 га	Овощные корнеплоды (морковь, петрушка, сельдерей, столовая свекла, редис, редька и др.)	ПД, корни (овощей, используемых в ранний период развития (петрушка, столовая свекла) целые растения	Крупные 3 кг, мелкие — 1 кг, ранние — 0,25—0,5 кг	Отбросить несъедобные части растений, остатки материала вымыть, обсушить, крупные овощи разделить на 4 части и взять $^1/_4$. Пробу измельчить, перемешать и выделить средний образец	0,5—0,25
20 га	Капуста белая, красная, савойская	ПД (не менее 10 растений или не менее 4 кг)	4 кг	Взять $^1/_4$ каждого кочана. Перед измельчением четвертинок срезать и отбросить поверхность предыдущего среза, отбросить несъедобные листья, измельчить и выделить средний образец	0,5
5—10 га	Капуста цветная	ПД (не менее 10 растений или не менее 2 кг)	2 кг	Отбросить несъедобные части, остальное измельчить, перемешать и выделить средний образец	0,25
5 га	Капуста кольраби	ПД (не менее 10 растений или не менее 0,5 кг)	0,75 кг	То же	0,5
5 га	Капуста брюссельская	ПД (учитывая головки, растущие на разной высоте и разных частях растения, не менее 10 растений)	Не менее 1 кг	Измельчить, перемешать, выделить средний образец	0,25
5 га	Салат, шпинат, щавель	ПД (не менее 10 растений)	Салат — 0,5 кг, щавель — 0,25 кг	Отбросить несъедобные части, растения вымыть, очистить, измельчить и выделить средний образец	0,25
5 га	Укроп	ПД (только листья)	0,25 кг	Отбросить непригодные части, измельчить, перемешать и отвесить средний образец	0,25
5 га	Молодой укроп, укроп для засолки	ПД (целые растения)	0,5 кг	Измельчить целые растения, перемешать и отвесить средний образец	0,25
10 га	Лук, чеснок, лук-порей	ПД (в полной зрелости)	Лук, лук-порей — 1 кг чеснок — 0,5 кг	Отбросить несъедобные части, растения измельчить, перемешать и отвесить средний образец. Для лука и лука-порея с каждой штуки взять половину	0,25

Продолжение

Максимальная величина поля или партии при отборе проб	Растительный материал	Способ отбора проб *	Величина средней пробы или исходного образца	Подготовка среднего образца	Величина среднего образца, кг
5 га	Лук-резанец, лук-батун, лук-порей в ранней стадии развития	ПД (целые растения)	Лук, лук-порей — 0,5—1 кг; лук-резанец, лук-батун — 0,25 кг	То же	0,25
5 га	Фасоль, горох, бобы	То же	0,5—1 кг бобов	Семена выделить, измельчить и выделить средний образец	0,5
50 га	Фасоль «зеленый боб»	»	0,5 кг	Целые бобы измельчить, перемешать и выделить средний образец	0,5
20 га/30 т	Помидоры, перец	ПД (целые растения)	Мелкие овощи 0,5—2 кг, крупные — 2 кг	Овощи вымыть, измельчить и выделить средний образец	0,5
20 га/500 т	Огурец и бахчевые	То же	10 овощей, масса пробы крупных бахчевых — 0,5—3 кг	Овощи вымыть, измельчить и выделить средний образец, из крупных бахчевых взять вырезки	0,5
5 га	Спаржа	»	0,5 кг	Растения вымыть, измельчить и выделить средний образец	0,25—0,5
5 га	Ревень	ПД (выборочно листья)	2 кг (без листовых пластинок)	После удаления листовых пластинок растения вымыть, высушить и выделить средний образец	0,5
			Грибы		
—	Шампиньоны и другие грибы	К (руководствоваться правилами сбора грибов)	Не менее 0,5 кг	Грибы измельчить, перемешать и отвесить средний образец	0,5
			Плодово-ягодные, орехоплодные, виноград		
200 га/500 т	Семечковые	До 30 деревьев — выборочно, свыше 30 ПД в зависимости от площади, с 20—30 деревьев (плоды следует снимать с разных сторон дерева, с разной высоты и глубины кроны)	До 30 деревьев — 5 кг, до 1 га — 7 кг, 1—10 га — 10 кг, 10—30 га — 12 кг, свыше 30 га — 15 кг	Плоды почетвертовать, от каждого плода взять ¼, четвертинки измельчить, перемешать и отвесить средний образец	
До 200 га/200 т	Косточковые персик, абрикос, слива	До 30 деревьев — выборочно, свыше 30 деревьев — ПД с 15—20 деревьев	До 30 деревьев — 4 кг; до 1 га — 6 кг, свыше — 1 га 8 кг	Плоды поделить пополам, от каждого взять половину без косточки, измельчить, перемешать и выделить средний образец	0,5
До 200 га/100 т	Косточковые вишня, черешня, слива	То же	До 30 деревьев — 1,5 кг; до 1 га — 2 кг, свыше 1 га — 2,5 кг	Косточки удалить, плоды измельчить, перемешать и отвесить средний образец	0,5
	Орехи (грецкие, лещина)	»	До 30 растений — 1 кг, свыше 30 — 1,5 кг	Из орехов вынуть ядра, измельчить их, перемешать и отвесить средний образец	0,25—0,5

