

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 — 1987 г.

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного
государственного
санитарного врача СССР

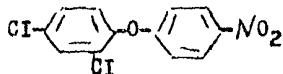
А.И.Заиченко
" 27 " апреля 1984 г.
№ 3026-84

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ НИТРОХЛОРА В ЛУКЕ, КАРТОФЕЛЕ,
СВЕКЛЕ И ПОЧВЕ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

(Дополнение к № 1539-76 от 20.12.76 г.)

I. Краткая характеристика препарата

Нитрохлор - предшественник гербицида, запрещенный к применению в сельском хозяйстве СССР. Действующее начало препарата 2,4-дихлор-фенил-4-нитрофениловый эфир.



$C_{12}H_7Cl_2N_0_3$
Мол. масса 284,1

Синонимы - нитрофен, *Nip*, *FW-925*, *ТОК-Е-25*.

В чистом виде светло-желтые кристаллы с T пд $70-71^{\circ}\text{C}$, давление паров при 40°C $8 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Хорошо растворим в гексане, бензоле, ацетоне, хуже в спиртах. Растворимость в воде при 20°C 0,7-1,2 мг/л.

ПДК нитрохлора для крыс 3050400 мг/кг для кроликов 1600420 мг/к
Остаточные количества нитрохлора во всех продуктах не допускаются.
ПДК в почве не установлена.

2. Методика определения нитрохлора в луке, картофеле, свекле и почве газожидкостной хроматографией

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении нитрохлора из исследуемого объекта ацетоном, очистке экстракта микросублимацией в вакууме и определении газожидкостной хроматографией.

2. I. 2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон измеряемых концентраций:
лук, картофель, свекла 0,01-2,0 мг/кг;
почва 0,03-6,0 мг/кг.

Предел обнаружения 0,1 мг в 2 мл хроматографируемого объема.

Предел обнаружения:
в луке, картофеле, свекле 0,01 мг/кг;
почве 0,03 мг/кг.

Среднее значение определения стандартных количеств нитрохлора в при $n=15$:

в луке, картофеле, свекле 77,9%,
в почве 77,7%.

Стандартное отклонение s при $n=15$:
лук, картофель, свекла $\pm 8,8\%$,
почва $\pm 7,4\%$.

Доверительный интервал среднего при $p=0,95$ и $n=5$:
лук, к артефель, свекла $77,9 \pm 11,3\%$;
почва $77,3 \pm 8,9\%$.

Размах вариации R :
лук, картофель, свекла 70,0-100%;
почва 70,0-89,5%.

2. I. 3. Избирательность метода

Метод селективен. Хлороганические пестициды, в том числе изомеры ГХЦГ, гептахлор, кельтан, пп'ДТ и его метаболиты определены не мешают.

2.2. Реактивы и материалы

Ацетон, ГОСТ 2603-79, чда, свежеперегнанный.

Гексан, ТУ 6-09-3375-78, чда, свежеперегнанный.

Na_2SO_4 , ГОСТ 4166-76, хч, безводный.

$NaCl$, ГОСТ 4283-77, хч.

Хроматон N -ДН-НМДС' (0,125-0,160 мл).

Жидкая фаза - полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС), ТУ 6-И-15-68.

Хром атон N -супер (0,16-0,20 мл) с 3% $SE-30$.

Стандартные растворы нитрохлора в гексане с содержанием 100 мкг/мл (раствор А) и 1 мкг/мл (раствор Б).

Для приготовления раствора А в мерную колбу ёмкостью 100 мл помещают навеску нитрохлора (10 мг), взятую на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г. Навеску растворяют в 10 мл гексана и доводят до метки тем же растворителем. Для приготовления раствора Б, из раствора А пипеткой

отбирают 1 мл раствора (100 мкг), переносят в мерную колбу ёмкостью 100 мл и доводят до метки тем же растворителем.

Раствора А и Б стабильны при хранении в холодильнике, при условии исключения испарения растворителя в течение одного года.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Хроматограф Цвет-Ю6 или аналогичный прибор с детектором по захвату электронов (ЛЗЗ).

Хроматографические колонки стеклянные, длиной 200 см и 120 см при внутреннем диаметре 3,5 мм.

