

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

М Е Т О Д Ы  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ  
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

~~Часть 5~~

М о с к в а, 1971 г.

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

Утверждено

Заместителем Главного санитарного  
врача Союза ССР

Д.Н.Лоранским

1971 г.

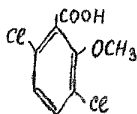
М Е Т О Д Ы  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ  
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ  
СРЕДЕ

Часть У.

Данные методики апробированы и рекомендованы  
в качестве официальных группой экспертов при  
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с  
вредителями, болезнями растений и сорняками  
при МСХ СССР

М о с к в а  
1971 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2-МЕТОКСИ-3,6-ДИХЛОРБЕНЗОЙНОЙ  
КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ



Мол. вес 221,04

Технический продукт - препараты дианат, дикамб, медибен, банвел-Д - водный раствор соли с диметиламином, содержащей 41,5% 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты.

Химически чистая 2-метокси-3,6-дихлорбензойная кислота - кристаллическое вещество белого цвета, плохо растворимая в воде, хорошо - в диэтиловом эфире, хлороформе, различных спиртах. Температура плавления 114-116°. Мало-токсична. LD<sub>50</sub> = 1000-1100 мг/кг.

Принцип метода х)

Основан на экстракции 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты из водных растворов, почвы, сухой и зеленой растительной массы органическими растворителями, метилировании извлеченной кислоты в метиловый эфир и анализа эфира газо-жидкостной хроматографией на хроматографах типа Цвет-1-64 или ЛХМ-7А с пламенно-ионизационным детектором. Количество

---

х) Разработан Киевским филиалом ГНИИ Хлорной промышленности (А.А.Рыжков, Ю.П.Гейд, Е.П.Бабин, А.С.Свириденко, Л.А.Чевасовскан)

метилового эфира 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты определяется с помощью внутреннего стандарта.

Чувствительность метода - 0,4 мг/кг в водных растворах, 0,8 мг/кг в почве и 1,5 мг/кг в растительной пробе.

Средняя полнота определения 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты из 1 литра воды 94,4% и ошибка определения 13,9%. Из 1 кг почвы и зеленой или сухой растительной массы средняя полнота определения 91,2% и 76,1% и средняя ошибка определения 16,5% и 23,1% соответственно.

#### Реактивы

Диэтиловый эфир (эфир серный) х.ч., 2,4-дихлорбензойная кислота, х.ч., гексан нормальный, х.ч.

Набивка для хроматографической колонки из нержавеющей стали, длиной 2 м, диаметром 4 мм:

готовят пропитком твердого носителя ТНД-ТС-М (фракция 0,17-0,18 мм) 4%-м эфирным раствором П4ФС-4 или СКФТ. Эфир испаряют на водяной бане и готовят набивку сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 80° до постоянного веса.

Эфирный раствор диазометана: в пробирку (3 x 15), помещенную в стакан со льдом, наливают 20 мл диэтилового эфира, 6 мл водного раствора 40% едкого кали и при взбалтывании в течение 1-2 минут добавляют 2 г измельченной нитрозометилмочевины. По окончании реакции водный слой сливают, темножелтый эфирный раствор диазометана переносят в оранжевую склянку с притертой пробкой

и сушат гранулированным едким кали (без острых краев) в течение 2-х часов. Сохраняют на холоде.

Нитрозометилмочевина: в 0,5 литровую колбу наливают 100 г (105 мл) 25%-ного водного раствора метиламина, добавляют конц. соляную кислоту 92,8 г (76 мл) и 57, 2 мл дистиллированной воды и 150 г мочевины.

Раствор медленно кипятят на глицириновой бане при температуре  $120^{\circ}$  с обратным холодильником 2 ч. 45 мин. , затем повышают температуру бани до  $127^{\circ}$  и кипятят более энергично еще 15 мин. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, растворяют 55 г 95%-ного азотистокислого натрия и охлаждают до  $0^{\circ}$ .

