

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ и ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть I

Москва - 1980

УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель Главного
государственного санитарного врача СССР

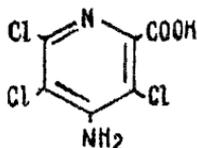
А.И. Замченко

№ 1879 5.06.1978

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПИКЛОРАМА
В ВОДЕ И ПОЧВЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

I. Характеристика анализируемого пестицида.

Пиклорам - название по номенклатуре МОС 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота



Молекулярная масса - 241,5

На её основе выпускаются препараты под коммерческими названиями: тордон - (США) хлорамп - (СССР).

4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота - бесцветное кристаллическое вещество с лёгким запахом хлора. Температура плавления - 209,5 - 215⁰С. Разлагается при 215-230⁰С. Упругость паров при 35⁰С - 6·10⁻⁷ мм рт. ст. Слабо растворяется в воде и хорошо в диэтиловом эфире, ацетоне, метаноле и этаноле. При 25⁰С в 1 литре воды растворяется 430 мг кислоты. Она легко образует водорастворимые соли с одновалентными катионами.

Острая оральная токсичность ЛД₅₀ для крыс - 8200 мг/кг. Кумулятивными и тератогенными свойствами не обладает.

Препарат применяется в качестве арборицида и гербицида.

Пиклорам относится к гербицидам сплошного действия и рекомендуется для уничтожения многолетних корнеотпрысковых сорняков в дозе 0,5-3,0 кг/га по действующему веществу. Он обладает длительным отрицательным последствием на культурные растения.

ПДК для воды и почвы не разработаны.

2. Методика определения пиклорама в воде и почве методом газожидкостной хроматографии.

2.1 Методика основана на газохроматографическом определении пиклорама с детектором по захвату электронов на неподвижных фазах OV-17 и SE-30 после щелочной экстракции 0,01 н. КОН, перераспределения в диэтиловом эфире и метилирования сухого остатка диазومتаном.

Минимально детектируемое количество 0,075 мкг. Линейный динамический диапазон детектирования 12 мкг.

Среднее значение определения стандартных количеств пиклорама в воде - 90-95%, в почве 80-95% при $n=5$.

Метод селективен.

Таблица

Внесено пиклорама мкг	Число параллельных определений (n)	Найдено пиклорама, мкг	Среднее значение \bar{x}	Среднее значение \bar{x}	Среднее значение $\bar{x} \pm 4\bar{s}$
10,0	5	8,9	0,34	0,04	$8,9 \pm 0,44$
25,0	5	23,1	0,72	0,03	$23,1 \pm 0,90$
50,0	5	45,1	2,88	0,06	$45,1 \pm 3,60$

2.2. Реактивы и материалы.

4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота, х.ч. 98,6%;

Ортофосфорная кислота, х.ч.;

Хлористый натрий, х.ч.;
Диазометан;
Метанол, х.ч.;
Диэтиловый эфир, х.ч.;
Нитрозометилочевина;
Гидроокись калия, х.ч.;
Бензол, х.ч.;
Н-гексан, х.ч.;
Солянокислый метиламин, х.ч.;
Нитрит натрия, х.ч.;
Серная кислота, х.ч.;
Дистиллированная вода;
Окись алюминия;
Флоризил;
Ацетон, х.ч.;
Соляная кислота, х.ч.;
Бикарбонат натрия, х.ч.;
Безводный сульфат натрия, х.ч.

2.3 Приборы, аппаратура, посуда.

Хроматограф "Цвет" с детектором по захвату электронов;
Ленный расходомер;
Механический встряхиватель;
Холодильник;
Роторный испаритель;
Делительные воронки на 250-1000 мл;
Колбы конические на 250-500 мл
Химические стаканы;
Прибор для метилирования;
Вакуумный насос;
Обратный холодильник;

Концентраторы;
Нагреватель;
Бумажные фильтры;
Воронки Бюхнера;
Микрошприцы МШ-1, МШ-10;
Сито с отверстиями 1 мм;
Фарфоровая ступка и пестик;
Центрифуга;
Стекла колонка длиной 180 см, диаметром 3 мм;
Твердый носитель;
Фазы OV-17 и SE-30;
Баллон с азотом особой чистоты;
Редуктор кислородный;
Стекла колонка длиной 20 см, диаметром 10 мм.

Г. Отбор пробы

Образцы почвы отбираются с определенной площади. Высушиваются. Для анализа берут средний образец не менее двукратной повторности.

Анализ почвы лучше проводить сразу после отбора образца. Если нет такой возможности, то образцы хранят в холодильной установке при температуре (-10 - -20⁰С).

Перед экстракцией необходимо определить влажность почвы и вести пересчет на абсолютно сухую почву.

Воздушно-сухие образцы почвы тонко измельчают и пропускают через сито с отверстиями 1 мм.