Ротационный вакуумный испаритель с набором колб, ТУ 25-И-017-76

Механический встряхиватель, ТУ 64-1-1081-73

Колбы конические, ГОСТ 10394-72, на 500 и 250 мл.

Колбы плоскодонные, ГОСТ 10394-72, на 500 и 250 мл.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, на 100 мл.

Пипетки, ГОСТ 1770-74, на 10 и 1 мл.

Микросублиматор.

Воронки делительные, ГОСТ 10054-75, на 1 мл.

Пробирки с притертими пробками, ГОСТ 1770-74, на 10 мл.

Эксикатор, ГОСТ 6374-73.

Микрошприц на 10 мкл, тип МШ-10, ТУ 5Е2-833-024

Фарфоровая чашка.

Почвенное сито.

2.4. Подготовка к определению

Приготовление носителя с 2% ЦДЭС. В круглодонную колбу ёмкостью 500 мл помещают навеску ЦДЭС (1г), взвешенную на аналитических весах с точностью $\pm 0,02$ г, растворяют ее в 200 мл хлороформа. В полученный раствор при непрерывном плавном помешивании постепенно насыпают 49 г хроматона N-AW-H/105 (0,125-0,160 мм). По объему раствора должно быть не менее, чем в два раза больше насыщенного объема сорбента. С помощью ротационного вакуумного испарителя, при слабом нагревании водяной бани, удаляют растворитель. После того, как носитель при вращении колбы начинает легко осипаться со стенок колбы, его переносят в фарфоровую чашку и выдерживают в сушильном шкафу при температуре $60-70^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа. После охлаждения в эксикаторе G носитель переносят в темную склянку с плотной пробкой.

Приготовление колонок. Для заполнения колонки носителем, в ее выходной конец вставляют тампон из термостойкой ваты, затем этим же концом колонку подсоединяют к линии вакуума. Колонку заполняют при слабом вакууме, "засасывая" в колонку подготовленный вышеуказанный способом или готовый товарный носитель. Периодически заполненную часть колонки уплотняют постукиванием резиновым вакуумным шлангом. После равномерного уплотнения насадки, колонку отсоединяют от вакуумной линии, входной конец ее закрывают тампоном из термостойкой ваты и подсоединяют колонку к испарителю хроматографа, без подсоединения к детектору. Колонку кондиционируют при скорости азота 75 мл/мин сначала в режиме программирования температуры от 50 до 210⁰С со скоростью нагрева 4⁰С/мин, а затем в изотермическом режиме при 210⁰С в течение 10 час. После завершения кондиционирования, колонку подсоединяют к детектору, и общую подготовку прибора проводят согласно инструкции.

2.5. Отбор проб.

Отбор проб проводят в соответствии с "Унифицированными практиками

отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды^{для определения микроколичеств пестицидов,} утвержденными Минздравом СССР 21 августа 1979г. №2051-79

2.6. Подготовка проб к анализу

Лук шинкуют, а картофель и свеклу измельчают с помощью ножа до кусочков с размерами граней 0,3-0,5 см. Для анализа отбирают 25 г средней пробы. Воздушно-сухую почву в естественно-влажном состоянии просеивают от камней и прочих инородных предметов через почвенное сито. Для анализа отбирают 10 г. почвы.

2.7. Проведение определения

Лук, картофель, свекла. Навеску анализируемой пробы (25 г) помещают в плоскодонную колбу емкостью 500 мл, заливают 75 мл ацетона и экстрагируют нитрохлором с помощью механического встряхивания колбы в течение 30 мин. Экстракт фильтруют в делительную воронку емкостью 1 л. Экстракцию нитрохлора ацетоном, порциями по 50 мл, повторяют еще два раза. К объединенному ацетоновому экстракту добавляют 350 мл дистилированной воды, около 10 г хлористого натрия и нитрохлор экстрагируют три раза гексаном, порциями по 50 мл. Объединенный гексановый экстракт сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют через пористый фильтр в круглодонную колбу на 250 мл и с помощью ратационного вакуумного испарителя концентрируют раствор до объема 1-2 мл. Остаток количественно с помощью 3 мл ацетона переносят в патрон сублиматора, и на горячей водяной бане из патрона полностью удаляют растворитель. Патрон сублиматора в верхней части ^(10-15 см) слегка смазывают вакуумной смазкой и плотно вставляют в патрон сублиматора.

