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 XI

Москва - 1981

gost.e-ecolog.ru

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР

А.И.Заиченко

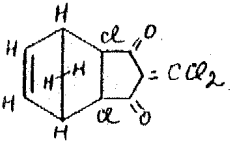
28 января .1980г.

№ 2147-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭФ-2 В ВОДЕ И ПОЧВЕ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

I. Краткая характеристика препарата.

ЭФ-2 протравитель семян. Действующее начало препарата 2-дихлорметилен-3а-7а-дихлор-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метаноиндан--I,3-дион.



$C_{11}H_6Cl_4O_2$

Мол.масса 344,0

ЭФ-2 в чистом виде - белые кристаллы с Т.пл.129-131°С. Нерастворим в воде. Растворимость при 20°С в гептане 4,99, этаноле - 5,96, четыреххлористом углероде 168,7, ацетоне 182,7 мг/л, хорошо растворим в бензоле, толуоле, гексане. Упругость паров $3,088.10^{-4}$ мм рт.ст. при 20°С и $1,925.10^{-3}$ мм рт.ст. при 40°С. $ЛД_{50}$ для теплокровных 475 мг/кг. ПДК в воде 0,01 мг/л, в почве - еще не установлена.

2. Методика определения ЭФ-2 в почве и воде газожидкостной хроматографией.

2.I. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на извлечении фунгициде из воды гексаном, из почвы смесью ацетон-бензол (I:I) и газохроматографическом определением с использованием детектора по захвату электронов. Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки.

Диапазон определяемых концентраций в воде 0,002 мг/л÷0,04мг/л

в почве 0,05 мг/кг÷I мг/кг

Предел обнаружения в мкг - 0,0002

Предел обнаружения в воде- 0,002 мг/л

в почве- 0,05 мг/кг

Средние значения определения стандартных количеств, стандартные и средние стандартные отклонения для трехуровней концентраций представлены в таблице:

Концентрация СФ-2 мг/л (для воды) мг/кг (для почвы)	Среднее значение определения стандартных количеств, $C_{ср}$	Число параллельных определений, n	Стандартное отклонение ср.	Относительное стандартное отклонение отн.,%	Доверительный интервал среднего при p=0,95 и n=5,%
I	2	3	4	5	6
	Вода				
0,004	97,5	5	3,2	4,0	97,5±3,9
0,01	98,0	4	2,I	3,4	98,0±3,4
0,02	I00,0	4	2,5	3,9	I00,0±3,9
	Почва				
0,I	95,0	4	I,05	I;8	95,0±I,8
0,5	96,0	6	2,3	2,5	96,0±2,5
I,0	97,0	4	2,4	4,0	97,0±3,8

2.I.3. Избирательность метода.

Метод селективен; ДДТ, его метаболиты и линдан определению не мешают.

2.2. Реактивы и материалы.

Бензол ГОСТ 5955-74, х.ч., свежеперегнанный

Ацетон ГОСТ 2603-71, чда, свежеперегнанный

Толуол ГОСТ 5789-69, чда

Гексан ТУ 6-09-3375-73, перегнанный

Натрий сернокислый безводный ГОСТ 4166-76, хч

Хроматон N-AW ДМСS (фр.0,20- 0,25 мм) с 5% метилсиликона SE-30.

Азот особой чистоты газообразный ГОСТ 9293-74

Стандартный раствор ЭФ-2 в толуоле с концентрацией I мг/мл готовят растворением 0,0I00г ЭФ-2 в I0 мл растворителя. Стандартные растворы ЭФ-2 в толуоле стабильны при хранении в холодильнике в течение I года.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда.

Хроматограф "Газохром-II06" с детектором по захвату электронов или аналогичный прибор,

Вакуумный ротационный испаритель.

Встряхиватель механический.

Хроматографическая колонка стеклянная длиной I50 см и внутренним диаметром 3±0,5 мм, заполненная хроматоном N-AW-DMCS (0,20-0,25 мм) с 5% SE-30.

Воронка делительная ГОСТ I0054-75, на I000 мл

Колбы грушевидные с прилифованной пробкой, ГОСТ I0394-72, емкость I00 мл.

Колбы от воронки Бюхнера емкость I000 и 250 мл

Воронка Бюхнера d 15 см

Фарфоровая ступка с пестиком

Воронка ГОСТ 8613-73 d 80 мм

Колбы конические плоскодонные ГОСТ 10394-72, емкость 250 мл

Вакуум-насос (водоструйный, масляный)

Электроплитка

Набор сит "Физприбор"

Микрошприц на 10 мкл

Секундомер

2.4. Подготовка проб к анализу

Вода. Воду фильтруют от механических примесей и отбирают среднюю пробу (500 мл).

Почва. Из воздушно-сухого смешанного почвенного образца весом 1 кг методом квартования отбирается средняя проба. Средняя проба растирается в ступке и просеивается через сито 0,5мм. Из просеянной пробы берется для анализа навеска 20г.

2.5. Проведение определения.

Вода. (I) Пробу воды (500 мл) помещают в делительную воронку и экстрагируют двумя порциями гексана по 30 мл. Объединенный экстракт сушат безводным сульфатом натрия и фильтруют в грушевидную колбу емкостью 100 мл. С помощью ротационного вакуумного испарителя полностью отгоняют растворитель. К сухому остатку пипеткой добавляют 10 мл ацетона. Колбу закрывают пробкой на шлифе и тщательно смывают стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят 1 мкл полученного раствора.