2, 4. Подготовка к определению.

2.4.1. Стандартные образцы готовят из химически чистой 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты с последующим метилированием или из химически чистого метилового эфира этой кислоты. Концентрации пиклорама 0,04; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0

микрограмма на миллилитр диэтилового эфира. Образцы можно хранить в темном шкафу в течение продолжительного времени (1-2 года).

Для перевода 4-амино-3,5,6-трихлорпикриновой кислоты в метиловый эфир, сухой остаток метилируют диазометаном.

2.4.2. Получение нитрозометилмочевины.

В стеклянную колбу помещают 1,5 моля солянокислого метиламина, 5 молей мочевины и растворяют в 400 мл дистиллированной воды. Соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают в течение 3 часов. После этого колбу отсоединяют и содержимое переносят в химический стакан на 2000 мл. Добавляют 1,6 моля нитрита натрия. Смесь охлаждают до -10° в емкости со смесью льда и поваренной соли. Медленно, при постоянном перемешивании переносят в стакан 110 г концентрированной серной кислоты. Выпавшее в виде сметанообразной массы нитросоединение помещают на бумажный фильтр воронки Бюхнера и промывают ледяной водой. Продукт без дальнейшей очистки может быть использован для получения диазометана. Диазометан является ядовитым и взрывоопасным газом с температурой плавления -145° и температурой кипения -23°C . Сосуды с диазометаном нельзя хранить плотно закрытыми. Работать с ним необходимо обязательно под тягой.

2.4.3. Условия хроматографирования.

Скорость газа-носителя (азот особой чистоты) через колонку 40 мл/мин, через детектор - 160 мл/мин. Температура испарителя 250°C , температура термостата колонок - 200°C , температура детекторов - 250°C . Шкала электрометра $1 \times 10^{-10}\text{A}$. Скорость движения диаграммной ленты самописца - 820 мм/час. Объем вводимого в испаритель экстракта 2-5 мкл. Относительное время удерживания метилового эфира 4-амино-3,5,6-трихлорпикриновой кислоты в

этих условиях - 18 сек. Абсолютное время удерживания - 1 мин. 58 с. Линейный динамический диапазон детектирования - не более 12 мкг/мл. Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки по высоте пиков.

2. 5. Проведение определения.

Почву растирают в фарфоровой ступке и пропускают через сито с отверстиями 1 мм. Средний образец (50 г) почвы помещают в плоскодонную колбу ёмкостью 250-500 мл, заливают 100 мл 0,01 н. раствором гидроокиси калия, перемешивают на механическом встряхивателе в течение 20 минут. Центрифугируют 10 минут при 5000 оборотах в минуту. Супернатант декантируют, к осадку прибавляют 50 мл 0,01 н. раствора гидроокиси калия и повторяют экстракцию. Объединенный супернатант подкисляют ортофосфорной кислотой до pH 1-2, прибавляют 40 г хлористого натрия. Затем с помощью делительной воронки на 250 мл пиклорам трижды экстрагируют из супернатанта (100, 100 и 50 мл) диэтиловым эфиром, тщательно перемешивая на механическом встряхивателе по 20 минут каждый раз. Эфир упаривают на водяной бане или с помощью роторного испарителя при температуре 40° до объема 20 мл и приступают к очистке. Почву с низким содержанием органического вещества можно анализировать без очистки. Очистку экстракта проводят на стеклянной колонке, заполненной 1 г окиси алюминия. Колонку промывают смесью 20 мл ацетона и 20 мл диэтилового эфира. В промытую колонку переносят упаренный экстракт (20 мл). Отмывают его на колонке 20 мл диэтилового эфира, 10 мл подкисленного ацетона (10 мл ацетона + 1 мл 0,1 н. HCl) и еще раз 10 мл ацетона. После этого 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновую кислоту элюируют из колонок 0,25 М раствором бикарбоната натрия. Собирают 20 мл порцию элюата в делительную воронку, подкисляют до pH 1-2 добавляя 4 г хлористого натрия. Экстрагируют

дважды по 20 мл и один раз 10 мл диэтилового эфира. Объединенный экстракт сушат над 1 г безводного сульфата натрия. Растворитель удаляют, сухой остаток метилируют диазометаном. Для этого сухой остаток растворяют в смеси метанола - 0,5 мл и 4 мл свежеприготовленного диэтилового эфира. Все операции проводят в концентраторе (он же является приёмником прибора), который соединяют с реакционной ёмкостью прибора для метилирования. В реакционную ёмкость прибора помещают 0,5 г нитрозометилмочевины, 5 мл диэтилового эфира, 6 мл метанола и хорошо перемешивают. Выходную трубку прибора погружают в раствор, находящийся в приёмнике-концентраторе. В реакционную колбу по каплям приливают 1 мл 60%-ной гидроокиси калия. Образующийся диазометан в течение 10 минут пропускают через раствор, который находится в приёмнике. Пожелтевший раствор выдерживают при закрытой пробке концентратора в течение 30 минут.

