

**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**

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

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

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

Москва- 1967 г.

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, популяционно-токсикологических лабораторий Госагропрома СССР и лабораторий других Министерств и ведомств, занимающихся определением остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Срок действия временных методических указаний истекает одновременно до утверждения гигиенических нормативов.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.

Методические указания согласованы и одобрены Лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

И. Г. Александрова, Д. Б. Гиренко, А. А. Калашникова (зам. председателя),
М. А. Кулисанова (председатель), Г. И. Кароткова, В. Б. Кривачук,
Г. А. Хохолькова, А. М. Шмидтина.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

А.И. ЗАЙЧЕНКО

"ЗИ" июля 1984 г.

№ 3074 -84

Временные методические указания по определению
пентахлорфенолята натрия методом газожидкостной
хроматографии в ветках, листьях, коре и плодах
яблони

I. Краткая характеристика вещества.

Название по номенклатуре СЭВ, ИГО: пентахлорфенолят натрия.

Химическое название: пентахлорфенолят натрия.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_6Cl_5O\text{Na}$

Молекулярная масса 288,5

Синонимы - акваторкс, дипентокс, пентафенат, реващид.

Физико-химические свойства: белое кристаллическое вещество с характерным фенольным запахом, хорошо растворимо в воде, ацетоне, этиловом спирте. В растительной массе находится в виде пентахлорфенола.

2. Методика определения пентахлорфенолята натрия в
ветках, листьях, коре и плодах яблони методом
газожидкостной хроматографии.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на экстракции пентахлорфенолята натрия из анализируемого объекта, переводе его в пентахлорфенол и газо-

хроматографическом определении его в виде метоксибензохлорбензола, получаемого в результате метилирования пробы диазометаном. Детектирование проводят с помощью детектора по захвату электронов. Количественное определение осуществляют по методу абсолютной калибровки с помощью калибровочного графика.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций $0,002 \pm 0,08$ мг/кг.

Предел обнаружения $0,00005$ мкг.

Предел обнаружения в пробе $0,002$ мг/кг

Среднее значение определения стандартных количеств пентахлорфенолята натрия $85,5$ %.

Число параллельных определений $n = 9$

Стандартное отклонение $9,24$ %.

Относительное стандартное отклонение $0,11$

Доверительный интервал среднего при $P=0,95$ и $n=10$ составляет $85,5 \pm 7,0$ %.

2.1.3. Избирательность метода.

Определению не мешают производные фенола и компоненты ароматизированной обложки СНС-I /стирол, формальдегид и др./

2.2. Реактивы и материалы.

Пентахлорфенол с содержанием основного вещества не менее $98,5$ %

Спирт этиловый, технический, ГОСТ 18300-72

Ацетон, чда, ГОСТ 2603 - 79

Гексан, ч, ТУ 6-09-3375-78

Натрий сернокислый безводный, хч, ГОСТ 4166-76

Аммоний хлористый, чда, ГОСТ 3773-72

о-Фосфорная кислота, чда, ГОСТ 3553-58

Эфир диэтиловый, медицинский для наркоза

Нитрозометилмочевина /получение см. приложение I/

Диазометан /получение см. приложение 2/

Хроматон М-АW-DMS /фр. $0,20-0,25$ мм/ с 5 % полиэтиленгликоль-сукцината

Метиламин, 25 %-ный водный раствор, ТУ 6-09-2088-77

Мочевина, хч, ТУ 6691-77

Азот особой чистоты газообразный, ГОСТ 9293-74, в баллоне с редуктором

2.3. Приборы, аппаратура и посуда.

Хроматограф серии "Цвет" с детектором постоянной скорости рекомбинации или аналогичный прибор с детектором по захвату электронов.

Колонна стеклянная размером 180 x 0,3 см

Колбы мерные, цилиндры, мензурки, ГОСТ 1770-74

Молбы грушевидные для отгонки растворителя емкостью 100 мл

Стаканы химические емкостью 100 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы Эрленмейера со шлифом емкостью 250 мл, ГОСТ 10394-72

Пипетки различной емкости, ГОСТ 20292-74

Пробирки градуированные со шлифом, ГОСТ 10515-75, емкостью 5мл

Воронка Бюхнера.

Воронки конусообразные 50, ГОСТ 8613-75

Воронки делительные емкостью 300-500 мл,

Колбы для фильтрования под вакуумом, ГОСТ 6514-75

Насос вакуумный, ГОСТ 10396-75

2.4. Подготовка к определению.

2.4.1. Приготовление стандартных, коагулирующего и калибровочных растворов и построение калибровочного графика.

Стандартный раствор пентахлорфенола № 1 концентрации 1 мг/мл готовят растворением навески, соответствующей 0,01... г чистого вещества, в 10 мл этилового спирта.

Стандартный раствор пентахлорфенола № 2 концентрации 0,05 мг/мл готовят разбавлением 0,5 мл стандартного раствора № 1 до 10 мл этиловым спиртом

Срок хранения растворов - недели.

Коагулирующий раствор готовят растворением 5 г хлористого аммония в 10 мл воды; к этому раствору приливают 10 мл о-фосфорной кислоты и доливают до 1 л водой.

При построении калибровочного графика для определения пентахлорфенола готовят 10 искусственных смесей: в пробирки с притертыми пробками помещают 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 мкл стандартного раствора № 2, метилируют все смеси диазометаном, выпаривают содержимое пробирок досуха и растворяют сухой остаток в каждой пробирке в 1 мл гексана.

Хроматографируют по 2 мл полученных растворов. Измеряют высоты пиков, соответствующие полученному в результате метилирования дивалометаном метоксипентахлорбензолу, и строят график зависимости высоты пика в мм от количества взятого для метилирования пентахлорфенола в мг.

