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

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

Часть X

Москва - 1980

gost.e-ecolog.ru

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР
А.И.Заиченко
27 сентября 1978 г. № 1920

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭТАФОСА В ВОДЕ, ПОЧВЕ И РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

I. Краткая характеристика препарата

Этафос /О-этил-О-2,4-дихлорфенил-S-пропилтиофосфат/ - новый отечественный инсектицид, применяется против комплекса вредителей зеленых растений на плодовых культурах, а также проходит испытания при внесении в почву для борьбы с почвообитающими вредителями. Структурная формула -

Рекомендуемые препаративные формы : концентрат эмульсии, смачивающийся порошок, гранулированный препарат.

В чистом виде - бесцветная жидкость с резким специфическим запахом, т.кип. 126-128°С при 0,15 мм рт.ст., летучесть при 20°С 0,21 мг/м^3. Не горюч, устойчив при хранении. Гидролизуется в щелочной среде с образованием 2,4-дихлорфенола. Среднетоксичен для теплокровных: $ЛД_{50}$ = 350 мг/кг. ДОК в продуктах питания и ПДК в воде и воздухе не установлены.

2. Методика определения этафоса в растительных пробах, воде и почве

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на извлечении действующего начала из измельченной растительной пробы, почвы или воды экстракцией смесью гексана с ацетоном /7:3/ - почва, гексаном - вода или ацетоном с то

следующим перераспределением в гексан - растительный материал. Идентификация и количественный анализ остаточных количеств этафоса проводится на газовом хроматографе с термоионным детектором.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Нижний предел определения составляет 0,005 мг/кг растительной массы или почвы, 0,0002 мг/л воды. Процент определения этафоса 79-92% в почве и растительных объектах, 95-I00% в воде. Доверительный интервал /при $\alpha = 0,95$/ $\pm 5\%$ отн.

2.I.3. Избирательность метода

Другие фосфорорганические пестициды не мешают определению.

2.2. Реактивы и растворы

Растворители: ацетон, гексан, химически чистые, перегнанные

Натрий сернокислый безводный, ч.д.а.

Носитель для газовой хроматографии Хроматон N-AW-DMCS /0,I6-0,20 мм/ с 5% ХЕ-60 или аналогичный носитель

Стандартные растворы этафоса в гексане концентрацией 0,0I - 0,05 мкг/мл

Сжатые газы: азот особой чистоты, водород, воздух.

2.3. Приборы и посуда

Хроматограф газовый "Газохром" II06 или аналогичный с термоионным детектором

Микрошприцы на I0 мкл

Хроматографическая колонка стеклянная длиной I м, внутренним диаметром 4 мм. Перед работой наполненная носителем колонка продувается при температуре 220°С в течение 20 час.

Колбы конические со шлифом на I00 и 200 мл

Воронки химические

Делительные воронки на I и I,5 л

Пипетки химические на I, 2 и 5 мл

Цилиндры мерные на 50 и I00 мл

Ротационный вакуумный испаритель РИ-I

Механический встряхиватель

2.4. Ход анализа

<u>В почве</u>. Навеску воздушно-сухой почвы /30 г/ помещают в коническую колбу, добавляют 3-4 мл воды для увлажнения, заливают 60 мл смеси гексан:ацетон = 7:3 и оставляют на ночь или экстрагируют в течение 30 мин. на механическом встряхивателе. Экстракт

фильтруют через воронку, на фильтр которой помещают 5-6 г безводного сульфата натрия. Экстракцию повторяют еще дважды тем же количеством растворителя путем встряхивания колбы в течение 10 мин. Объединенный фильтрат упаривают досуха в струе воздуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 5 мл гексана. Тщательно обмывают стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора.

В воде. 1 л воды помещают в делительную воронку, трижды экстрагируют гексаном порциями по 50 мл. Объединенный экстракт сушат над безводным Na_2SO_4, фильтруют, гексан упаривают досуха в токе воздуха или с помощью ротационного испарителя. Сухой остаток растворяют в 5 мл гексана. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора.