Продолжение

Максимальная величина поля или партии при отборе проб	Растительный материал	Способ отбора проб *	Величина средней пробы или исходного образца	Подготовка среднего образца	Величина среднего образца, кг
10 га	Смородина, крыжовник	До 30 кустов пробу взять с каждого куста с разной его стороны и глубины, свыше 30 кустов — метод СС с 25—35 кустов	До 30 кустов не менее 1 кг (с крупными плодами — не менее 1,5 кг), свыше 30 кустов — не менее 1,5 кг	Из тщательно перемешанного исходного образца взять половину, измельчить ее, перемешать и отвесить средний образец	0,5
До 200 га	Виноград	СС, боковые части кистей	1,5 кг	Взять отдельные от основания боковые части кистей, тщательно перемешать исходный образец и взять половину, измельчить ее, перемешать и отвесить средний образец	0,5
До 1 га	Земляника, малина	ПД	До 500 м² — 1,5 кг, 500 м² — 0,25 га — 2,5 кг, свыше 0,25 га — 2,5 кг	Тщательно перемешать исходный образец, взять половину, измельчить ее, перемешать и отвесить средний образец	0,5

* В приложении приняты следующие условные обозначения способа отбора проб: ПД — по диагонали; СС — по смежным сторонам поля; К — метод конверта; ОШ — отбор штук.

Приложение 2

Максимально допустимые уровни (МДУ) регуляторов роста в пищевых продуктах, предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде водоемов и в воздухе рабочей зоны, утвержденные Министерством здравоохранения СССР

Регулятор роста	МДУ, мг/кг	ПДК в воде водоемов, мг/л	ПДК в воздухе рабочей зоны и ОБУВ, мг/м³
Гидрел	Томаты, огурцы, картофель, яблоки, черешня, мандарины, хлопковое масло — 0,15	0,25	1,0
Дигидрел	—	0,05	0,8
ДЯК	Яблоки — 3,0	0,05	1,7
Кампозан М	Томаты, огурцы, зерно хлебных злаков — 0,5	3,0	—
Кротонолактон-сырец	Зерно (пшеница, кукуруза) — 0,2	—	—
МГ-натрия	Картофель, свекла, лук, чеснок, морковь, томаты, арбузы (в кожуре), табак — 8,0	—	—
Хлорхолинхлорид	Томаты, яблоки, груши, виноград — 0,05, зерно хлебных злаков — 0,1	0,2	0,03
Фоспинол	Картофель — 0,2	—	3,0

СОДЕРЖАНИЕ

Определение микроколичеств регуляторов роста в растительной продукции, воде и почве 5

Методические указания по определению кампозана М (этефона) и его производных (гидрела, дигидрела) в яблоках, огурцах, томатах, семенах хлопка и хлопковом масле методом газожидкостной хроматографии 5

Методические указания по определению хлорхолинхлорида в растительной продукции, воде и почве методом тонкослойной ионообменной хроматографии 14

Временные методические указания по определению пикса и морфонола в воде, почве и растительных образцах методом тонкослойной ионообменной хроматографии 27

Методические указания по определению ДЯКа, ГМК-Na, гидрела и дигидрела в воде и растительном материале унифицированным спектрофотометрическим методом . . . 30

Временные методические указания по определению гибберсиба в воде и почве методом тонкослойной хроматографии . 37

Временные методические указания по определению дикурина в воде методом тонкослойной хроматографии 42

Временные методические указания по определению гаметана в зерне методом газожидкостной хроматографии . . . 48

Определение микроколичеств регуляторов роста растений в воздухе рабочей зоны 53

Методические указания по фотометрическому определению ДЯКа в воздухе рабочей зоны 53

Временные методические указания по фотометрическому определению ГМК-Na в воздухе рабочей зоны 57

Методические указания по спектрофотометрическому измерению концентраций дигидрела в воздухе рабочей зоны . 61

Методические указания по фотометрическому измерению концентраций гидрела в воздухе рабочей зоны 66

Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций розалина в воздухе рабочей зоны 69

Приложение 1. Отбор проб растительного материала на корню 73

Приложение 2. Максимально допустимые уровни (МДУ) регуляторов роста в пищевых продуктах, предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде водоемов и в воздухе рабочей зоны, утвержденные Министерством здравоохранения СССР 81

gost.e-ecolog.ru