Растворитель удаляют, оставшийся метиловый эфир 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты растворяют в 1 мл бензола, метанола или n-гексана и аликвот (2-5 мкл) вводят в испаритель хроматографа.

2.6. Обработка результатов анализа.

Для определения содержания 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты методом абсолютной калибровки пользуются формулой:

$$X = \frac{A \cdot V}{V_1 \cdot P} \cdot 1000$$

где X - содержание пиклорама, мг/кг

A - количество пиклорама, введенное в хроматограф, мкг

V - общий объём экстракта, приготовленного для определения на хроматографе, мл

V₁ - объём экстракта, введенного в хроматограф, мкл

P - навеска анализируемого вещества, г.

2.7. Требования безопасности.

Все операции с растворителями обязательно проводить под тягой.

3. Настоящие методические указания составлены Поповым В.Г. и
Единым Б.И., кафедра химических средств защиты растений, ТСХА,
г. Москва.

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Хлорсодержащие пестициды</u>	стр.
1. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов (гексахлорциклогексана, гептахлора, альдрина, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в растительных маслах и животных жирах, фосфатидных концентратах, лузге, жмыхе и шроте методом газожидкостной хроматографии. I	
2. Методические указания по определению гексахлорбутадиена в почве газохроматографическим методом 7	
3. Методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами. 10	
4. Спектрофотометрический метод определения остаточных количеств афоса в зерне и соломе пшеницы..... 17	

Фосфорсодержащие пестициды

5. Методические указания по определению базудина и оксизазудина в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией..... 23	
6. Методические указания по определению гардоны и его продуктов превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами..... 31	
7. Методические указания по газохроматографическому определению 0,0,5-триметилтиофосфата в растительном материале..... 40	
8. Методические указания по определению фталфоса в почве и смывах методом тонкослойной хроматографии..... 44	
9. Методические указания по определению остаточных количеств этафоса в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии..... 47	
10. Методические указания по определению остаточных количеств этреда и его производных (гидреда, дигидреда) в яблоках, огурцах, томатах, семенах хлопка и хлопковом масле газожидкостной хроматографией..... 51	

<u>Азотсодержащие пестициды</u>	стр.
11. Методические указания по определению остаточных количеств анилата в растительных пробах пшеницы.....	63
12. Методические указания по определению базагра на в воде методом газо-жидкостной хроматографии.....	66
13. Методические указания по определению остаточных количеств БМК и бенлата по БМК в растительных объектах, почве и воде тонкослойной хроматографией.....	70
14. Методические указания по определению остаточных количеств N', N' -диметилгидразина янтарной кислоты в тканях растений фотометрическим методом.....	77
15. Методические указания по определению димида в почве, табаке и табачном дыме методом газожидкостной хроматографии.....	81
16. Методические указания по определению которана и диуф на в эфирных маслах и в маслосодержащем сырье методом газо-жидкостной хроматографии.....	85
17. Методические указания по определению которана в воде и почве методом хроматографии в тонком слое.....	90
18. Методические указания по спектрофотометрическому определению остаточных количеств - N', N', N', N' -тетраметил-4,4-диаминофенилметана ("основание Арнольда"), входящего в состав препарата КЭМ в качестве ингибитора фотохимического окисления.....	94
19. Методические указания по определению пиклорама в воде и почве методом газожидкостной хроматографии.....	99
20. Методические указания по определению тербацила в продуктах растительного происхождения, вине, виноградном соке, почве, воде, хроматографическими методами.....	107
21. Методические указания по определению гербицидов производных тиокарбаминовой кислоты (верна, ронит, сутан, тиллам, эптам, яман) в воде, почве, растительном материале, биосубстратах и воздухе газо-хроматографическим методом.....	117

	стр.
22. Методические указания по определению остаточных количеств трипана в картофеле, тонкослойной хроматографией	128
23. Методические указания по определению феноксиазина в меде методом тонкослойной хроматографии.....	133

Прочие пестициды

24. Методические указания по определению остаточных количеств формальдегида в почве, воде, продуктах и отходах сахарного производства.....	136
25. Методические указания по определению хлорхолин-хлорида в растительной продукции, воде и почве методом тонкослойной ионообменной хроматографии.....	141

Бактериальные пестициды

26. Методические указания на метод определения трихостенина в воздухе.....	154
27. Методические указания на микробиологический метод определения гризина в воздухе.....	157
28. Методические указания по определению полиадринов вируса ядерного полиадриоза непарного шелкопряда в воде, почве, на растительных объектах и в воздухе иммунофлюоресцентным методом.....	161