

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМПЛОКС ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ  
С ВРЕДИТЕЛЯМИ, БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МХХ СССР

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

Часть VIII

Москва - 1977 г.

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

Утверждено

Министерством здравоохранения  
СССР  
1976 г.

МЕТОДАЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В  
ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

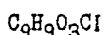
Часть VIII

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

Москва - 1977 г.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ 4-ХЛОР-2-МЕТИЛФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ / 2М-4Х / В ВОДЕ, РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ И ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Краткая характеристика препарата



Мол.вес 200,62

4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота / 2М-4Х / - белое кристаллическое вещество с температурой плавления 120,0 - 120,2°C, стабильное при хранении как в кристаллическом состоянии, так и в виде растворов. Хорошо растворяется в органических растворителях. В 100 г растворителя / 25°C / растворяется: в этаноле 153 г, в диэтиловом эфире 77 г, в толуоле 6 г, в ксилоле 5 г. Хорошо растворима в четыреххлористом углероде, диалорэтаноле, бензоле, хлорбензоле.

В 100 мл воды при 20°C растворяется 0,063 г кислоты. Константа диссоциации  $5,4 \cdot 10^{-4}$ . Применяется чаще всего в виде натревой соли / декотекс /.

Принцип метода \*

Метод основан на экстракции 2М-4Х из анализируемой пробы органическим растворителем с последующим определением в виде метилового эфира бромпроизводного 2М-4Х с помощью газо-жидкостной хроматографии. При необходимости определения содержания в пробе солей 2М-4Х используются методы, приведенные ниже, так как при экстракции из пробы соли 2М-4Х превращаются в 2М-4Х кислоту.

Чувствительность определения в воде - 0,002 мг/л, в растительном материале - 0,02 мг/кг<sub>1</sub> в сливочном масле - 0,05 мг/кг. Процент определения в воде 84,5% ± 8,4%, в зерне - 78,0% ± 4,5%, в сливочном масле - 74,0% ± 7,9%.

\* В.Д.Чмиль, М.А.Клисенко. ВНИИТИНТОКС, утвержден 20 декабря, № 1543-76.

## Реактивы и растворы

Безводный сульфат натрия, х.ч.  
Н-гексан, х.ч. / перегнанный /  
Диэтиловый эфир, х.ч.  
Бикарбонат натрия, х.ч., 3%-ный водный раствор  
Диметилсульфат, х.ч., 5%-ный / 1%-объемные / раствор в абсолютном метиловом спирте  
Метиловый спирт, абсолютный  
O, OI и раствор метилсульфата натрия / х.ч. / в воде, насыщен-  
щенной хлористым натрием  
Силиконовый эластомер SE-30  
Серная кислота, х.ч., 10%-ный водный раствор  
Соляная кислота, концентрированная, х.ч.  
Смесь растворителей I: I ч. 10%-ного водного раствора серной  
кислоты + 1,5 ч. 95%-ного этилового спирта + 2,5 ч. петролей-  
ного эфира + 7,5 ч. диэтилового эфира  
Смесь растворителей II: I ч. диэтилового эфира + 1 ч. петролей-  
ного эфира  
Петролейный эфир / т.кип. 40° - 70°C /  
Хлористый натрий, х.ч.  
Хроматон Н, 0,16 - 0,20 мм, промытый кислотой и силициро-  
ванный ДМКС  
Стандартные растворы 2М-4Х / 4-хлор-2-метилфеноксиуксусной  
кислоты / в метаноле и диэтиловом эфире с содержанием 25 мкг/мл  
Фосфорно-вольфрамовая / фосфорно-молибденовая кислота /,  
40%-ный водный раствор  
5%-ный раствор брома в четыреххлористом углеороде, насыщенный  
йодом

## Приборы и посуда

Газовый хроматограф с электронно-захватным детектором /Цвет-5,  
Цвет-106, G C-1C-фирмы Шимадзу и др. /  
Делительные воронки на 500, 1000 и 1500 мл  
Стеклоянная колонка длиной 20 см и внутренним диаметром 3 см  
Колба Вунзена на 500 мл  
Воронка Бюхнера, диаметр 15 см  
Грушевидные колбы на 100 мл

Аппарат для встряхивания  
Ротационный испаритель ИР-1  
Колбы конические с графитовой пробкой на 250 мл  
Водяная баня  
Контактный термометр на 100°C  
Мерные колбы на 10 и 100 мл  
Вакуумный водоструйный насос  
Холодильник Лавика

