

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,  
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

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

ЧАСТЬ XIV-я

Москва - 1984

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

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

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

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПитМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ :

Л.Г. Александрова, Д.В. Гиренко, А.А. Калинина (секретарь),  
М.А. Клисенко (председатель), Г.И. Короткова, Г.А. Хохоль-  
кова ( зам. председателя), В.Е. Кривенчук.

## " УТВЕРЖДАЮ "

Заместитель Главного Государст-  
венного санитарного врача СССР

А.И. Заиченко

" 6 " августа 1981 г.

№ 2427-31

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
ЛОНТРЕЛА В ВОДЕ, ПОЧВЕ И РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ ГАЗО-  
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

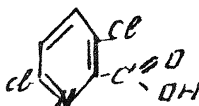
I. Краткая характеристика препарата

Лонтрел – торговая марка фирмы ДАУ для гербицидных композиций, содержащих 3,6-дихлорпиколиновую кислоту /ДХПК/.

Химическое и общее название : 3,6-дихлорпиколиновая кислота, Дауко 290.

Эмпирическая формула:  $C_6H_3Cl_2O_2$

Структурная формула :



М.н. 192

По физическим свойствам белое кристаллическое вещество с температурой плавления 151–152°C. Давление пара при 25°C –  $1,2 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. Растворимость при температуре 20°C /граммов 3,6-ДХПК на 100 мл растворителя/: вода 0,1; ацетон, ксилол, метанол – 25.

Острая токсичность 3,6- ДХПК для крыс ЛД<sub>50</sub>–5000 мг/кг живого веса. Выпускается в виде водного раствора соли с этиламиноом с содержанием кислоты 100 и 300 г/л, а также в виде смесей с 2М–4ХП / также в виде солей с этиламиноом/.

3,6-ДХПК – селективный гербицид, эффективный против сорняков устойчивых к феноксиуксусным и феноксипропионовым кислотам в посевах хлебных злаков, сорго, льна, двудольных трав, сахарной свеклы и рапса. Применяется также в смеси с другими гербицидами после всходов в дозах 50–200 г/га.

## 2. Методика определения Лонтрела в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии.

### 2.1. Основные положения

#### 2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении лонтрела из объекта раствором щелочи, перегонки пробы в дистилловый эфир, метилировании и определении на хроматографе с детектором по захвату электронов в виде метилового эфира 3,5-дихлорпиколиновой кислоты.

#### 2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Диапазон определяемых концентраций:

Вода - 0,0006 мг/л-0,006 мг/л;

Почва - 0,001 ± 0,01 мг/кг;

Растения - 0,004 ± 0,04 мг/кг

Предел обнаружения метилового эфира 3,5-ДХПК-0,01 мкг.

Предел обнаружения :

Вода - 0,0006 мг/л;

Почва - 0,001 мг/кг;

Растения - 0,004 мг/кг

Среднее значение определения стандартных количеств лонтрела в % при  $n=3$  для почвы и воды,  $n=6$  для растений:

Вода - 102;

Почва - 98;

Растения - 88

Стандартное отклонение в % :

Вода - ± 1,86;

Почва - ± 2,68;

Растения - ± 3,77

Относительное стандартное отклонение  $S_d$  в % :

Вода -  $\pm 0,02$  ;

Почва -  $\pm 0,03$  ;

Растения  $\pm 0,05$

Доверительный интервал для среднего в % при  $P=0,95$  и  $n=8$   
для почвы и  $n=6$  для растений:

Вода -  $102 \pm 1,51$  ;

Почва -  $96 \pm 2,20$  ;

Растения -  $83 \pm 3,77$

### 2.1.3. Избирательность метода

Метод избирателен в присутствии пиклорама /4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты/.

### 2.2. Реактивы и материалы

Ортофосфорная кислота, ГОСТ 6552 -80

Натрий хлористый, чда, ГОСТ 4233-77

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76

Диазометан, готовится по прописи приведенной в 2.4.2.

Соляная кислота, х.ч., ГОСТ 3118-67

Солянокислый метиламин, ГОСТ 5456-65

Мочевина, х.ч., ГОСТ 6691-77

Нитрат натрия, х.ч., ГОСТ 4197-74

Серная кислота, ГОСТ 4204-66

Азотнокислое серебро, ГОСТ 1277-75

Нитрозо метилмочевина, готовится по прописи, изложенной в 2,4,2.

Диэтиловый эфир, ГОСТ 6265-74

Гидроксид натрия, ГОСТ 4328-77, х.ч.

Метанол, ГОСТ 6091 -77

Этанол ректификат, ГОСТ 5962-67, I сорт /ТУ 19-II-39-69/

Н-гексан, ТУ 6-09-3375-78

Бумажные фильтры, ТУ 6-09-1678-77

Пластинки "Schleicher", Т-4 -56068 -76/СССР/

3,6-дихлорпиколиновая кислота, хч.

