СПРАВОЧНИК

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

В ДВУХ ТОМАХ

Том I

МОСКВА, ВО «КОЛОС»,
1992

gost.e-ecolog.ru

Утверждено 08.06.87 № 4384–87

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ 2,4-ДМ И БУТИЛОВОГО ЭФИРА 2,4-ДМ В ВОДЕ И ПОЧВЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ *

Краткая характеристика препаратов. Бутиловый эфир 2,4-дихлорфенокси-γ-масляной кислоты. Брутто формула $C_{14}H_{18}O_3Cl_2$. Молекулярная масса 305,2. Общепринятое название – бутоксон-эфир. Бутиловый эфир 2,4-ДМ – светлая жидкость, т. кип. 172–174 °С при 399,97 Па. Растворим в органических растворителях, нерастворим в воде. Применяется в качестве гербицида.

Брутто формула 2,4-дихлорфеноксимасляной кислоты $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$. Молекулярная масса 284,56. Общепринятое название – 2,4-ДМ. В воде ПДК 0,01 мг/л. Белое кристаллическое вещество, т. пл. 117–119 °С. Хорошо растворимо в органических растворителях, плохо растворимо в воде (53 мг/л воды). Соли этой кислоты с аминами хорошо растворимы в воде.

Принцип метода. Метод основан на извлечении 2,4-ДМ и бутилового эфира 2,4-ДМ из подкисленной воды диэтиловым эфиром, из почвы – смесью бензол–этанол (1:1), очистке экстрактов, метилировании 2,4-ДМ диазометаном с последующим анализом на приборе с ДЭЗ.

Метрологическая характеристика метода. Основные метрологические данные приведены в таблице 82.

Избирательность метода. Определению не мешают пестициды ряда феноксиалканкарбоновых кислот и их производных.

Реактивы, материалы, растворы. 2,4-ДМ с содержанием основного вещества 98,5%. Бутиловый эфир 2,4-ДМ с содержанием основного вещества 98,5%. Эфир диэтиловый (медицинский) для наркоза. Этиловый спирт технический. Бензол. Гидроксид калия. Хлороводородная кислота х.ч. Серная кислота. Безводный сульфат натрия. Насадка для хроматографической колонки – 5% силикона SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS

* Разработаны И.И. Пилюковой, Р.Г. Юрковой (ВНИТИГ).

82. Метрологическая характеристика метода

Показатель	2,4-ДМ		Бутиловый эфир 2,4-ДМ	
	Вода	Почва	Вода	Почва
Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	0,001–0,100	0,025–2,50	0,001–0,100	0,025–2,50
Предел обнаружения в анализируемом объеме пробы, мкг	0,001	0,001	0,001	0,001
Предел определения, мг/кг или мг/л	0,001	0,025	0,001	0,025
Среднее значение определения стандартных количеств, %	88,0	83,0	91,0	82,1
Число параллельных определений (n)	6	6	6	6
Стандартное отклонение, %	±3,8	±2,6	±5,9	±3,1
Доверительный интервал среднего ($p = 0,95$), %	88,0 ± 3,9	83,0 ± 2,7	91,0 ± 6,1	82,1 ± 3,2

(0,20–0,25 мм). Силикагель КСК с размером частиц 0,30–0,50 мм. Метиламин ч., 24%-ный водный раствор. Мочевина. Нитрозометилмочевина. Диазометан. Бумага индикаторная универсальная. Нитрит натрия х.ч.

Приборы и посуда. Хроматограф с ДЭЗ. Колонка хроматографическая стеклянная размером 150 × 0,3 см. Испаритель ротационный. Колбы: грушевидные для отгонки растворителя; конические со шлифом; круглодонные на 100 мл; 1 л. Различные пипетки. Стакан на 3 л. Воронка делительная на 1000 мл. Воронка Бюхнера. Пробирки градуированные со шлифом. Микрошприц на 10 мкл. Вакуумный эксикатор. Колонка адсорбционная стеклянная размером 100 × 10 мм. Аппарат для встряхивания. Прибор для получения диазометана (рис. 6).

