Министерство сельского хозяйства
Российской Федерации

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

Сборник № 21
Часть 1-ая

МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1994 г.

gost.e-ecolog.ru

Министерство сельского хозяйства
Российской Федерации

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

Сборник № 21
Часть 1-ая

МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1994 г.

Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками

Редакционная коллегия:

Новикова К.Ф.-начальник сектора ННХСЗР; Калинин В.А.-к.с.н., профессор, зав.кафедры ТСХА; Гиренко Д.Б.-к.х.н., зав.аналитической лаборатории УКР ВНИИГИНТОКС; Борисов Г.С.-зав. КТЛ РРСТАЗР; Устинова Т.Н.-ведущий специалист КТЛ РРСТАЗР.

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

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госхимкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.

Ответственный за выпуск - Орехов Д.А., заместитель председателя Госхимкомиссии -
тел. 207-63-90

Сборник подготовлен к изданию Российской республиканской станцией защиты растений "Главхимзащиты" МСХ РФ
г.Раменское Московской обл., ул.Нефтегазосъемки 11/41 тел.(246) 3-09-52

ОГЛАВЛЕНИЕ

Хлорорганические пестициды стр.

1. Методические указания по групповой идентификации хлорорганических пестицидов и их метаболитов в биоматериале, продуктах питания и объектах окружающей среды методом адсорбционной высокоэффективной жидкостной хроматографией.

29 июля 1991г. № 6129-91.....9..

2. Временные методические указания по определению модауна в эфирных маслах методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, № 6109-91.....18..

Фосфорорганические пестициды

3. Методические указания по определению бициклада в растительном материале хроматографией в тонком слое.

29 июля 1991г, № 6113-91.....26...

4. Временные методические указания по определению офтанола-Т (по изофенфосу) в воде, почве, зерне и семенах сахарной свеклы.

29 июля 1991г, № 6105-91.....31...

5. Временные методические указания по определению метаболитов ФОП, производных тио- и дитиофосфорных кислот в биоматериале методом тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, № 6072-91.....36....

6. Методические указания по определению метаболитов фосфамида в биологических средах методом тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г, № 6133-91.....48....

7. Методические указания по определению этримфоса в зерновых культурах методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, № 6129-91.....57....

8. Методические указания по газохроматографическому определению остаточных количеств этамона в столовой и сахарной свекле,зеленой массе

растений и почве.

29 июля 1991г, № 6094-91.....62.....

9. Методические указания по определению эфаля (этилфосфита алюминия и фосфористой кислоты) в растительных культурах, продуктах их переработки, воде, почве методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6132-91.....70...

Пиретроиды

10. Временные методические указания по определению изатрина в растительном материале методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6070-91.....85....

11. Временные методические указания по определению пиретроидов (перметрина, циперметрина, фенвалерата и декаметрина) в молоке и мясе методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г. N 6093-91.....91...

12. Временные методические указания по определению суми-α в биологическом материале методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6101-91.....103....

Гетероциклические соединения

13. Временные методические указания по определению остаточных количеств азовита в зерне злаковых, зеленой массе растений, сахарной свекле, яблоках, почве и воде газожидкостной и тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г, N 5371-91.....110.....

14. Методические указания по определению байфидана в зерновых и лекарственных культурах, воде и почве методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6131-91.....123....

15. Методические указания по определению бутизана С в воде и почве ме-

тодом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6139-91.....131....

16. Временные методические указания по хроматографическому определению ивина и его метаболита, 2,6-лутидина в воде, овощах (картофель,огурцы,томаты).

29 июля 1991г, N 6079-91.....136.....

17. Временные методические указания по хроматографическому определению ивина в биологическом материале.

29 июля 1991г, N 6078-91.....143.....

18. Временные методические указания по определению остаточных количеств ивина и его комплексов в воде методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г. N 6077-91.....149.....

19. Временные методические указания по определению кентавра в воде методом хроматографии в тонком слое.

