

**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 по болезням растений и сорнякам

Москва - 1987 г.

Настоящие методические указания пред назначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрономических, колхозально-технических лабораторий Госагропрома СССР и лабораторий других Министерств и ведомств, занимающихся определением остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и пищевой среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических нормативов.

Методические указания одобрены 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

Л.Г.Александрова, Д.Б.Гиренко, А.А.Калашник (зам. председателя),
М.А.Кышсанто (председатель), Г.И.Изроткова, В.Е.Кривачук,
Г.А.Хохольская, А.М.Шмитгудина.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

А.И.ЗАЙЧЕНКО

"31" июля 1984 г.

№ 3074 -84

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

I. Краткая характеристика вещества.

Название по номенклатуре СЭВ, ИСО: пентахлорфенолят натрия.
Химическое название: пентахлорфенолят натрия.

Структурная формула:

Эмпирическая формула: $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}_2\text{Na}$

Молекулярная масса 288,5

Синонимы – алькатокс, дипентокс, пентафенат, реванд.

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
ветвях, листьях, коре и плодах ядовитыи 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 метоксицентахлорбензола, 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 + 0,08 мг/кг.

Предел обнаружения 0,00005 мкг.

Предел обнаружения в пробе 0,002 мг/кг

Среднее значение определения стандартных количеств пентахлорфенолата 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 ± 7,0 %.

2.1.3. Избирательность метода.

Определению не мешают производные фенола и компоненты феноксипропионидной обмазки СНС-1 /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 сернистый 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 1/

Диазометан /получение см. приложение 2/

Хроматон № AW-DMCS /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.

Колонка стеклянная размером 180 х 0,3 см

Колбы мерные, цилиндры, мензурки, ГОСТ 1770-74

Колбы грушевидные для отгонки растворителя емкостью 100 мл

Стаканы химические емкостью 100 мл, ГОСТ 10394-72

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

Пищетки различной емкости, ГОСТ 20292-74

Пробирки градуированные со штифтом, ГОСТ 10515-75, емкостью 5 мл
Воронка Бихнера.

Воронки конусообразные 56, 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, коагулируемого и калибровочных растворов и построение калибровочного графика.

Стандартный раствор пентахлорфенола в 1 концентрации 1 мг/мл готовят растворением навески, соответствующей 0,01... г чистого вещества, в 10 мл этилового спирта.

Стандартный раствор пентахлорфенола в 2 концентрации 0,05 мг/мл готовят разбавлением 0,5 мл стандартного раствора в 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 пр вливают 10 мл с-фенфорной кислоты и доливают до 1 л водой.

При построении калибровочного графика для определения пентахлорфенола готовят 10 искусственных смесей: в пробирки с притертными пробками помещают 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 мкл стандартного раствора в 2, металируют все смеси диазометром, выпаривают содержимое пробирок досуха и растворяют сухой остаток в каждой пробирке в 1 мл гексана.

Хроматографируют по 2 мкг полученных растворов. Измеряют высоты пиков, соответствующие полученному в результате метилирования диазометаном метоксиспентахлорбензолу, и строят график зависимости высоты пика в мкм от количества взятого для метилирования пентахлорфенола в нг.

2.4.2. Приготовление насадки для хроматографической колонки и ее кондиционирование.

Взвешивают на технических весах полистиленликольсуцинат в количестве 5 % от веса хроматона, растворяют в ацетоне, высыпают в раствор хроматона и тщательно перемешивают в течение 15-20 мин. Затем растворитель выпаривают на водяной бане, насадку под высушивают в сушильном шкафу при 100⁰С в течение двух часов. Насадку засыпают в колонку, уплотняют, устанавливают колонку в термостат хроматографа и стабилизируют в токе азота особой частоты при температуре 220⁰С в течение 8-10 ч, не подключая к детектору.

2.5. Отбор проб.

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, помешают 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 Бихнера 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 промывают по каплям эфирный раствор диазометана до тех пор, пока не прекратится его обесцвечивание. Эфир выпаривают досуха в токе воздуха. Сухой остаток растворяют в 1 мл мексана и аликвоту раствора хроматографируют.

Условия хроматографирования:

Колонка стеклянная размером 180 x 0,3 см

Насадка для колонки - хроматон 5-AW-ДМС 5 /Фр.0,20-0,25 мм/
с 5 % полистиленцаприлиновусуцината

Газ-носитель - азот особой чистоты

Т ($^{\circ}$ С) термостата колонок 200° С, детектора 250° С, вспаривателя 230° С

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

Скорость движения картограммы 220 мм/ч

Рабочая шкала электрометра 10 x 10^{-12} а

Рабочая шкала потенциометра I мв

Время удерживания метоксипентахлорбензола 1,5 мин

Хроматографирование каждой пробы проводят трижды. Замеряют на хроматограммах высоту пика, с соответствующего метоксипентахлор-
бензолу и по калибровочному графику находят количество пентахлор-
фенола.

2.7. Обработка результатов анализа.

Содержание пентахлорфенолита на $\text{т流淌} / \text{X} /$ в мг/кг вычисляют по формуле:

$$X = \frac{K_2 P}{B}, \text{ где:}$$

K_2 - коэффициент пересчета, равный 1,0825;

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

B - навеска исследуемой пробы, г.

3. Требования безопасности.

Соблюдать все требования безопасности при работе в химичес-
кой лаборатории.

4. Методические указания подготовлены:

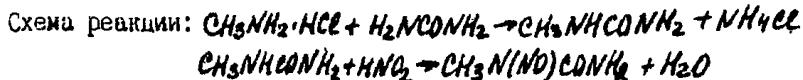
Пиленковой И.И.,

Фатьяновой А.Д.,

Мустаевой Л.Н.

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

Получение нитрозометилмочевины



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

Затем доливают столько воды, чтобы общая масса достигла 500г и прибавляют 30г 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 азотисто-кислого 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 вспыхивает на поверхность в виде кристаллического пенистого осадка, который немедленно отмытьтровывают через воронку Бюхнера, хорошо отжимают. Кристаллы размешивают до образования пасты с 30 мл холодной воды, отсасывают, отжимают и сушат в вакум-эксканторе до постоянного веса.

Выход 105-110г, 66-72% от теоретического (прим.2)

Примечания: 1. Метиламин применяется либо в виде водного раствора, либо в виде гидратата.

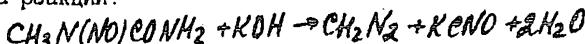
2. Полученный таким образом препарат можно хранить в холодильнике длительное время.

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

Приложение 2

Получение диазометана

Схема реакции:



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

Колбу присоединяют к холостильнику, 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 водянную баню, нагретую до 50°C. Эфир в колбе доводят 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 небольшими порциями раствор диазометана в диэтиловом эфире до прекращения обесцвечивания. Затем взбалтывают и выпаривают на воздухе досуха.