В 2-х литровом стакане (который охлаждают в бане со льдом и солью) готовят смесь 300 г льда и 50 г конц. серной кислоты ж.ч. и к этому раствору при перемешивании мешалкой приливают через стеклянный сифон холодный раствор метилмочевины и нитрита, полученные ранее, с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше  $0^{\circ}$ .

Нитрозометилмочевина всплывает на поверхность в виде пены. По окончании реакции содержимое стакана переносят на воронку с бумажным фильтром и фильтруют с водоструйным насосом; оставшуюся на бумажном фильтре нитрозометилмочевину промывают дистиллированной водой (10-20 мл) и сушат в вакуум-эксикаторе до постоянного веса.

Нитрозометилмочевину сохраняют на холоде в склянке с притертой пробкой.

Метиламин, 25%-ный водный раствор,

Моч. зина, ж.ч.,

Вода дистиллированная; - 174 -

Натрий сернистый, х.ч. безводный,

Серная кислота, х.ч.,

Калий едкий, х.ч. плавленый,

Калий едкий, х.ч. 40%-ный раствор.

Соляная кислота, х.ч.

Натрий азотистокислый, х.ч.

#### Приборы и посуда

Сосуды для экстракции,

Делительные воронки на 50, 100, 250 и 500 мл.,

Аппарат Сокслета,

Аппарат для отгонки растворителя,

состоит из нисходящего холодильника и круглодонной колбы емкостью 100-150 мл на шлифах,

Хроматографы типа Цвет Г-64 или ЛХМ-7А.

#### Ход анализа

##### Экстракции:

1. Из водных растворов: к навеске водного раствора (100 мл) в делительной воронке добавляют 1 мл разбавленной (1:1) серной кислоты х.ч. и встряхивают 5 мин. Выделившуюся 2-метокси-3,6-дихлорбензойную кислоту экстрагируют 100 мл (5 раз по 20 мл) диэтилового эфира. Полученные экстракты сушат над безв. сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют диэтиловый эфир на водяной бане до объема 3-5 мл.

2. Из почвы: к навеске почвы 50 г добавляют 50 мл диэтилового эфира и 1 мл разбавленной (1:1) серной кно-

лоты х.ч. и встряхивают 5 мин., экстракт фильтруют и повторяют извлечение еще четыре раза порциями эфира по 15 мл и соответствующим количеством серной кислоты. Собранные экстракты сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир до объема 2-5 мл.

3. Из овощей, фруктов, сена, фуража и других проб растительного происхождения: навеску пробы в 25 г измельчают (2 x 5 мм) и помещают в натрон из фильтровальной бумаги, который вкладывают в аппарат Соколета. В колбу аппарата Соколета наливают примерно 200-250 мл диэтилового эфира с 3 мл водного раствора (1:1) серной кислоты х.ч. Экстракцию проводят 2 часа.

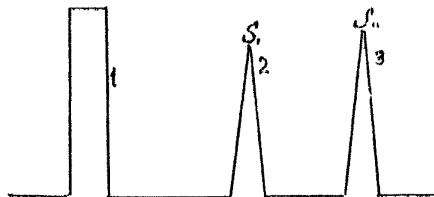
Полученный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир до объема 3-5 мл.

Метилирование. К концентратам экстрактов (из воды, почвы, растений) добавляют небольшими порциями эфирный раствор свежеприготовленного диазометана до появления желтого цвета, встряхивают 5 мин. и оставляют на 10 мин. Затем отгоняют эфир на водяной бане.