#### Ход анализа

Вода. Пробу воды / 250 - 1000 мл / помещают в делительную воронку, подкисляют 10%-ным водным раствором серной кислоты до pH ~ 3 / индикаторная бумага / и экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира / 100, 50 и 50 мл /. Объединенный эфирный экстракт помещают в делительную воронку, прибавляют 75 мл 3%-ного водного раствора бикарбоната натрия и экстрагируют 3 минуты. После расслоения фаз собирают нижний водный слой. Повторяют экстракцию еще двумя порциями по 50 мл раствора бикарбоната натрия. Объединенный бикарбонатный экстракт промывают тремя порциями по 50 мл петroleйного эфира, отбрасывая этот эфир, подкисляют 10%-ным водным раствором серной кислоты до pH ~ 3 и трижды экстрагируют диэтиловым эфиром по 50 мл. Объединенный эфирный экстракт сушат, пропуская через стеклянную колонку, заполненную безводным сульфатом натрия / 20 г /. Растворитель удаляют на ротационном испарителе в грушевидной колбе на 100 мл и к сухому остатку прибавляют 0,2 мл 5%-ного раствора брома в четыреххлористом углероде насыщенном иодом. Колбу закрывают притертой пробкой, встряхивают и оставляют на 24 часа. Затем помещают колбу на водяную баню / температура 50°C / и под вакуумом упаривают содержимое колбы до сухого остатка. Затем приливают в колбу 3 мл 5%-ного раствора диметилсульфата в безводном метаноле, 1 г безводного сульфата натрия, тщательно ополаскивают стенки колбы, присоединяют к колбе обратный холодильник и помещают на водяную баню / температура 55°C / на 10 минут. После окончания реакции метилирования содержимое колбы охлаждают под водопроводной водой, прибавляют 3 мл 0,01 н раствора метабисульфата натрия в насыщенном водном растворе хлористого натрия, 1 мл н-гек-

сана и энергично встряхивают в течение 2-х минут. После разделения фаз вводят в хроматограф 3 мкл гексанового слоя и хроматографируют при следующих условиях: стеклянная спиральная колонка / длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм /, заполненная хроматоном Н, 0,16 - 0,20 мм, промытым кислотой и силицированным ДМКС с 5% S E-30, скорость газа-носителя / азот особой чистоты / через колонку 50 мл/мин, скорость продувочного газа / азот особой чистоты / через детектор постоянной скорости рекомбинации / хроматограф ЦВЕТ-106 / 150 мл/мин; температура термостата колонок 190°C, температура термостата детектора 220°C, температура испарителя 220°C, шкала электрометра 20·10<sup>-12</sup>а, скорость диаграммной ленты потенциометра 240 мм/ час. Порядок выхода из колонки хроматографируемых веществ: первое производное 2М-4Х / абсолютное время удерживания 13 мин. 58,5 сек. /, второе производное 2М-4Х / абсолютное время удерживания 15 мин. 33,2 сек. /. Хроматографирование одной пробы проводят дважды. Измеряют на хроматограммах высоты пиков первого бромпроизводного 2М-4Х, вычисляют среднее значение этой высоты из двух параллельных определений и проводят количественное определение 2М-4Х по методу абсолютной калибровки. Для приготовления стандарта приливают в грушевидную колбу 2 мкл стандартного раствора 2М-4Х в диэтиловом эфире и проводят бромирование и метилирование так, как это описано выше. Перед проведением серийных определений необходимо установить процент определения / процент возврата / 2М-4Х из проб, к которым предварительно добавлены различные количества 2М-4Х.

Растительный материал. Измельченную пробу / 50 г / экстрагируют тремя порциями по 50 мл смеси растворителей I в конической колбе с притертой пробкой на аппарате для встряхивания. Продолжительность каждой экстракции 15 мин. Пробы с низким содержанием влаги увлажняют перед экстрагированием дистиллированной водой / 10-15 мл /. После окончания последней экстракции кашку отфильтровывают на воронке Бюхнера под вакуумом и остаток на фильтре промывают двумя порциями по 50 мл смеси растворителей II. Объединенный экстракт переносят в измерительную воронку, прибавляют 15 мл 40%-ного водного раствора фосфорно-молибденовой / или фосфорно-вольфрамовой /

кислоты, 15 мл концентрированной соляной кислоты и содержащее периодически встряхивают в течение 15 минут. После разделения слоев нижний / водный / слой однократно экстрагируют 30 мл смеси растворителей II и этот экстракт объединяют с верхним слоем. Объединенный экстракт переносят в делительную воронку, прибавляют 75 мл 3%-ного водного раствора бикарбоната натрия и далее поступают так, как это описано при определении ЭМ-4X в воде.

Сливочное масло. Пробу масла / 25-50 г / растворяют в 250 мл петролейного эфира и трижды экстрагируют 3%-ным водным раствором бикарбоната натрия / 3x75 мл /. Объединенный бикарбонатный экстракт промывает четырьмя порциями петролевого эфира, отгонявая этот эфир. Бикарбонатный экстракт подкисляют 10%-ным водным раствором серной кислоты до pH ~ 3 и далее поступают так, как это описано при определении в воде.

#### Расчет результатов анализа

Для определения содержания дилапона в пробе используют следующую формулу:

$$X = \frac{100 A N_2 V_2}{N_1 V_1 P R} \quad , \text{ где}$$

- X - количество препарата в пробе, мг/л или мг/кг
- A - количество стандарта, введенное в хроматограф, мг
- N<sub>1</sub> - высота пика стандарта, мм
- N<sub>2</sub> - высота пика препарата в пробе, мм
- V<sub>1</sub> - объем экстракта, введенный в хроматограф, мкл
- V<sub>2</sub> - общий объем упаренного экстракта, мкл
- P - количество анализируемой пробы, л или кг
- R - процент определения, найденный предварительно, %