К сублиматору подключают холодную воду, вакуум и проводят сублимацию на кипящей водяной бане при давлении 0,3 - 0,4 мм рт.ст. в течение 20 мин. После окончания сублимации, от сублиматора отсоединяют вакуум, осторожно вынимают палец сублиматора из патрона, избегая соприкосновения его со шлифом, смазанным смазкой. Нитрохлор смыают с пальца сублиматора Юмл ацетона в мерную пробирку емкостью Юмл. В хроматограф вводят 2мл полученного раствора.

Почва. Навеску анализируемой почвы (Юг) помещают в коническую колбу на 250мл, тщательно увлажняют при помощи пипетки 2 -3мл дистилированной воды, и нитрохлор экстрагируют трижды гексаном, порциями по 50 мл. При каждой экстракции колбу встряхивают на механическом встряхивателе в течение 3 мин, а затем раствор фильтруют в плоскодонную колбу емкостью 250мл. С помощью ротационного вакуумного испарителя раствор концентрируют до объема 1-2мл. Остаток количественно, при помощи ацетона, переносят в патрон сублиматора. Далее проводят все операции описанные выше.

Условия хроматографирования

Хроматограф Цвет-Юб с ДЭЭ.

Скорость протяжки ленты самописца 0,33 см/мин.

Рабочая шкала электрометра $5 \cdot 10^{-11} \text{ А}$.

Скорость азота 80мл/мин

Насадка колонки	% SE-30 на хроматоне N- супер(0,16-0,20мм)	% ПДЭГС на хроматоне N-AW-HMDS (0,125-0,16мм)
Длина колонки, см	150	200
Внутренний диаметр, мм	3,5	3,5
Температура колонки, $^{\circ}\text{С}$	220	210
испарителя, $^{\circ}\text{С}$	230	230
термостата, детектора, $^{\circ}\text{С}$	240	240
Время удерживания:		
нитрохлора	5'07''	11'55''
пп'ДДЕ	4'00''	10'36''
пп'ДД	6'00''	13'15''
пп'ДДТ	7'00''	17'35''
Линейный диапазон определения, нг	0,1-2,0	0,2-2,0
		0,1-2,0

В хроматограф вводят 2мкл раствора рабочей пробы или стандартного раствора.

2.8. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки, по градуировочному графику.

Содержание нитрохлора в анализируемой пробе в мг/кг вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{пр}} \cdot V}{V_a \cdot A} \text{ мг/кг, где:}$$

$C_{\text{пр}}$ - количество нитрохлора, найденное в рабочей пробе по градуировочному графику, мг;

V_a - объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл (2мкл);

V - объем рабочего раствора, мл (10мл);

A - навеска анализируемой пробы, г.

Если при введении в хроматограф получается слишком большие пики или происходит "закаливание", к рабочему раствору пипеткой добавляют известное количество гексана и анализируют более разбавленный раствор.

Для построения градуировочного графика в хроматограф последовательно вводят по 2 мкл, в трех повторностях, стандартные растворы нитрохлора в гексане с содержанием 0,05; 0,1; 0,2; 0,7; 1,0 мкг/мл.

Для приготовления серии стандартных растворов в пробирки емкостью 10мл вносят пипеткой 0,5; 1; 2; 5; 7 мл стандартного раствора Б, а затем в каждую пробирку последовательно добавляют пипеткой 9,5; 9;

8; 5; 3 мл гексана. Пробирки закрывают притертой пробкой и ее содержимое тщательно перемешивают. Серии стандартных растворов готовы каждый раз при построении или проверке градуировочного графика.

Проверку градуировочного графика осуществляют ежемесячно или при изменении условий хроматографирования.

3. Требования безопасности

Соблюдать правила безопасности, принятые для работы с легко воспламеняющимися жидкостями.

4. Разработчики

Временные методические указания разработаны Л.И.Некрасовой,
Р.Ф.Кориковой во Всесоюзном НИИ химических средств защиты расте-
ний с опытным заводом, г. Москва