29 июля 1991г, N 6100-91.....155....

20. Временные методические указания по определению лентаграна в эфирных маслах методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6111-91.....162.....

21. Временные методические указания по определению рейсера в эфирных маслах лаванды и мяты методом газожидкостной хроматографии

29 июля 1991 г, N 6074-91.....168.....

22. Методические указания по определению топаза в сельскохозяйственных культурах газожидкостной и тонкослойной хроматографией.

8 июня 1989г, N 5009-89.....174....

23. Временные методические указания по определению харелли в воде методом хроматографии в тонком слое.

29 июля 1991г, N 6102-91.....182...

24. Временные методические указания по определению экспромта в воде методом хроматографии в тонком слое.

29 июля 1991г, N 6107-91.....191...

25. Методические указания по определению эллипса в почве, зерне зерновых культур методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6273-91.....199...

Нитрофенолы и их производные

26. Методические указания по определению акрекса и диносеба в крови и моче тонкослойной хроматографией.

4 октября 1988г, N 4707-88.....210...

27. Методические указания по определению трефлана в зеленой массе и зерне зерновых культур методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6125-91.....215..

Производные мочевины и карбаминовой кислоты

28. Временные методические указания по определению остаточных количеств димилина в яблоках тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г, N 6075-91.....222..

29. Временные методические указания по определению остаточных количеств картолина-2 в зерне ячменя, пшеницы и других злаков,гречихи, бобах сои,сухих кормовых травах, почве и воде тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г. N 6097-91.....228.

30. Методические указания по определению картолина-2 в биосубстратах методом тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г, N 6115-91.....240.

Алканкарбоновые кислоты и их производные

31. Методические указания по ускоренному определению 2,4-Д и ТХА в биоматериале (органы и ткани мелких наземных и почвенных животных) методом газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6128-91.....247..

32. Методические указания по определению 2,4-Д в воде методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

29 июля 1991г. N 6127-91.....253..

Прочие пестициды

33. Временные методические указания по определению набу в эфирных маслах методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6110-91.....260..

34. Временные методические указания по определению остаточных количеств нафталевого ангидрида в зерне кукурузы, льна и воде тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991 г, N 6096-91.....265...

Методические указания по измерению концентраций пестицидов и полупродуктов их получения в воздухе рабочей зоны

1. Методические указания по газохроматрографическому измерению концентраций бутизана в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6138-91.....272....

2. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций виджила в воздухе рабочей зоны.

26 февраля 1991г, N 5325-91.....276....

3. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций глина в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6134-91.....281.....

4. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций грамекса в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г. N 6082-91.....285.....

5. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций гранстара в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6090-91.....289....

6. Методические указания по измерению концентраций оксиме дикамбы в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.

29 июля 1991г, N 6117-91.....295.....

7. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций дикната и адила в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6154-91.....300.....

8. Методические указания по измерению концентраций C_7- C_9 - эфиров 2,4-ДМ; 2,4-Д и 2,4,5 - ТП- кислот в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии.

29 июля 1991г, N 6119-91.....308.....

9. Временные методические указания по измерению концентраций дуала в воздухе рабочей зоны методом фотометрии, тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

29 июля 1991 г, N 6086-91.....314.....

10 Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций кентавра в воздухе рабочей зоны

29 июля 1991 г, № 6085-91.....323.....

11.Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций лондакса в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6104-91.....329.....

12.Методические указания по хроматографическому измерению концентраций 4-нитро-о-ксилола и 3-нитро-о-ксилола в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6116-91.....334.....

13.Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций омайта в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6269-91.....339....

14.Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций офтанола-Т (по изофенфосу) в воздухе рабочей зоны

29 июля 1991г, N 6087-91.....344....

15.Методические указания по хроматографическому измерению концентраций 4-родан-2-нитроанилина в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6118-91.....349.....

16.Временные методические указания по измерению коонцентраций тиадиазола в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии

29 июля 1991г, N 6084-91.....354.....

