

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

к. 16, р. II

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

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

А.И. ЗАМЧЕНКО

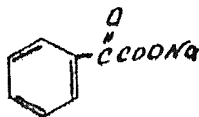
"ЗГ" июля 1984 г.

№3073

Временные методические указания по определению
действующего вещества препарата А-1 методом ГХХ
в воде, почве и растительном материале

I. Краткая характеристика препарата

Натриевая соль бензоилмуравьиной кислоты д.в. препарата А-1 /92%.
В препарате содержится и натриевая соль бензойной кислоты /8%.



Молекулярная масса 172.

А-1 - белое или слегка с желтоватым оттенком кристаллическое
вещество, без запаха. Растворимость /г/100мл при 20 °С/: в
воде - 41,0, в этаноле - 2,0, диолола - 0,05, ацетоне - 0,04,
в хлорформе практически нерастворим.

МДУ и ЦДК не установлены.

Препарат А-1 применяется в качестве стимулятора роста хлещ-
чатника путем предпосевной замочки семян хлещчатника.

2. Методика определения действующего вещества препарата А-1 в воде, почве, растительном материале газохрома- тографическим методом

2.1. Основные положения

2.1.1. Принципы метода

Метод основан на извлечении бензоилмуравьиной кислоты из эле-
ктризуемого объекта диэтиловым эфиром и последующем спиральном
в виде метилового эфира на газовом хроматографе с исконь-зона-
льным пламенно-ионизационного детектора.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций: для воды - 0,05 - 4,0 мг/л:
для почвы - 0,4 - 4,0 мг/кг; для растительного материала - 0,5 -
4,0 мг/кг.

Предел обнаружения в хроматографическом объеме: для воды - 2,5 мкг:
для почвы - 4 мкг; для растительного материала - 10 мкг.

Среднее значение определения стандартных количеств /С/ при $n=5$
для воды 90%, стандартное отклонение /S/ - 8,04, относитель-
ное стандартное отклонение $\Delta_s/$ - 8,9%, доверительный интервал
среднего при $p=0,95$ и $n=5$ / $E_{с,к}$ / - $\pm 9,9\%$, соответственно ана-
логичные характеристикам для почвы: \bar{C} - 85%, \bar{S} - 12,06, S_2 - 14,1%,
 $E_{с,к}$ - $\pm 14,9$; для растительного материала: \bar{C} - 82%, \bar{S} - 14,47,
 S_2 - 17,6%, $E_{с,к}$ - $\pm 17,9\%$.

2.1.3. Избирательность метода

Иные стимуляторы роста, применяемые на хлопчатнике /пис, тур/
определение препарата А-1 не мешают.

2.2. Реактивы и материалы

Бензоймуравьиная кислота, х.ч.

Соляная кислота, ч.д.а., ГОСТ 3118-77

Диэтиловый эфир /медицин./ фарм.

Натрий серноокислый безводный, ч.д.а., ГОСТ 4166-76

Серная кислота, ч.д.а., ГОСТ 4204-77

Метиловый спирт, ч.д.а., ГОСТ 6995-77

Гидразин-гидрат, ч.д.а., ГОСТ 5832-65

Калии едкое, осч, ОСТ 6-01-301-74

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 215-74

Фильтр фазольный, ТУ 6-09-1678-77

Стандартные растворы метилового эфира бензоймуравьиной кислоты
в хлороформе с содержанием 0,5, 5, 10, 25, 50, 100 мкг/мл.

Наполнитель для хроматографической колонки: хроматон *N* - А_W
силикагелевый ПДС с 10% Е-301.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором

Стекланная хроматографическая колонка 3 x 3000 мм

Водяная баня, ТУ 46-22-587-75

Цилиндры мерные на 250, 100, 25 мл, ГОСТ 1770-74

Делительные воронки на 100 мл, ГОСТ 8613-75

Колбы конические на 250 мл, ГОСТ 10394-72

Аппарат Сокслета, ГОСТ 9777-74

Колбы мерные, на 100, 50, 25 мл, ГОСТ 1770-74

Прибор для получения диазометана /рис. I/

Колбы круглодонные для отгонки растворителей, на 250 мл, ГОСТ 10394-72

Прибор для отгонки растворителей, ТУ 25-11-917-74, тип ИР-1

Микрошприц, МШ-10

2.4. Отбор проб производится в соответствии с унифицированными правилами отбора проб, утвержденных Минздравом СССР 21.08.1979 г. №2051-79.

2.5. Получение диазометана.

В реакционную колбу прибора для получения диазометана /рис. I/, помещают 6 г едкого кали, 3 мл метанола и 3 мл гидразин-гидрата. В приемную колбу наливают 50 мл диэтилового эфира. Из капельницы подают хлороформ со скоростью 1 капля за секунду. Окончание реакции получения диазометана определяют по появлению красно-бурой окраски реакционной смеси или по выделению белых паров в реакционной колбе. Эфирный раствор диазометана интенсивно желтого цвета предпочтительнее применять свежеполученным, но можно хранить 3-5 дней в темной склянке на холоде.