Газохроматографический анализ. К концентрату метилового эфира 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты вводят микрошприцем расчетное количество эфирного раствора метилового эфира 2,4-дихлорбензойной кислоты (внутренний стандарт) и полученную смесь анализируют на хроматографе при следующих режимах) в растворе н. . . (кванта):

	Цвет-1	ЛХМ-7А
1. Температура испарителя	245 <sup>0</sup>	245 <sup>0</sup>
2. Температура колонки	165 <sup>0</sup>	165 <sup>0</sup>
3. Входное сопротивление	10 <sup>9</sup>	..
4. Множитель шкалы	10	-
5. Э М С	-	1 : 1
6. Выход ПИД	-	1 : 1
7. Расход газов		
а) носитель-азот	1,6 л/час	1,6 л/час
б) водород	0,9 л/час	0,9 л/час
в) воздух	6,0 л/час	6,0 л/час
8. Ввод пробы	1 - 2 мкл.	1 - 2 мкл.

Количество 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты в анализируемой пробе вычисляют по хроматограмме



1. Растворитель н-гексан; 2. Метилловый эфир 2,4-дихлорбензойной кислоты; 3. Метилловый эфир 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты



и выражения:

$$X = \frac{S'_{1-3,6}}{S'_{2,4}} \cdot C_{\text{станд}} \cdot K \cdot f$$

где X - количество 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты в мг,

$S'_{1-3,6}$  - площадь пика внутреннего стандарта,

$S'_{2,4}$  - площадь пика метилового эфира 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты,

C - количество введенного внутреннего стандарта (метилвый эфир 2,4-дихлорбензойной кислоты) в мг,

f - постоянная перелома 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты в ее метилвый эфир,

K - поправочный эмпирический коэффициент

Значение K вычисляется по хроматограммам смеси одного и того же количества внутреннего стандарта и различным количества анализируемого компонента по этой же формуле.

## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Методические указания по разработке газо-хроматографических методов анализа остаточных количеств пестицидов составлено Пивоваровым Г.А.	I
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ	
Определение хлорорганических ядохимикатов (алдрина, гексахлорана, гептахлора, ДДТ, ДДД, ДДЭ и др.) в воде, овощах, фруктах и биологических средах методом газовой хроматографии- авторы: Гиренко Д.Б., Клисенко М.А.	II
Определение ДДТ, ДДЭ, ДДД, линдана и ТХМ-3 в молоке и молочных продуктах методом газовой хроматографии авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И., Моргунова А.П.	18
Колориметрический метод определения ДДТ в молоке и молочных продуктах авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И.	23
Определение остаточных количеств гексахлорбутадиена в вине, соке и воде методом газо-жидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов авторы: Пивоваров Г.А., Гар К.А., Алексеева Е.М., Тимофеева О.Н., Шварцман Г.А.	27
Спектрофотометрическое определение гексахлорбутадиена (ГХБД) в воздухе авторы: Гулько А.Г., Драновская Л.М.	33
Определение в растительных маслах ДДТ, Гамма-ГХЦГ и др. хлорорганических пестицидов авторы: Клисенко М.А., Бркова Э.Ф.,	36
Определение ДДТ, ГХЦГ, алдрина и гексахлорбензола в хлопковых вратах, обогащенных и необогащенных липидами авторы: Белова А.Б., Новикова Л.В.	38
Определение ДДТ, ГПХ и $\gamma$ -ГХЦГ в почве, сахарной свекле и картофеле методом тонкослойной хроматографии авторы: Косматый Е.С., Грицаенко Н.Н.,	47

Колориметрический экспресс-метод определения ДДТ в  
корне- и клубнеплодах 49  
автор: Степиковская Л.А.

Определение полихлорпинена в воде, почве, картофеле  
свекле, ее ботве, масле в присутствии ДДТ и других 58  
хлорорганических пестицидов и полихлорнафта в почве  
авторы: Клисенко М.А., Верблюдова Н.И., Косматый Е.С.,  
Грицаенко Н.И.

Определение остатков ПХ в растениях методом тонко- 68  
слойной хроматографии  
авторы: Косматый Е.С., Половская Ф.И., Тверская Б.М.

Определение кельтана в огурцах методом тонкослойной 66  
хроматографии  
авторы: Фомичева Л.Г., Ефимова Л.И.