Подготовка к определению. Приготовление стандартных растворов: стандартный раствор № 1 2,4-ДМ и бутилового эфира 2,4-ДМ концентрацией 1 мг/мл готовят, растворив навески по 0,0100 г в 10 мл этилового спирта; № 2 бутилового эфира 2,4-ДМ концентрацией 0,001 мг/мл готовят, разбавляя 10 мкл стандартного раствора № 1 в 10 мл этилового спирта; № 3 метилового эфира 2,4-ДМ концентрацией 0,001 мг/мл (по 2,4-ДМ) готовят метилированием 20 мкл стандартного раствора 2,4-ДМ эфирным раствором диазометана (0,5–1 мл), испарением эфира на воздухе и растворением в 10 мл этилового спирта. Растворы устойчивы в течение 10 дней.

Получение нитрозометилмочевины. Получение нитрозометилмочевины происходит по реакциям:

$$CH_3NH_2 \cdot HCl + H_2NCONH_2 \longrightarrow CH_3NHCONH_2 + NH_4Cl;$$
$$CH_3NHCONH_2 + HNO_2 \longrightarrow CH_3N(NO) - CONH_2 + H_2O.$$

Во взвешенную круглодонную колбу на 1 л наливают 200 г 2%-ного водного раствора метиламина (Примечание) и добавляют при охлаждении концентрированную хлороводородную кислоту до кислой реакции на метилрот, на что требуется около 155 мл кислоты. Затем доливают столько воды, чтобы общая масса достигла 500 г, и прибавляют 500 г 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 110 г 95%-ного нитрита натрия и охлаждают до 0 °С.

В стакане на 3 л готовят 600 г льда и 100 г концентрированной серной кислоты, охлаждая стакан льдом и солью. К этому раствору при перемешивании приливают холодный раствор нитрозометилмочевины и нитрита натрия 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, сушат в вакуумном эксикаторе до постоянной массы.

Выход 105–115 г, 66–72% от теоретического.

Примечание. Метиламин применяют либо в виде водного раствора, либо в виде хлоргидрата. Полученный таким образом препарат можно хранить в холодильнике длительное время. При температуре выше 20 °С его не следует хранить более 1 ч. При температуре 30 °С

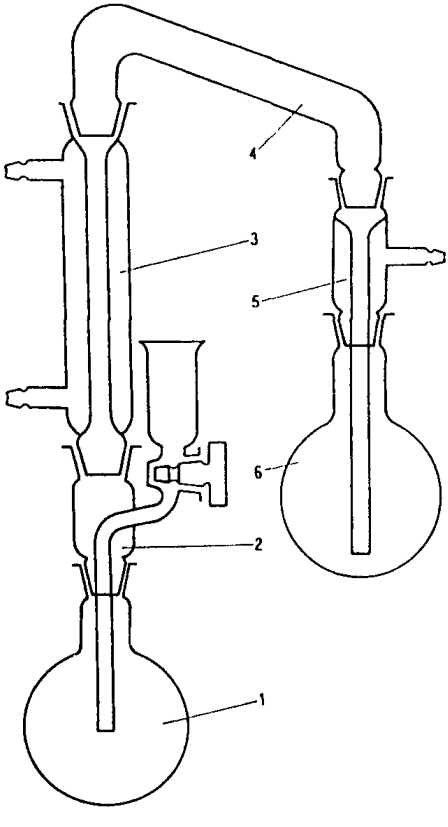

Рис. 6. Прибор для получения диазометана:

1 – реакционный сосуд; *2* – переходник с капельницей; *3* – холодильник; *4* – переходник; *5* – насадка с отводом; *6* – приемная колба.

он может неожиданно разложиться без взрыва, но с выделением паров.

Получение диазометана. Диазометан получают в результате реакции

$$CH_3N(NO) - CO - NH_2 + KOH \longrightarrow CH_2N_2 + KCNO + 2H_2O.$$

В круглодонную колбу на 100 мл помещают 3 мл 50%-ного водного раствора едкого кали и 10 мл диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 5 °С, затем при взбалтывании прибавляют 1 г нитрозометилмочевины. Колбу присоединяют к холодильнику, нижний конец которого снабжен аллонжем 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, нагревают до 50 °С. Эфир в колбе доводят до кипения. Содержимое колбы время от времени перемешивают. Отгонку прекращают, как только дистиллят станет бесцветным.

Ни в коем случае не следует отгонять весь эфир!

Метилирование проб. К сухому остатку приливают небольшое количество раствора диазометана в диэтиловом эфире до прекращения обесцвечивания. Затем взбалтывают и выпаривают на воздухе досуха.