17.Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций тотрила в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6089-91.....358.....

18.Временные методические указания по измерению концентраций фоликура в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии

29 июля 1991г, N 6112-91.....362.....

19.Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций фюзилада в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, N 6088-91.....369.....

20.Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций харэлли в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, № 6071-91. ....373.....

21.Временные методические указания по измерению концентраций экспромта в воздухе методом газожидкостной хроматографии

29 июля 1991г, № 6081-91.....378.....

22.Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций эллипса в воздухе рабочей зоны.

29 июля 1991г, № 6083-91.....383.....

23.Методические указания по измерению концентраций эфаля в воздухе рабочей зоны фотометрическим и газохроматографическим методом.

29 июля 1991г, № 6120-91.....387.....

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Утверждено

Министерством здравоохранения СССР

"__29_"____июля____1991 г

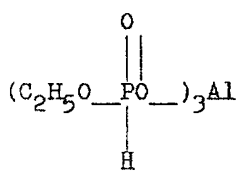
№ 6132-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭФАЛЯ (ЭТИЛФОСФИТА АЛЮМИНИЯ И ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ) В РАСТИТЕЛЬНЫХ КУЛЬТУРАХ,ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ,ВОДЕ, ПОЧВЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1.Краткая характеристика препарата

Эфаль - смесевой препарат;

(I) трис-О-(этилортофосфит)алюминия



М.м. 354,0

$C_6H_{18}AlO_9P_3$

(II)фосфит алюминия

$AlPO_3$ М.м. 106,0

(III) фосфористая кислота

H_3PO_3 М.м. 82,02

Эфаль - 66,6% к.э. - вязкая прозрачная жидкость, хорошо растворима в воде.Компоненты препарата I,III в воде растворимы, II - трудно растворимы; в органических растворителях - практически не растворимы.

МДУ эфаля в растительных культурах (огурцы, виноград) - 0,5 мг/кг, ПДК в воде 0,3 мг/л.

Разработчики: М.В.Письменная, С.В.Мурашко, ВНИИГИНТОКС, г.Киев

2.Методика определения эфаля (этилфосфита алюминия и фосфористой кислоты) в растительных культурах, продуктах их переработки, воде, почве методом газожидкостной хроматографии.

2.1.Основные положения

2.1.1.Принцип метода

Метод основан на извлечении эфаля из исследуемого объекта водой, концентрировании и последующем определении методом реакционной газожидкостной хроматографии в виде метилпроизводных.

2.1.2.Метрологическая характеристика метода.

Метрологическая характеристика метода определения этилфосфита алюминия в растительных культурах, вине, виноградном соке, воде, почве приведена в таблице.

2.1.3. Избирательность метода

Условия экстракции и последующего газохроматографического определения эфаля (этилфосфита алюминия и фосфористой кислоты) позволяют избирательно определять препарат в присутствии фосфорорганических и пестицидов других групп.

2.2.Реактивы и материалы

Ацетонитрил, ч., ТУ 6-09-3534-82.

Метилгликоль (метилцеллозольв), чда, МРТ 6-09-6347-69.

Гидразингидрат, чда,(или паратолилсульфометилнитрозамид ч.д.а.).

Кали едкое, ч., ГОСТ 9285-78.

Хлороформ, хч., ГОСТ 20015-74.

Кислота уксусная (ледяная), осч., ГОСТ 18270-81.

Кислота серная, х.ч., ГОСТ 4204-77, 20%-ный раствор.

Триэтиламин, МРТУ 6-09-6347-63.

Метанол, хч., ГОСТ 6995-77.

Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6262-79.

Азот в баллоне, особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Водород в баллоне, ГОСТ 3022-80.

Воздух из баллона, ГОСТ 9-010-80, или нагнетаемый компрессором.

Неподвижная фаза 15% карбовакс 20М на хроматоне N-AW-DMCS (0,16-0,20мм).

Этилфосфит алюминия, хч.

Фосфористая кислота, хч.