В растительном материале /яблоки, груши, томаты, огурцы, картофель и др./. Навеску измельченной ножом растительной массы /30 г/ заливали 50 мл ацетона, встряхивали 30 мин. на механическом встряхивателе /или оставляли на ночь/, фильтровали, повторяли экстракцию дважды. К объединенному ацетоновому экстракту добавляли 300 мл воды и трижды проводили переэкстракцию из водно-ацетоновой среды в гексан порциями гексана по 30 мл. Гексановый экстракт сушили над безводным сульфатом натрия, упаривали досуха в струе воздуха или на ротационном испарителе, к сухому остатку добавляли 5 мл гексана, тщательно обмывая им стенки колбы. В хроматограф вводили 2 мкл полученного раствора.

Для извлечения этафоса из растительных объектов можно пользоваться методикой, описанной для почвы, которая дает более высокий процент экстракции при большей загрязненности экстракта. Однако, благодаря высокой селективности термоионного детектора, этот факт не оказывает существенного влияния на газохроматографическое определение и можно обходиться без очистки переэкстракцией /особенно при массовых анализах для сокращения затрат времени/.

Условия хроматографирования

Газовый хроматограф "Газохром" 1106 с термоионным детектором или любой другой, снабженный тем же детектором

Стеклянная колонка дл. 1 м, внутр. диаметром 4 мм, заполненная хроматоном N-AW-DMCS с 5% ХЕ-60

Расходы газов: азота 60 мл/мин., водорода 23 мл/мин., воздуха 200 мл/мин.

Температуры: колонки 185 °С, испарителя 210°С

Скорость протяжки ленты самописца 600 мм/час.
Рабочая шкала электрометра I x 10^{-10} А
Время удерживания этафоса при указанных условиях 4,2 мин.
Линейность детектирования 0,01 - 20 нг в пробе объемом 2 мкл.

Количественное определение этафоса проводится путем сравнения времени удерживания этафоса в эталонном растворе и времени удерживания пика, полученного при введении экстракта. При работе в линейном диапазоне ТИД расчет концентраций исследуемых экстрактов проводится путем сравнения площадей хроматографических пиков стандартного и исследуемого растворов /при условии, что пики близки по величине/:

$$C_x = \frac{C_{эт.}}{S_{эт.}} \cdot S_x, \text{ где}$$

C_x - концентрация исследуемого экстракта, мкг/мл;
$C_{эт.}$ - концентрация эталонного раствора, мкг/мл;
S_x - площадь пика раствора неизвестной концентрации, $мм^2$;
$S_{эт.}$ - площадь пика эталонного раствора, $мм^2$. Площади пиков определяют как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты.

Количество остатков препарата в изучаемых природных объектах определяют по формуле:

$$M = \frac{C_x \cdot V}{G}, \text{ где}$$

M - количество этафоса, мг/кг или мг/л;
C_x - концентрация исследуемого раствора, мкг/мл;
V - объем экстракта, мл:
G - навеска анализируемой растительной пробы и почвы, г или объем анализируемой пробы воды, мл.

Времена удерживания других фосфорорганических пестицидов в приведенных условиях следующие: диазинон - I мин.22 сек., гетерофос - 2 мин.45 сек., карбофос - 5 мин.53 сек., рогор - 6 мин.40 сек., метафос - 7 мин.32 сек.

Альтернативная колонка: колонка стеклянная, дл. I м, внутр. диаметром 4 мм, заполненная хроматоном N-AW-DMCS с 5% SE-30. Условия хроматографирования - те же, что и для колонки с ХЕ-60. В этих условиях времена удерживания: рогора - I мин.7 сек., гетерофоса - 2 мин.20 сек., диазинона - 2 мин.42 сек., этафоса - 3 мин.30 сек., метафоса - 4 мин.55 сек., карбофоса - 6мин.45 сек.

