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 XV-я

Москва — 1984 г.

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

_____ А.И.ЗАИЧЕНКО

"12" мая 1983 г.

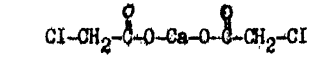
№ 2804-83

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по газохроматографическому определению Альфа-3 в почве, воде и растительном материале

I. Краткая характеристика препарата

Альфа-3 новый отечественный дефолиант, предназначенный для посевов хлопчатника. Действующее начало препарата ди-α,α'-хлоруксусокислый кальций.



$$Cl-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-Ca-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-Cl$$

В чистом виде Альфа-3 белый кристаллический порошок, Т.пл. 195-197°С. Хорошо растворим в воде, в метиловом спирте, плохо в этиловом спирте, практически не растворим в других органических растворителях. Препарат малотоксичен, $ЛД_{50}$ для мышей 6700 мг/кг.

2. Методика определения Альфа-3

2.1. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на определении дихлоруксуснокислого кальция в виде метилового эфира хлоруксусной кислоты с помощью газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов. Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Предел обнаружения: в пробе - 20 мкг

в воде - 0,06 мг/л

в почве - 0,2 мг/кг

в растительном материале - 0,4 мг/кг

Среднее значение определения: в воде - 81%

в почве - 70%

в растительном материале - 68%

Стандартное отклонение: в воде - 5,4%

в почве - 8,92%

в растительном материале - II,2%

Доверительный интервал среднего при P=0,95, n=5:

в воде ± 6,79%

в почве ± II,2%

в растительном материале ± I3,44%

2.I.3. Избирательность метода

Определению не мешают ДДТ, ГХЦГ, рогор, фозалон, бутифос.

2.2. Реактивы и материалы

Безводный сульфат натрия, х.ч., ГОСТ 4I66-76

Натрий кислый углекислый, ч., ГОСТ 4201-79

Н-гексан, ч., ТУ 6-09-3375-78

Диэтиловый эфир (для наркоза) Фармакопея СССР

Метиловый спирт, х.ч., ГОСТ 6995-77, абсолютный

Хлористый натрий, х.ч., ГОСТ 4233-77

Соляная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-77, водный раствор (1:1)

Диметилсульфат, х.ч., 5% (% объемные) раствор в абсолютном метиловом спирте

Хроматон N -AW - ДМСS (0,12-0,16) с 5% метил силикона SE-30.

Газообразный азот в баллоне с редуктором

Стандартный раствор Альфа-3 в метаноле, содержащий 100 мкг/мл препарата. Готовят растворением 10 мг препарата в 100 мл метилового спирта. Стабилен при хранении в холодильнике в течение 1 месяца.

2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф с детектором по захвату электронов типа "Газохром", "Цвет"

Аппарат для встряхивания, ТУ 64-1-2451-78

Микрошприц МШ-10

Вакуум-ротационный испаритель ИР-1М, ТУ 25-11-310-69

Воронки Бюхнера, диаметр 15 см, ГОСТ 9147-69

Колба Бунзена на 500 мл, ТУ 25-11-135-69

Грушевидные колбы на 100 мл, ГОСТ 10394-72

Холодильник Либиха

Водоструйный насос, ГОСТ 10396-75

Посуда лабораторная, согласно ГОСТ 1770-74

2.4. Отбор проб

Отбор проб проводится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов

цитания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов".

2,5. Подготовка проб к анализу

Воду фильтруют от механических примесей и отбирают среднюю пробу, 250–500 мл

Средняя проба почвы растирается в ступке и просеивается через сито 0,5–I мм. Из просеянной пробы берется для анализа навеска I00 г.

Листья, стебли хлопчатника тщательно измельчают и отбирают для анализа 50 г.

2.6. Проведение определения

2.6.I. Вода. Пробу воды помещают в делительную воронку, прибавляют хлористый натрий из расчета 34 г на I00 мл, подкисляют соляной кислотой (I:I) до pH–I и экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира (75, 50, 50 мл) в течение 3–5 минут. Объединенный эфирный экстракт сушат безводным сернокислым натрием и удаляют растворитель в грушевидной колбе на I00 мл на ротационном испарителе, последние порции с помощью резиновой груши. Сухой остаток в колбе метилируют диметилсульфатом.

2.6.2. Почва. I00 г почвы заливают I50 мл дистиллированной воды и экстрагируют в течение 30 мин на аппарате для встряхивания. Воду отфильтровывают под вакуумом на воронке Бюхнера. Фильтр с почвой возвращают в исходную колбу и повторяют экстракцию.