Метиловый эфир 3,6 дихлорпиколиновой кислоты, хч

### 2.3. Приборы, аппаратура, посуда

Хроматограф "Дет"-106 с детектором по захвату электронов

Колонка стеклянная, длиной 180 см, диаметр 2 мм

Твердый носитель хроматон-*N-AW-DMS* /0,20-0,25 мм/  
с нанесенной фазой *S-E-30* /5%/

Пенный расходомер

Кислородный редуктор, ГОСТ 5.1381-72

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293 -74

Механический встряхиватель, МРТУ 2451-64

Испаритель вакуумный ротационный ИР -ИМТУ 25-II-917-74

Делительные воронки на 500 мл, ГОСТ 10054-75

Колбы конические на 500 мл, ГОСТ 10394-72

Химические стаканы, ГОСТ 10394 -72

Пипетки емк. 1, 5, 10 мл., ГОСТ 1770-74

Мерные цилиндры, ГОСТ 1770-74

Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74

Лампа ртутно-кварцевая ОКН-11, ТУ64 -I-1618-1,2

Колбы грушевидные, ГОСТ 10394-72

Вакуумный насос, ТУ-64-1-861-72

Обратный холодильник Либиха, ГОСТ 9499-70

Баня водяная, ТУ64-1-2850 -76

Микрошприц МШ-Ю

Сито с отверстиями 1 мм

Мельница электрическая для с/х культур, ТУ 46-22-236-76

Центрифуга ДН-1

Колба Бунзена, ГОСТ 6514-75

Воронка Бюхнера, ГОСТ 9147-73

Капилляры для нанесения образцов на пластинки

Хроматографическая камера, ГОСТ 10565 -75

#### 2.4. Подготовка к определению.

##### 2.4.1. Отбор проб и подготовка к определению.

Отбор проб производят в соответствии с унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды, утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.1979 г. за № 2051-79.

Перед определением почву тщательно растирают и пропускают через сито с отверстиями 1 мм. Растительный материал размалывают на мельнице или гомогенизируют.

2.4.2. Приготовление нитрозометилмочевины: в 1-литровую круглодонную колбу наливают 100 г /105 мл/ 25%-ного водного раствора метиламина добавляют концентрированную соляную кислоту 92,8 г/78 мл/, 57,2 мл дистиллированной воды и 150 г мочевины.

Раствор медленно кипятят на глицериновой бане при температуре 120°C с обратным холодильником в течение 2 час. 45 мин., затем повышают температуру бани до 127°C и кипятят более энергично еще 15 мин. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, растворяют 55 г азотнокислого натрия и охлаждают до 0°C.

В 2-х литровом стакане /который охлаждают в бане со льдом и солью /готовит смесь из 300 г льда и 50 г концентрированной серной кислоты и к этому раствору при помешивании приливает холодный раствор метилмочевины и нитрата, полученный ранее, с такой скоростью, чтобы температура не повышалась более 0°.

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 хранят в холодильнике в склянке с притертой пробкой.

#### 2.4.3. М е т и л и р о в а н и е.

Метилирование сухого остатка 3,6-дихлорпиколиновой кислоты можно проводить диазومتаном двумя способами.

1-й способ описан нами в "Методических указаниях по определению пиклорамы методом газо-жидкостной хроматографии", утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 1879 5.06.1978 г.

2-й способ. В колбу на 250 мл заливает 36 мл 40% гидроксида калия и 100 мл диэтилового эфира. Помещает в колбу со льдом и поваренной солью, при охлаждении добавляют нитрозометилмочевину до получения интенсивной желтой окраски. Насыщенный диазومتаном эфирный слой переносят в сухую емкость и сушат над кристаллической гидроокисью калия. Для метилирования в емкость с сухим остатком 3,6-дихлорпиколиновой кислоты приливают 5 мл насыщенного эфирного раствора, закрывают пробкой и выдерживают не менее часа. Упари-



вайт досуха. Сухой остаток растворяют в этиловом эфире и хроматографируют для воды и почвы, а для растений переходят к очистке.

#### 2.4.4. Построение калибровочной кривой.

Для построения калибровочной кривой готовят серию концентрации 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мкг/мл химически чистой 3,6-дихлорпиколиновой кислоты. Готовят 10 проб воды, почвы и растительного материала и вносят в них по одному миллилитру стандартного раствора, начиная с меньшей концентрации /модельные образцы/. Дают экспозицию не меньше часа и приступают к экстракции, как будет описано ниже для воды, почвы и растений. После хроматографии на основании полученных данных, проводят построение калибровочной кривой. По оси координат откладывают высоту или площадь пика, по оси абсцисс - концентрацию в мкг/мл.