Основные стандартные растворы (ОСР) этилфосфита алюминия и фосфористой кислоты с концентрацией по 100 мкг/мл готовят взятием навески каждого вещества 10 мг (0,0100г) хч. и растворением в дистиллированной воде в мерных колбах емкостью 100 мл. Хранить в холодильнике не более 10 дней. Рабочие стандартные растворы с содержанием 10 мкг/мл, 5 мкг/мл, 2 мкг/мл готовят разбавлением ОСР водой. Хранить не более 2 дней.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Газовый хроматограф серии "Цвет" или аналогичный с пламенно-фотометрическим (фосфорным) детектором (ПФД) или пламенно-ионизационным (ПИД).

Колонки стеклянные длиной 1 м и 2 м, диаметр 3,5 мм.

Ротационный испаритель типа ИР-1М, ТУ 25-11-917-76.

Колбы грушевидные (круглодонные) вместимостью 500 мл, 250 мл, 100 мл, 50 мл ОКШ 500-29/50-14, ГОСТ 25336-82.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Пробирки мерные на шлифах, вместимостью 5 и 10 мл, ГОСТ 1770-74.

Колбы конические вместимостью 250 мл, ГОСТ 25336-82.

Пипетки на 0,1 ; 0,2; 1,0; 5,0; 10,0 мл, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 мкл, МШ-10, ТУ 5Е-2.833.024.

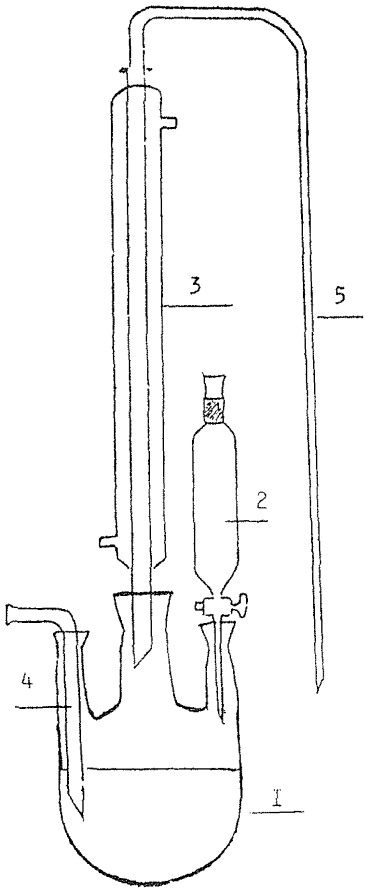


Рис.I.Прибор для получения диазометана

1.Трехгорлый реактор

2.Капельная воронка

3.Обратный холодильник

4.Трубка для подачи азота

5.Газоотводная трубка

Таблица

Метрологическая характеристика метода определения афала (этилфосфита алюминия и фосфористой кислоты) в растительных культурах, продуктах их переработки, воде, почве.

Исследуемое соединение	Исследуемый объект	Метод ГЖХ			
		Предел обнаружения, мг/кг, мг/л	Среднее значение определения %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего, %
Этилфосфит алюминия	вода 1/	0,01	82	8,5	10,4
	почва 1/	0,1	74	7,1	9,6
	растительные культуры:				
	огурцы, виноград 1/	0,1	75	8,4	11,2
	хмель 2/	0,4	75	7,0	6,5
	вино 1/	0,2-0,5	78	6,8	8,7
Фосфористая кислота	вода 1/	0,01	79	5,9	7,5
	почва 1/	0,1	75	7,7	10,3
	Растительные культуры:				
	огурцы, виноград 1/	0,1	77	9,9	12,8
	вино 1/	0,2-0,5	76	7,1	9,3

1/ ВНИИГИНТОКС

2/ НИПТИХ

Прибор для получения диазометана (рис.1):

- колба круглодонная трехгорлая, ГОСТ 25336-82, емкостью 500 мл на шлифах, ГОСТ 9737-70, (реакционный сосуд).
- холодильник Либиха на шлифах
- делительная воронка на шлифе (капельница)
- П-образный переходник на шлифах
- капилляр.