Метод разработан И.Ш.Заманской, К.А.Гаром, В.Н.Медведь /ВНИИХСЗР, г.Москва/.

СОДЕРЖАНИЕ

Хлорсодержащие пестициды стр.

I. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов (гексахлорциклогексана, гептахлора, альдрина, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в растительных маслах и животных жирах, фосфатидных концентратах, лузге, жмыхе и шроте методом газожидкостной хроматографии. I

2. Методические указания по определению гексахлорбутадиена в почве газохроматографическим методом 7

3. Методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами. I0

4. Спектрофотометрический метод определения остаточных количеств афоса в зерне и полове пшеницы.....I7

Фосфорсодержащие пестициды

5. Методические указания по определению базудина и оксибазудина в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией..... 23

6. Методические указания по определению гардоны и его продуктов превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами..... 3I

7. Методические указания погазохроматографическому определению 0,0,5-триметилтиофосфата в растительном материале..... 40

8. Методические указания по определению фталофоса в почве и смывах методом тонкослойной хроматографии..... 44

9. Методические указания по определению остаточных количеств этафоса в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии..... 47

I0. Методические указания по определению остаточных количеств этрела и его производных (гидрела, дигидрела) в яблоках, огурцах, томатах, семенах хлопка и хлопковом масле газожидкостной хроматографией.....5I

Азотсодержащие пестициды стр.

II. Методические указания по определению остаточных количеств анилата в растительных пробах пшеницы..... 63

I2. Методические указания по определению базаграна в воде методом газо-жидкостной хроматографии..... 66

I3. Методические указания по определению остаточных количеств БМК и бенлата по БМК в растительных объектах, почве и воде тонкослойной хроматографией..... 70

I4. Методические указания по определению остаточных количеств N',N'- -диметилгидразина янтарной кислоты в тканях растений фотометрическим методом..... 77

I5. Методические указания по определению димила в почве,табаке и табачном дыме методом газожидкостной хроматографии..... 8I

I6. Методические указания по определению которана и диур на в эфирных маслах и в маслосодержащем сырье методом газо-жидкостной хроматографии..... 85

I7. Методические указания по определению которана в воде и почве методом хроматографии в тонком слое..... 90

I8. Методические указания по спектрофотометрическому определению остаточных количеств- N',N,N',N'-тетраметил-4,4 -диаминолифенилметана ("основание Арнольда"), входящего в состав препарата КЭМ в качестве ингибитора фотохимического окисления..... 94

I9. Методические указания по определению пиклорама в воде и почве методом газожидкостной хроматографии..... 99

20. Методические указания по определению тербацила в продуктах растительного происхождения,вине,виноградном соке,почве,воде,хроматографическими методами..... I07

2I. Методические указания по определению гербицидов производных тиокарбаминовой кислоты (вернам,ронит, сутан,тиллам,эптам,ялан) в воде,почве,растительном материале,биосубстратах и воздухе газо-хроматографическим методом..... II7

стр.

22. Методические указания по определению остаточных количеств трилана в картофеле, тонкослойной хроматографией 128

23. Методические указания по определению фенотиазина в меде методом тонкослойной хроматографии..... 133

Прочие пестициды

24. Методические указания по определению остаточных количеств формальдегида в почве, воде, продуктах и отходах сахарного производства..... 136

25. Методические указания по определению хлорхолинхлорида в растительной продукции, воде и почве методом тонкослойной ионообменной хроматографии.....141

Бактериальные пестициды

26. Методические указания на метод определения трихотецина в воздухе.....154

27. Методические указания на микробиологический метод определения гризина в воздухе.....157

28. Методические указания по определению полиэдров вируса ядерного полиэдроза непарного шелкопряда в воде, почве, на растительных объектах и в воздухе иммунофлюоресцентным методом..... 161

gost.e-ecolog.ru