#### 2.4.5. Условия хроматографирования.

Скорость газа-носителя /азот особой чистоты/ через колонку-30 мл/мин, через детектор-30 мл/мин. Температура испарителя-250°C, термостата колонки-180°C, термостата детектора-280°C. Шкала электрометра 2,5  $\times 10^{-10}$  А. Скорость движения диаграммной ленты самописца-30 см/час. Качественная идентификация проводится путем сравнения времен удерживания метилового эфира 3,6-дихлорпиколиновой кислоты /стандарта/ и анализируемого вещества при разных температурах колонки и применении дополнительно фазы 0V-17. Абсолютное время удерживания метилового эфира 3,6-дихлорпиколиновой кислоты на колонке с фазой 17E-30-104, на фазе 0V-17,-121 сек. Количественное определение производят методом абсолютной калибровки на модельных образцах.

При разработке методики для растений использовали следующие условия хроматографирования: скорость потока газа-носителя :

через колонку — 40 мл/мин, через детектор — 160 мл/мин. Температура испарителя — 250°С, термостата колонки — 200°С, термостата детектора — 250°С. Неподвижная фаза  $C_{18}$ -I. В этих условиях приведенное время удерживания метилового эфира 3,6-дихлорпиколиновой кислоты составляет 40 сек, абсолютное время удерживания — 60 сек.

## 2.5. Проведение определения.

### 2.5.1. Определение лонтрежа в воде.

Пробу /250 мл/ воды помещают в делительную воронку на 500 мл, подкисляют ортофосфорной кислотой до pH 1-2. Прибавляют 40 г хлорида натрия, экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира /100, 100 и 50 мл/. Объединенный эфирный экстракт сушат над безводным сульфатом натрия /5 г/ и упаривают досуха на ротационном испарителе при температуре 40°С. Сухой остаток метилируют, как описано выше, упаривают, растворяют в 1-2 мл этилового спирта и хроматографируют. Если концентрация превышает линейный диапазон детектирования пробу разбавляют.

### 2.5.2. Определение лонтрежа в почве.

Подготовленный образец почвы /50 г/ помещают в колбу на 250 мл, заливают 100 мл 0,01 н раствора гидроокиси калия, экстрагируют на механическом встряхивателе 40 минут. Супернатант декантируют. Осадок еще дважды экстрагируют 100 и 50 мл гидроокиси калия. Объединенный супернатант центрифугируют 10 минут при 5000 об/мин. К раствору добавляют 40 г хлористого натрия, переносят раствор в делительную воронку, далее поступают как описано для воды.

После построения шкалы для установления процента обнаружения брали по две повторности воды /250 мл/ и почвы /50 г/ и вносили в них химически чистую 3,6-дихлорпиколиновую кислоту. После часовой экспозиции приступали к анализу как описано для воды и почвы.

### 2.5.3. Определение лонгела в растениях.

Подготовленный образец растительного материала /20г/ переносят в кофю и заливают 200 мл 0,01 н гидроокиси калия, далее прорабатывают как описано для почвы. После метилирования приступают к очистке. Упаривают раствор на ротационном испарителе до объема приблизительно 0,5 мл. Наносят этот раствор на пластину *Schleif* Двядь опаласкивают концентратор 0,5 мл 30% этилового эфира в гексане, каждый раз нанося раствор на пластинку. Пластинку помещают в хроматографическую камеру. Подложная фаза—смесь диэтилового эфира с н-гексаном в соотношении 1:1 *Rf*-0,5.

Экстрагируют метиловый эфир 3,6-дихлорпиколиновой кислоты с пластинки 50%-ным диэтиловым эфиром в н-гексане. Испаряют до-суха, растворяют в 1-2 мл того же растворителя и хроматографируют как описано в пункте 2.4.5.

Следует регулярно проверять *Rf*. Для этого на пластинку наносится стандартный раствор, содержащий метиловый эфир 3,6-дихлорпиколиновой кислоты, разгоняют в камере, подсушивают, опрыскивают 2,5%-ным аммиачным раствором нитрата серебра и выдерживают под ртутно-кварцевой лампой до появления пятен. Метиловый эфир 3,6-ДХПК обнаруживается в виде темно-бурых пятен.

### 2.5.4. Условия хроматографирования.

Условия хроматографирования приведены в 2.4.5.