Объединенные экстракты насыщают хлористым натрием (из расчета 34 г на I00 мл), подкисляют соляной кислотой (I:I) до pH=I и далее поступают так, как это описано при определении в воде.

2.6.3. Растительный материал. Измельченную пробу экстрагируют дважды порциями по 100 мл дистиллированной водой на аппарате для встряхивания. Продолжительность каждой операции 15 мин. Экстракты фильтруют на воронке Бюхнера под вакуумом. Остаток на фильтре промывают 20 мл воды. Объединенные экстракты насыщают хлористым натрием из расчета 34 г на 100 мл, подкисляют соляной кислотой (1:1) до pH=1, переносят в делительную воронку и экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира (75, 50, 50 мл) в течение 3-5 минут. К объединенному эфирному экстракту прибавляют 50 мл 3% водного раствора бикарбоната натрия и экстрагируют в течение 3-5 минут в делительной воронке. После расслоения фаз собирают нижний водный слой. Экстракцию повторяют еще дважды. Объединенный экстракт промывают 30 мл диэтилового эфира, отбрасывая этот эфир. Бикарбонатный раствор подкисляют соляной кислотой (1:1) до pH=1, насыщают хлористым натрием (из расчета 34г на 100 мл) и экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира (75, 50, 50 мл). Объединенный эфирный экстракт сушат безводным сульфатом натрия, удаляют растворитель на роторном испарителе в грушевидной колбе на 100 мл; последние порции растворителя удаляют током сухого воздуха.

Сухой остаток в колбе метилируют диметилсульфатом.

2.6.4. Метилирование диметилсульфатом.

К сухому остатку в колбу приливают 3 мл 5% раствора диметилсульфата в абсолютном метиловом спирте, тщательно споласкивают стенки колбы, прибавляют 1 г безводного сернокислого натрия, присоединяют к колбе обратный холодильник и помещают на водяную баню с температурой 55°С на 10 мин. После окончания реакции ме-

тилирования содержимое колбы охлаждают водопроводной водой, прибавляют 3 мл насыщенного водного раствора хлористого натрия, I мл гексана, несколько раз энергично встряхивают и после расслоения фаз аликвоту (4 мкл) вводят в хроматограф

2.5.5. Условия хроматографирования

Хроматограф с детектором электронного захвата

Колонка стеклянная длиной I,5–2 мм и внутренним диаметром 3±0,5 мм, заполненная хроматоном N-AW -ДМСS с 5% SE-30 (I0–I5 г).

Расход газа-носителя через колонку – 3 л/час

Температура термостата: колонок – 80°С;

детектора – I50°С

испарителя – I50°С

Скорость диаграмной ленты потенциометра – 360 мм/час

Шкала электрометра – $0,25 \cdot I0^{-I0}$а

Объем раствора, вводимый в испаритель – 4 мкл

Время удерживания – 2 мин 30 сек

Хроматографирование одной пробы проводят дважды. На хроматограммах измеряют высоты пиков, соответствующие метиловому эфиру хлоруксусной кислоты, вычисляют среднее значение из двух параллельных определений и по калибровочному графику находят содержание Альфа-3 в пробе.

Для построения калибровочного графика к пробам прибавляют 25, 50, 75 и I00 мкг Альфа-3 (в виде раствора в метиловом спирте) и далее поступают так, как это описано в п.п. 2.5.I., 2.5.2. 2.5.3. соответственно.

Измеряют на хроматограммах высоты пиков метилового эфира

хлоруксусной кислоты, вычисляют среднее значение из трех параллельных определений и строят график зависимости высот хроматографических пиков от содержания дихлоруксуснокислого кальция.

2.6. Обработка результатов анализа.

Содержание Альфа-3 в мг/кг, мг/л вычисляют по формуле

$$X = \frac{A}{P} \cdot K$$, где:

X - содержание дихлоруксуснокислого кальция в мг/л, мг/кг;

A - количество дихлоруксуснокислого кальция, найденное по калибровочному графику, мкг;

P - количество анализируемой пробы (г-для почвы и растительного материала, мл- для воды);

K - коэффициент, учитывающий разведение.

3. Требование безопасности

Диметилсульфат - сильный яд! Поэтому с этим реактивом необходимо работать под тягой и промывать использованную для метилирования посуду раствором аммиака в метиловом спирте.

4. Разработчики

Методические указания разработаны в Узбекском НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний Тарасовым В.В., Ахуновой Н.Ш., Умаровой М.М. и Ташкентским институтом инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства - Рахман-Заде Я.З.

gost.e-ecolog.ru