2.4.Подготовка и определение

2.4.1.Отбор проб

Отбор, хранение и доставка проб производится в соответствии с"Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов",утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 2051-79 от 21.08.79.

2.4.2.Подготовка колонки для ГЖХ

Колонку заполняют стандартной фазой (15% карбовакс 20М на хроматоне N-AW-DMCS), подключив ее к вакууму водоструйного насоса.Заполненную колонку кондиционируют в термостате колонок в течение 6 часов без подключения к детектору, продувая азотом (50 мл/мин) и постепенно поднимая температуру от 100° до 150°.Затем колонку присоединяют к детектору.

2.5.Описание определения

2.5.1.Экстракция

Вода[1/] 200 мл-анализируемой пробы помещают в круглодонную колбу емкостью 500 мл и упаривают в вакууме водоструйного насоса (вакуум 10-30 мм рт.ст.), температура бани 45°С) до 40-50 мл.Оставшуюся воду переносят в колбу для оттонки емкостью 100 мл и упаривают при тех же условиях на 2-4 мл.Переносят в мерную пробирку, измеряют обьем (V) и отбирают аликвоту 0,1 мл (V_2) для метилирования и дальнейшего ГЖХ анализа.

В случае, если используемый водоструйный насос не дает соответствующего вакуума, можно основную часть пробы сконцентрировать замораживанием.Колбу емкостью 500 мл, содержащую 200 мл воды, присоединяют к ротационному испарителю и помещают ее в баню с мелко раздробленными льдом с солью (10:3)[x/].Вращают колбу на ротационном испарителе (без подключения вакуума), чтобы вода в колбе начала кристаллизоваться .Кристаллизацию проводят до тех пор, пока в колбе останется 40-50 мл воды.Оставшуюся воду переносят в оттонную колбу емкостью 100 мл и концентрируют на ротационном испарителе под вакуумом до 2-4 мл при нагреве бани не более 45°С.Переносят остаток в мерную пробирку, измеряют обьем (V_1) и отбирают аликвоту (0,1 мл) на газохроматографический анализ.

Растительные продукты :

Овощи, фрукты:[1/] Из измельченного образца исследуемого продукта отбирают на анализ 100 г, заливают 100 мл воды, подкисленной предвари-

---

X/ Примечание: Приготовленную смесь лед с солью можно повторно замораживать и использовать ее многократно

тельно уксусной кислотой до pH=5 и экстрагируют 30 мин на аппарате для встряхивания. Фильтруют в мерный цилиндр через фильтр "красная лента" (желательно под вакуумом) 50 мл пробы (соответствует P=25 г пробы). Переносят экстракт в колбу для отгонки и отгоняют воду под вакуумом при температуре бани не более 45°С до 2-2,5 мл. Измеряют точно объем сконцентрированной пробы (V_1), отбирают 0,2 мл, переносят в мерную пробирку и доводят до 2 мл смесью растворителей метилгликоль-ацетонитрил (1:1). Полученную смесь либо переносят в центрифужную пробирку и центрифугируют при 3000 об/мин в течение 15 минут, после чего отбирают в градуированную пробирку для дальнейшего метилирования 1 мл центрифугата; либо фильтруют через небольшой бумажный фильтр "красная лента" и также отбирают в градуированную пробирку для метилирования точно 1 мл смеси, что соответствует аликвоте 0,1 мл (V_2) сконцентрированного (V_1) экстракта.

Хмель.[2/] Из измельченного образца отбирают на анализ 25 г. Препарат из образца экстрагируют смесью растворителей метилгликоль и ацетонитрил (1:1) трижды по 50 мл, каждый раз встряхивая колбу по 10 минут на аппарате для встряхивания , давая пробе немного отстояться. Экстракт сливают через безводный сульфат натрия в колбочку для отгонки растворителя. Отгонку ведут под вакуумом 10-15 мм рт. ст. при температуре бани не более 40 °С. Растворитель отгоняют до небольшого объема. Затем собирают раствор количесвенно в мерную колбу емкостью 50 (V_1) мл и доливают до метки ацетонитрилом. Из раствора отбирают 5 (V_2) мл для метилирования и дальнейшего газохроматографического определения.