Кондиционирование хроматографической колонки. Насадку засыпают в колонку, уплотняют, устанавливают колонку в термостат хроматографа и стабилизируют в токе азота особой чистоты при температуре 220 °С в течение 40 ч, не подключая к детектору, и при температуре 200 °С – 6 ч.

Подготовка адсорбционной колонки. В колонку засыпают силикагель КСК (высота слоя 5 см), промывают 5 мл ацетона и 10 мл гексана.

Хранение проб. Ввиду возможного гидролиза бутилового эфира 2,4-ДМ пробы хранению не подлежат.

Ход анализа. Экстракция. Пробу *воды* 250–500 мл помещают в делительную воронку, подкисляют хлороводородной кислотой до pH 2–3 (по индикаторной бумаге) и экстрагируют диэтиловым эфиром трижды порциями по 50 мл. Объединенный экстракт пропускают через слой безводного сульфата натрия, помещенный на фильтровальную бумагу в конусообразную воронку. Фильтрат собирают в грушевидной колбе. Растворитель испаряют досуха (ротационный испаритель, ток воздуха). К сухому остатку приливают по каплям эфирный раствор диазометана до прекращения обесцвечивания желтой окраски. Растворитель испаряют досуха. Сухой остаток растворяют в 1–10 мл гексана.

Навеску *воздушно-сухой почвы* 10–20 г помещают в коническую колбу, заливают 50 мл смеси бензол–этиловый спирт (1:1), плотно закрывают пробкой и встряхивают 1 ч. Экстракт декантируют в отгонную колбу. Экстракцию повторяют дважды порциями той же смеси по 20 мл, встряхивая каждый раз по 15 мин. Объединенные экстракты упаривают до объема 1–2 мл, переносят в делительную воронку, добавляют 20 мл воды и экстрагируют диэтиловым эфиром трижды порциями 25; 15; 15 мл. Объединенный эфирный экстракт осушают сульфатом натрия и отдувают досуха в ток воздуха. К сухому остатку добавляют по кап-

лям эфирный раствор диазометана до прекращения исчезновения желтой окраски, испаряют растворитель. Остаток растворяют в 1 мл гексана. Гексановый раствор пропускают через адсорбционную колонну. Колонку элюируют сначала 50 мл гексана и элюат отбрасывают. Затем колонку элюируют смесью гексан–ацетон (30:0,5). Элюат концентрируют до объема 1–10 мл.

Условия хроматографирования. Аликвоты экстрактов из воды и почвы хроматографируют на приборе с ДЭЗ при следующих условиях. Рабочая шкала электрометра $9 \cdot 10^{-11}$ А. Колонка стеклянная размером 200 × 0,3 см, заполненная хроматоном N-AW-DMCS (0,20–0,25 СМ) с 5% SE-30. Температура, °С: термостата колонок – 200, испарителя – 225, детектора – 230. Расход газа-носителя (азота особой чистоты), мл/мин: через колонку – 40, через продувочную камеру детектора – 100. Объем раствора, вводимый в испаритель, – 2 мкл. Линейность детектирования 0,001–0,050 нг. Абсолютное время удерживания, мин: метилового эфира 2,2-ДМ 1,7, бутилового эфира 2,4-ДМ 4,3.

Хроматографирование каждого экстракта проводят трижды, измеряют высоты пиков, вычисляют среднее значение высоты. В этих же условиях хроматографируют 1–5 мкл (в зависимости от размера пиков пробы) стандартного раствора метилового эфира 2,4-ДМ и стандартного раствора № 2 бутилового эфира 2,4-ДМ. Хроматографирование проводят трижды, вычисляют среднее значение высоты пика.

Обработка результатов анализа. Содержание в пробе 2,4-ДМ или бутилового эфира 2,4-ДМ (X, мг/л или мг/кг) вычисляют по формуле

$$X = \frac{A H_{пр} V_2}{H_{ст} V_1 P},$$

где A – количество исследуемого вещества в хроматографируемом объеме стандартного раствора, нг; $H_{пр}$, $H_{ст}$ – средняя высота пиков на хроматограммах растворов пробы и стандартного раствора соответственно, мм; V_1 – объем аликвоты раствора пробы, вводимый в прибор, мкл; V_2 – общий объем раствора пробы, мл; P – количество или объем пробы, г или мл.

Требования безопасности. Соблюдать все необходимые требования безопасности при работе в химических лабораториях, а также соблюдать правила безопасности, принятые для работы с пестицидами и легковоспламеняющимися жидкостями.

gost.e-ecolog.ru