### 2.6. Обработка результатов анализа.

Вычисление содержания исходного вещества производится по формуле

$$X = \frac{A}{H}, \text{ где:}$$

H — содержание 3,6-дихлорпиколиновой кислоты в образце, в мг/кг;

A — содержание 3,6-дихлорпиколиновой кислоты в мкг, определенное на хроматографе;

N - навеска анализируемого вещества в г или мг /для воды/

### 3. Требования безопасности.

-----

При проведении анализа следует соблюдать обычные правила техники безопасности при работе в лаборатории. Особое внимание следует обращать на безопасность работы с диазометаном. Следует помнить, что диазометан является взрывоопасным и ядовитым газом, опасным при попадании на кожу и в глаза.

### 4. Разработчики.

Настоящая методика "Определение лонтреля в воде и почве" разработана с.н.с. Поповым В.Г. ВНИИХлесхоз,

"Определение лонтреля в растениях" - с.н.с. Юдиным Б.И. и  
Лобановым Г.Л., ТСХА г.Москва.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

## I. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ:

	стр.
Агелона и ситрина . . . . .	3
Актеллика и примипида . . . . .	8
Алара . . . . .	13
Бензоилпропэтила и этилового эфира N-3,4- дихлор- фенилаланина . . . . .	17
Беномила и БМК . . . . .	22
Бентазона . . . . .	30
Биоресметрина . . . . .	35
Болстара . . . . .	40
Бронокота . . . . .	48
Бутилдиэптакса . . . . .	52
Бутокарбоксима . . . . .	59
Гидрела . . . . .	63
ГМК-Na . . . . .	66
Даконила . . . . .	70
Диавинона, эптама, гамма-изомера ГХЦ, феномедидифама, ленашила, фосфамида и пиразона . . . . .	77
Дигидрела . . . . .	89
Диквата . . . . .	93
Зоокумарина . . . . .	97
Карбофурана . . . . .	100
Крочетона . . . . .	104
Менида и 3-хлор-4-метилэнилина . . . . .	108
Метазина и компонентов гибридной смеси "карагард" . . . . .	113
Мятака . . . . .	118
Офунака . . . . .	124
Пликтрана . . . . .	128
Ратпидана . . . . .	132
Раундана . . . . .	138
Ровраля . . . . .	143
Розалина . . . . .	148
Синтетических пиретроидов (амбуш, депис, рипкорд, сумицидин) . . . . .	154
Стомпа . . . . .	161

	стр.
Сумилекса . . . . .	166
Томиллона . . . . .	173
Триморфамида . . . . .	180
Фекама-трибуфона . . . . .	186
Фталана . . . . .	192
Препарата 242 . . и металилхлорида (МХ) . . . . .	200
Хостаквика . . . . .	206
Эдила . . . . .	210

II. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ  
И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Хлорорганические пестициды

Методические указания по определению остаточных количеств гексахлорана (линдана) в сушеном картофеле полярографическим методом . . . . .	213
--	-----

Фосфорорганические пестициды

Методические указания по определению дифоса (абата) в продуктах животного происхождения методом тонкослойной хроматографии . . . . .	218
--	-----

Методические указания по определению метафоса, фосфамида и хлорофоса в сушеных овощах и плодах (картофель, морковь, петрушка, яблоки, груши, слива) методами тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии . . . . .	223
---	-----

Временные методические указания по определению метилнитрофоса, фенилтрооксона и п-нитрокрезола в лесной растительности и почве тонкослойной хроматографией . . . . .	241
---	-----

Методические указания по определению трихлорметафоса- З и его метаболитов в биоматериале методом газо- жидкостной хроматографии . . . . .	252
---	-----

## Азотоудержающие пестициды

	стр.
Методические указания по хроматографическому определению бутораббоксима в почве, воде и растительном материале . . . . .	260
Методические указания по определению ИМК-Ма, гидрела, дигидрела методом спектрофотометрии в воде, растительном материале (томаты, блоки, свекла) . . . . .	267
Временные методические указания по определению лонтрела в воде, почве и растениях методом газо-жидкостной хроматографии . . . . .	275
Временные методические указания по определению паврлана методом газо-жидкостной хроматографии в почве, табаке и в табачном дыме . . . . .	285
Временные методические указания по определению розалина в растительных объектах, воде и почве хромато-спектрофотометрическим методом . . . . .	296
Методические указания по определению трефлана в воде, почве, томатах и капусте методом УФ-спектрофотометрии с использованием тонкослойной хроматографии . . . . .	305
Методические указания по фотометрическому определению эдила в воде, растительном масле, семенах подсолнечника, траве . . . . .	311
Методические указания по определению остаточных количеств пинбеа в сушеных овощах и плодах фотометрическим методом . . . . .	317

## Биопрепараты

Временные методические указания по определению остаточных количеств препарата вириин-диприона на растительных объектах ИФ-методом . . . . .	325
Временные методические указания по определению остаточных количеств биопрепарата вириин-КШ на растительных объектах иммуно-флюоресцентным методом . . . . .	331