2.6. Проведение определения

2.6.1. Экстракция из воды

Пробу воды в 250 мл концентрируют на ротационном испарителе до 25-30 мл, к охлажденному раствору в делительной воронке добавляют 1 мл соляной кислоты и встряхивают 5 минут. Выделяющуюся кислоту экстрагируют 100 мл /5 x 20 мл/ диэтилового эфира. Объединенные эфирные вытяжки сушат над безводным сульфатом натрия и отгоняют растворитель на ротационном испарителе до объема 3 - 5 мл.

2.6.2. Экстракция из почвы

К навеске почвы в 50г добавляют 50мл диэтилового эфира, 1мл разбавленной /1:1/ серной кислоты и встряхивают 5 минут, экстракт фильтруют и повторяют извлечение ещё 4 раза эфиром, порциями по 25мл и соответствующим количеством разбавленной серной кислоты. Собранные экстракты сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир до объема 3-5мл.

2.6.3. Экстракция из семян хлопчатника

Навеску в 25г измельчают и помещают в патрон из фильтровальной бумаги, который вкладывают в аппарат Сокслета и экстрагируют с 200-250мл диэтилового эфира и 5мл разбавленной /1:1/ серной кислоты. Экстракцию продолжают 2 часа. Полученный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир до объема 3-5мл.

2.6.4. Метилирование

К концентратам экстрактов добавляют 0,5-1мл метанола и 3-5мл эфирного раствора диазометана. Метилирование обычно длится 10-15 минут в колбочке с притертой пробкой. По окончании метилирования избыток диазометана удаляется током азота и отгоняют растворитель. Полученный метиловый эфир разбавляют хлороформом до 5мл в мерной посуде и далее хроматографируют.

2.6.5. Условия хроматографирования

Хроматограф с ДПИ, рабочая шкала вольтметра - $10 \cdot 10^{-9}$ а, скорость протяжки ленты самописца - 720мм/час, колонка стеклянная 3х3000мм, наполнитель колонки-хроматон μ -AW силанизированный ПМД с 10% Е - 301 /размеры частиц 0,20-0,25мм/, температура испарителя -300 °С, температура термостата колонок -140 °С, газ-носитель-азот, скорость азота - 45мл/мин, водорода - 55мл/мин, воздуха - 360мл/мин, вводимые в испаритель объемы - 1мл, абсолютное время удерживания метилового эфира бензойной кислоты - 3мин, бензолсульфуральной кислоты - 10мин.

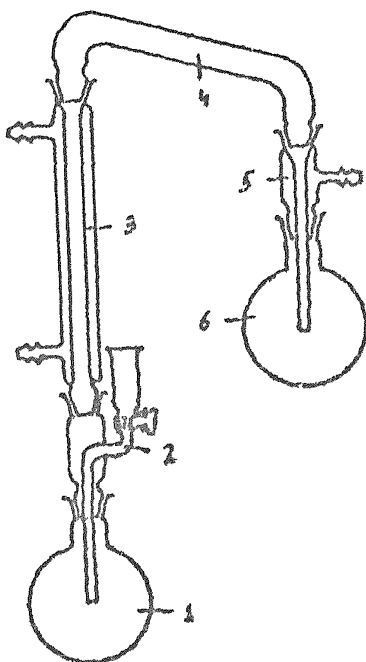


Рис. 1. Прибор для получения диазометана.

1. реакционный сосуд
2. переходник с капельницей
3. холодильник Либиха
4. U-образный переходник
5. переходник с отводом
6. приемная колба.

2.7. Обработка результатов анализа

Содержание д.в. препарата А-I определяют методом соотношения со стандартом по площади пика.

Концентрацию д.в. препарата А-I в анализируемой пробе (X мг/л или мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot S_2 \cdot V_2}{S_1 \cdot V_1 \cdot P} \cdot K, \text{ где}$$

- C - количество метилового эфира бензоилмуравьиной кислоты в стандартном растворе, введенном в хроматограф, мкг;
- S_1 - площадь пика стандартного раствора, введенного в хроматограф, мм²;
- S_2 - площадь пика препарата в хроматографируемом объеме, мм²;
- V_1 - объем экстракта введенного в хроматограф, мл;
- V_2 - общий объем экстракта в хлороформе, перед хроматографированием, мл;
- P - навеска или объем анализируемой пробы, г/мл;
- K - коэффициент перерасчета метилового эфира в натриевую соль бензоилмуравьиной кислоты (1,05).

3. Требования безопасности

Соблюдать правила предосторожности необходимые при работе с ядовитыми и взрывоопасными веществами. Обратит особое внимание на стадию получения дивалометана, обладающего высокой токсичностью и взрывоопасностью.

4. Методические указания подготовлены:

Ализовым У.М. (ВНИИХТИМП - г.Ташкент),

Булятином Ю.А., Саркисяном Г.Г. (филиал ВНИИГИНТОКС"а, г.Ереван).

Методики апробированы в Институте физиологии растений АН УССР, г.Киев и в Узбекском НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний ИЗ УэССР