Вино, виноградный сок. Этим способом может быть проведен анализ афеля в спелом винограде. 100 г винограда гомогенизируют в миксере, переносят пробу в центрифугные пробирки и центрифугируют 3-5 мин при 3000 об/мин. Сок отделяют от мякоти декантацией и измеряют объем (100 г ягод дают 70-80 мл сока)[x/]

Вариант 1[1/] -10 мл вина, виноградного сока упаривают под вакуумом (10-30 мм рт.ст.) водоструйного насоса (температура бани не более 45°С) до 2-5 мл[x/]. Измеряют точно объем сконцентрированной пробы (V_1), отбирают 0,2 мл и далее поступают как описано при анализе овощей и фруктов.

Вариант 2[3/] -25 мл вина или виноградного сока вливают в круглодонную колбу на 250 мл, добавляют 100 мл метилгликоля и 1 мл триетиламина Смесь упаривают на ротационном испарителе при температуре 40°С и давлении 20 мм рт.ст. до объема 25 мл. Этот раствор количествено переносят в мерную колбу на 50 мл (V_1) и доводят до метки ацетонитрилом. Содержимое колбы перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр для удаления нерастворимых веществ. Из фильтрата отбирают 5 (V_2) мл для метилирования.

Почва. [1/] К 100 г воздушно-сухой почвы приливают 70 мл хлороформа и 70 мл воды. Встряхивают пробу на аппарате для встряхивания 30 минут Дают 15 минут отстояться. Сливают жидкую фазу, фильтруя под вакуумом на воронке Бюхнера через фильтр "красная лента". К остатку в колбе прибавляют 50 мл хлороформа и 30 мл воды, энергично встряхивают и фильтруют, как описано выше. Фильтрат переносят в делительную воронку и отбрасывают нижний хлороформный слой. Водную фазу переносят в колбу для отгонки и концентрируют до 10 мл под вакуумом водоструйного

насоса, как описано выше для растений. Измеряют точно объем сконцентрированной пробы, отбирают 0,2 мл и далее поступают, как описано при при анализе овощей и фруктов.

2.5.2. Получение метилпроизводных эфаля (этилфосфита алюминия и фосфористой кислоты).

Подготовленные аликвоты экстрактов (V_2) метилируют диазометаном. Одновременно метилируют стандартные растворы этилфосфита алюминия и фосфористой кислоты. Для этого берут по 0,1 мл рабочих стандартных растворов (10 мкг/мл, 5 мкг/мл, 2 мкг/мл) и по 0,9 мл смеси растворителей метилгликоль-ацетонитрил (1:1), т.е. подготовленные к метилированию и дальнейшему газохроматографическому анализу стандарты содержат 1 мкг/мл, 0,5 мкг/мл, 0,2 мкг/мл этилфосфита алюминия или фосфористой кислоты.

2.5.2.1. Получение диазометана

Вследствие токсичности и раздражающего действия диазометана прибор должен быть установлен в вытяжном шкафу. При работе использовать индивидуальные средства защиты: экран, перчатки, очки.

Вариант 1 [1,2] В реакционную колбу (см. рис. 1) помещают 6 г кали едкого, 3 мл метанола и 3 мл гидразингидрата.

Через смесь продувают азот с расходом - 100 мл/мин.

Из капельницы подают хлороформ со скоростью 1 капля за 1-2 с.

х/ Конечный объем при упаривании зависит от сорта вина, сока. При упарвании крепленых вин, сладких соков до 2 мл может образоваться остаток в виде карамели, поэтому их упаривают до объема 5 мл.