2.4.2. Приготовление насадки для хроматографической колонки и ее кондиционирования.

Взвешивают на технических весах полиэтиленгликольсукцинат в количестве 5 % от веса хроматона, растворяют в ацетоне, всыпают в раствор хроматон и тщательно перемешивают в течение 15-20 мин. Затем растворитель выпаривают на водяной бане, насадку под тисками в сушильном шкафу при 100°C в течение двух часов. Насадку засыпают в колонку, уплотняют, устанавливают колонку в термостат хроматографа и стабилизируют в токе азота особой чистоты при температуре 220°C в течение 8-10 ч, не подключая к детектору.

2.5. Отбор пробы.

Отбор пробы проводится в соответствии с "Правилами отбора проб для анализа пестицидов".

2.6. Проведение определения.

20 г веток, листьев, коры или плодов яблони измельчают, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, заливают 60 мл коагулирующего раствора и 40 мл ацетона и встряхивают в течение часа. Твердую часть отфильтровывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре 10-20 мл свежей смеси коагулирующего раствора с ацетоном /3:2/. Из объединенного фильтрата выпаривают ацетон в токе воздуха. Оставшуюся водную часть пробы выдерживают в холодильнике в течение 30 мин и фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку. Из водного раствора пентахлорфенол извлекают гексаном /трижды по 10 мл/. Гексановый экстракт сушат, пропускают через безводный сульфат натрия, а затем выпаривают досуха /ротационный испаритель, ток воздуха/. К сухому остатку приливают по каплям эфирный раствор дивалометана до тех пор, пока не прекратится его обесцвечивание. Эфир выпаривают досуха в токе воздуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл гексана и аликвоту раствора хроматографируют.

Условия хроматографирования:

Колонка стеклянная размером 180 x 0,3 см

Насадка для колонки - хроматон М-А W-ДМС /Фр. 0,20-0,25 мм/

с 5 % поливинилпирролидонсульфоната

Газ-носитель - азот особой чистоты

Т (°С) термостата колонки 200°С, детектора 250°С, испарителя 250°С

Скорость /мл/мин/ газа-носителя через колонку 60, через продувочную камеру детектора 140

Скорость движения картограммы 220 мм/ч

Рабочая шкала электрометра 10 x 10⁻¹² а

Рабочая шкала потенциометра 1 мв

Время удерживания метокси-пентахлорбензола 1,5 мин

Хроматографирование каждой пробы проводят трижды. Замеряют на хроматограммах высоту пика, с соответствующего метокси-пентахлорбензолу и по калибровочному графику находят количество пентахлорфенола.

2.7. Обработка результатов анализа.

Содержание пентахлорфенолита натрия /X/ в мг/кг вычисляют по формуле:

$$X = \frac{K_n \cdot P}{B}, \text{ где:}$$

K - коэффициент пересчета, равный 1,0825;

P - содержание пентахлорфенола в пробе, найденное по калибровочному графику, мкг;

B - навеска исследуемой пробы, г.

3. Требования безопасности.

Соблюдать все требования безопасности при работе в химической лаборатории.

4. Методические указания подготовлены:

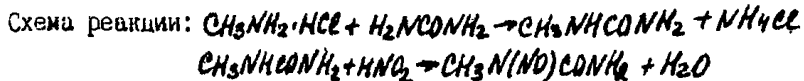
Пиленковой И.И.,

Фатьяновой А.Д.,

Мустаевой Л.Н.

Всесоюзный научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений (ВНИИТГ), г.Уфа.

Получение нитрозометилмочевины



Во взвешенную литровую круглодонную колбу наливают 200г 24%-ного водного раствора метиламина (прим.1) и добавляют при охлаждении конц. соляную кислоту до кислой реакции на метилрот, на что требуется 155 мл кислоты,

Затем доливают столько воды, чтобы ~~общая масса~~ достигла 500г и прибавляют 300г 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 110г 95%-ного азотистокислого натрия и охлаждают до 0°C.

В трехлитровом стакане готовят смесь 600г льда и 100г конц. серной кислоты, охлаждая стакан льдом и солью. К этому раствору при перемешивании приливают холодный раствор метилмочевины и нитрита с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0°C.

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 и сушат в вакуум-экзикаторе до постоянного веса.

Выход 115-110г, 66-72% от теоретического (прим.2)

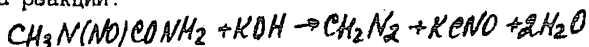
- Примечания: 1. Метиламин применяется либо в виде водного раствора, либо в виде ~~гидрата~~ гидрата.
2. Полученный таким образом препарат можно хранить в холодильнике длительное время.

При температуре выше 20°C его не следует хранить более 1 часа. При температуре 30°C он может неожиданно разложиться без взрыва, с выделением паров.

Приложение 2

Получение диазометана

Схема реакции:



В круглодонную колбу на 100 мл помещают 3мл 50%-ного водного раствора едкого кали и 10 мл диэтилового эфира. Смесь охлаждают до 5°C, после чего при взбалтывании прибавляют 1 г нитрозометилмочевины.

Колбу присоединяют к холодильнику, нижний конец которого снабжен алонжем 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, нагретую до 50°C. Эфир в колбе доводит до кипения. Время от времени содержимое колбы перемешивают.

Отгонку прекращают, как только дистиллят станет бесцветным.

Ни в коем случае не следует отгонять весь эфир!

Метилирование проб диазометаном проводят следующим образом: к сухому остатку приливают небольшое количество раствора диазометана в диэтиловом эфире до прекращения обесцвечивания. Затем взбалтывают и выпаривают на воздухе досуха.