Почва (I). К 20 г средней пробы почвы добавляют 10 мл воды, помещают в коническую колбу с притертой пробкой и экстрагируют

дважды смесью растворителей (20 мл бензола и 20 мл ацетона) при встряхивании в течение 30 мин. Почву отфильтровывают под вакуумом и объединенный экстракт переносят в колбу для отгонки, и растворители отгоняют досуха сначала на ротационном испарителе, затем в токе воздуха. К сухому остатку пипеткой добавляют 10 мл ацетона. Колбу закрывают притертой пробкой и тщательно смывают стенки колбы растворителем. В хроматограф вводят 2 мкл полученного раствора.

Условия хроматографирования (2)

Хроматограф с детектором по захвату электронов;

Рабочая шкала электрометра 10^{-11}а;

Скорость протяжки картограммы самописца 600 мм/час;

Колонка стеклянная спиральная длиной 1,5м и внутренним диаметром 3±0,5 мм, заполненная хроматоном N-AW-DMCS (0,2-0,25 мм) с 5% SE-30;

Температура термостата испарителя 250°С, колонки 200°С, детектора 230°С;

Расход газа-носителя (азот особой чистоты) в мл/мин. через колонку 40±2; через продувочную камеру детектора 60±2;

Линейность детектирования от 0,02-4 нг;

Объем, вводимый в испаритель, 2 мкл;

Минимально детектируемое количество 0,2 нг;

Абсолютное время удерживания ЭФ-2 1 мин.55 сек.±5 сек.

Время удерживания хлорорганических пестицидов в этих условиях:

линдан 1 мин.12 с.

гептахлор 3 мин.6 с.

пп'ДДЕ 7 мин 12с

пп'ДДД 9 мин 12с

пп'ДДТ 11 мин 54с

Хроматографирование проводят дважды. На хроматограммах измеряют высоты пиков, соответствующих ЭФ-2, вычисляют среднее значение из двух параллельных определений. Количественное определение проводят по методу абсолютной калибровки. Для построения градуировочного графика готовят 10 искусственных смесей. Для этого в пробирки помещают 1,2,3,4,5,10,15,20,25 и 30 мкл стандартного раствора ЭФ-2. К указанным количествам стандартного раствора приливают по 10 мл толуола и по 2 мкл полученных растворов, содержащих соответственно 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 2; 3; 4; 5 и 6 нг ЭФ-2, хроматографируют при указанных выше условиях. На хроматограммах измеряют высоты пиков ЭФ-2 и строят график зависимости этих высот в мм от количества Эф2 в нг.

Альтернативные условия хроматографирования (2)

Колонка длиной 1 м, внутренним диаметром 3 мм, заполнена хроматоном N-AW-HMDS (0,125-0,160 мм) с 3,5% DW-200+ 1,5% QF-1.

Т.колонки 190°С, Т.испарителя -200°С, Т.детектора 220°С.

В этих условиях времена удерживания

α-ГХЦГ.	- 1 мин 3с.
линдана	- 1 мин 10с.
ЭФ-2	- 2 мин.
гептахлора	- 2 мин. 45с.
пп'ДДЕ	- 5 мин. 3с.

пп'ДДД	6 мин 43с
пп'ДДТ	8 мин 38с.

2.6 Обработка результатов анализа.

Содержание ЭФ-2 в пробе в мг/кг или мг/л вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot V}{V_a \cdot P \cdot R} \text{ мг/кг (мг/л), где}$$

A – количество ЭФ-2, найденное в аликвоте по градуировочному графику в нг,

V_a – объем вводимой в хроматограф аликвоты в мкл, (2 мкл)

V – общий объем пробы в мл (10 мл);

P – навеска анализируемой пробы в г или объем воды в мл

R – пересчетный коэффициент, учитывающий сорбцию ЭФ-2 почвы во времени. Определяют предварительно для разного типа почв.

3. Требования безопасности.

При работе соблюдать правила безопасности принятые для работы с легколетучими жидкостями, а также требования техники безопасности, регламентируемые инструкцией по эксплуатации приборов с источниками радиоактивного излучения.

4. Литература.

I. К.Ф.Новикова, Л.И.Лещинская.

"Определение остаточных количеств ЭФ-2 в зерне и воде методом газожидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов".

Химия в с.х.№ 4, 61-63, 1975г.

5. Авторы.

Настоящие методические указания включают разработку авторских коллективов:

I. И.И.Пилецкова, Р.Г.Юркова.

Уфимский филиал ВНИИ химических средств защиты растений, г.Уфа.

2. К.Ф.Новикова, Л.И.Лещинская.

ВНИИ химических средств защиты растений, г.Москва.

6. Дополнения.

Настоящие методические указания рекомендованы в добавление к "Определению остаточных количеств ЭФ-2 в зерне методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов", разработанному Новиковой К.Ф., Лещинской Л.И., утвержденному МЗ СССР 22 сентября 1976г. № 1350-75, опубликованному в МУ часть XX УП, отр.24-28, 1976г.

gost.e-ecolog.ru