Вариант П [3]/ В реакционную колбу (см.рис.1) вводится 10 г паратолил-сульфометилнитрозамида, 25 мл 4% КОН в метаноле и 100 мл этилового эфира. Через смесь продувают азот с расходом 100 мл/мин.

2.5.2.2.В подготовленные к метилированию пробы и стандарты вводят по 5-6 мкл ледяной уксусной, 3-5 мкл 20%-ной серной кислоты и продувают получаемый в описанном выше приборе диазометан до появления интенсивной желтой окраски раствора пробы или стандарта. Затем медленно нейтрализуют избыток диазометана в пробе (стандарте) прибавлением нескольких микролитров уксусной кислоты, до исчезновения окраски. Пробы и стандарты готовы к газохроматографическому определению. Замеряют конечный объем пробы, мл (V_3). В хроматограф вводят 1-3 мкл полученного раствора.

После окончания метилирования прекращают подачу в реакционную колбу хлороформа (вариант 1), отключают азот, остатки в реакционной колбе заливают водой и тщательно промывают колбу и все части прибора водой.

2.5.3.Хроматографический анализ

Газовый хроматограф серии "Цвет" с пламенно-фотометрическим (фосфорным) детектором (ПФД) */ или пламенно-ионизационным (ПИД) **/

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3,5мм */ (или 1 м)**/

Неподвижная фаза 15% Карбовакс 20 М на хроматроне N-AW-ДМСS * (или SP -1000 на хромосорбе) **

Температура колонки 145° С * (или 125) **

Температура испарителя 180° С * (или 250) **

Газ-носитель- азот с расходом 50 мл/мин * (или гелий 55 мл/мин) **

Расход воздуха 120 мл/мин [1/] (400 мл/мин)

Расход водорода 65 мл/мин * (или 20 мл/мин) **

Вводимый обьем 1-3 мкл * (0,5мкл)**

Шкала множителя $2*64*10^{-9}$

Скорость диаграммной ленты 240 мм/час

При условиях *

Время удерживания:

Диметилфосфоната (метилирование фосфористой кислоты):2,1 мин

Метилэтилфосфоната (метилирование этилфосфита алюминия):2,6 мин

(хроматограмма приведена на рис. 2.)

Предел определения:

Диметилфосфоната -0,1 нг

Метилэтилфосфоната -0,1 нг.

При условиях **

Время удерживания диметилфосфоната 1,1 мин

Предел определения диметилфосфоната 0,5 мкг

Количественную оценку проводят методом соотношения со стандартами этилфосфита алюминия и фосфористой кислоты, по высоте пиков.

Расчет результатов анализа проводят по формуле:

$$X = \frac{C \cdot H_2 \cdot V_1 \cdot V_3}{H_1 \cdot V_2 \cdot V_4 \cdot P}$$, где

X - содержание этилфосфита алюминия (фосфористой кислоты) в анализируемой пробе, мг/кг мг/л;

C - количество стандарта этилфосфита или фосфористой кислоты, введенных в хроматограф в нг;

H_1 - высота пика стандартного раствора, мм;

H_2 - высота пика пробы, мм;

V_1 - конечный объем сконцентрированного экстракта пробы, мл;

V_2 - объем пробы (мл), отобранная для метилирования из пробы V_1

V_3 - объем пробы, после метилирования, мл;

V_4 - объем пробы, введенной в хроматограф, мкл;

P - масса анализируемой пробы, или объем анализированной пробы воды, мл.

3.Техника безопасности

Соблюдать все необходимые требования при работе в химических лабораториях, а также правила устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях, отделениях, отделах санитарно-эпидемиологических учреждений систем МЗ СССР № 2455-81 от 20.10.81.

Особое внимание обратить при работе с гидразингидратом и диазометаном. Соблюдать требования безопасности, описанные в методике.

Гидразингидрат -токсичная, пожароопасная жидкость (температура воспламенения 59° С, самовоспламенения 267° С).

ПИРЕТРОИДЫ

gost.e-ecolog.ru