Определение эфирсульфоната в винограде, соке, воде 71  
вишне методом ТСХ  
авторы: Гослубев Т.И., Владимирова Л.Г., Колобродова Ю.М.

#### Фосфорорганические соединения

Определение акрекса и каратана в растительных продуктах 74  
и воде  
авторы: Клисенко М.А., Шлигидина А.М.

Определение бутифоса в продуктах промышленной перера- 80  
ботки хлопка-сырца и семян хлопчатника методом тонко-  
слойной хроматографии  
авторы: Талипов Ш.Т., Джианбаева Р.Х., Халимова У.Х.,  
Шейкина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Психрографический метод определения метилнитрофоса 86  
в растительной пробе и почве  
авторы: Патрашук Ф.И., Сорокская Л.Б.

Булачно-хроматографический качественный и колориметрический 90  
количественный методы определения метилнитрофоса в расти-  
тельной пробе и почве  
автор: Патрашук Ф.И.

Определение трихлорметафоса-3 в молоке и молочных продуктах с помощью тонкослойной хроматографии авторы: Молочников В.В., Серебряникова В.А., Мочалов В.И.	96
Определение фосфамида, антио и карбофоса в воздухе методом газо-жидкостной хроматографии авторы: Клисенко М.А., Гиренко Д.Б.	103
Определение сайфоса в воде, продуктах питания растительного происхождения, почве :: Биологическом материале авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В.	107
Определение сайфоса в воздухе методом хроматографии в тонком слое авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В.	114
Определение остаточных количеств фталофоса и фозалона в растительном материале, почве и воде авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р.	120
Качественный и количественный методы определения фозалона в яблоках, яблоневых листьях, почве и воде автор: Вылегжанина Г.Ф.	128
Определение фталофоса в молоке и мясе методом тонкослойной хроматографии авторы: Заболотный К.Ф., Метелица В.К., Непоклонов А.А.	133
Количественное колориметрическое определение хлорофоса в молоке автор: Степиковская Л.А.	137
Определение амидофоса в молоке и мясе авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К.	143
Определение байтекса в молоке и мясе авторы: Родэ А.П., Непоклонов А.А.	150

**Биаметрический агар-диффузный метод определения фосфорорганических инсектицидов в продуктах животного происхождения** 156  
авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К.

#### Производные карбаматов

**Колориметрический метод определения купрациана-I, купрациана-II, Манеба, Марцина, ТМТД в воздухе, продуктах питания растительного происхождения и биологических средах** 162  
авторы: Клисенко М.А., Векштейн Я.Ш.,

**Экспрессное определение тетраэтилтиурамдисульфида (ТМТД) в зерне и зернопродуктах** 164  
автор: Николаев А.В.

**Определение остаточных количеств дикрезила в биологических средах методом тонкослойной хроматографии** 167  
автор: Сивохин П.А.

#### Прочие соединения

**Определение 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты методом газо-жидкостной хроматографии** 172  
авторы: Рыжков А.А., Гейд Ю.П., Бабин Е.П., Свириденко А.С., Чекавская Я.А.

**Количественное определение дикамбы (дианата, банвена-Д) в растениях и в почве методом хроматографии в тонком слое** 179  
авторы: Березовский М.Н., Самосват Л.С., Никитин В.В.

**Определение диурона, ливурона, монурона, пропанида, солана, фалорана в воде, почве, овощах методом хроматографии в тонком слое** 184  
автор: Самосват Л.С.

**Колориметрический метод определения которана (пахтарона) в хлопковом масле** 186  
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошьян Т.В.

Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П.	193
Определение мельпрекса в воздухе авторы: Сорокина Л.В., Клисенго М.А.	199
Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое автор: Дроздова О.А.	203
Определение феназона в свекле, почве и воде авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А.	207
Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника авторы: Талилов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф.	213