

**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.**

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 НИХСЗР; Калинин В.А. - к.с.н., профессор, зав. кафедрой ТСХА; Гиренко Д.Б. - к.х.н., зав. аналитической лабораторией 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 изо-фенфосу) 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 фосамида 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 эфала (этилфосфата 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 сумм- 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 лантаграна 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 харвалли в воде методом хроматографии в тонком слое.

29 июля 1991г, N 6102-91.....182....

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

29 июля 1991г, N 6107-91.....191....

25. Методические указания по определению аллицина 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 диметилена 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 газохроматографическому 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 дикамбн в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
29 июля 1991г, N 6117-91.....295.....
7. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций диквата и адилла 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, N 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-Г (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 кооцентраций тиади-зола 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 фолликура в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии
29 июля 1991г, N 6112-91.....362.....
19. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций физилада в воздухе рабочей зоны.
29 июля 1991г, N 6088-91.....369.....
20. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций харелли 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 эфала в воздухе рабочей зоны фотометрическим и газохроматографическим методом.
29 июля 1991г, № 6120-91.....387.....

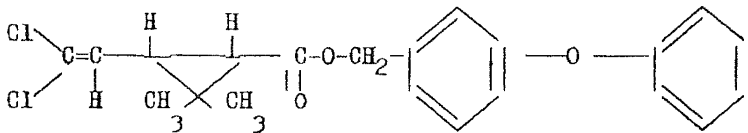
ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

УТВЕРЖДЕНО
МИНИСТЕРСТВОМ
ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР
6093-91
29 июля 1991 г.

ВРЕМЕННЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПИРЕТРОИДОВ (ПЕРМЕТРИНА, ЦИПЕРМЕТРИНА,
ФЕНВАЛЕРАТА И ДЕКАМЕТРИНА) В МОЛОКЕ И МЯСЕ ЖИВОТНЫХ
МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
(дополнение №2473-81 от 22 октября 1981 г)

1. Краткая характеристика пестицидов

1.1. Перметрин (анометрин Н, амбуш, стомозан, мухотоксин, персан, корсар, пермасект) -3- феноксibenзил - (1RS) - цис, транс-3-(2,2 - дихлорвинил) -2,2- диметилциклопропанкарбоксилат



Эмпирическая формула $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$

М.м. 391,28.

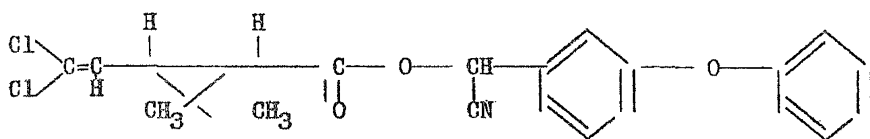
В чистом виде, в зависимости от соотношения изомеров - вязкая жидкость, воскообразная масса или кристаллы со слабым запахом и температурой плавления 34-39^oC. Температура кипения 200^oC при 0,01 мм рт.ст. (1,3 Па) и 220^oC при 0,05 мм рт.ст., давление паров - 3,7-4,5 x 10⁻⁷ мм, летучесть - 0,007 мг/м³, показатель преломления - ПД₂₅ - 1,5627, плотность - 1,190-1,272 г/см³ при 20^oC. Растворимость в воде -

Разработчики: С.М.Тихомиров, С.Д.Павлов, ВНИИВЭА, г.Тюмень

-1-10 мг/л, гексане и этиленгликоле - до 30 г/л. Хорошо растворим в метаноле, этаноле, циклогексане, ацетоне, хлороформе, диэтиловом эфире. Быстро гидролизуется в щелочной и сильноокислой среде.

LD₅₀ в зависимости от препаративной формы - 450-4000 мг/кг, ОБУВ в воздухе рабочей зоны - 3 мг/м³, в атмосферном воздухе - 0,002 мг/м³, в воде водоемов - 0,05 мг/л. Нормативы МДУ в продуктах питания находятся в стадии утверждения.

1.2. Циперметрин (цианометринг, фендона, цимбуш, альфаметрин, ектомин, ренигейд, беррикейд, фастак) - 3-фенокси-(R,S)-2-цианобензил-(1R,S)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат



Эмпирическая формула C₂₂H₁₉O₃NC₁₂

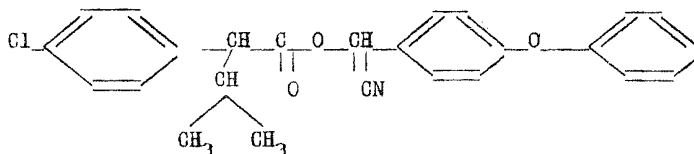
М.м. 416,30

Чистое вещество, в зависимости от соотношения изомеров - вязкая жидкость воскообразная масса или кристаллы. Температура плавления 1R цисS+ 1S цис R изомеров - 80,5°C. Давление паров 1,29 x 10⁻⁶ - 1,3 x 10⁻⁹ мм рт.ст. при 20°C. Плотность 1,12 г/см³ при 20°C. Растворимость в воде - 0,5 - 1, гексане - 142, ксилоле - 315 мг/л. Хорошо растворим в низкомолекулярных кетонах, спиртах, хлорсодержащих углеводах. Гидролизуется в щелочной среде.

LD₅₀ в зависимости от препаративной формы 79-5000 мг/кг. ОБУВ в воздухе рабочей зоны - 0,3 мг/м³, в атмосферном воздухе - 0,0005 мг/м³, в воде водоемов - 0,03 мг/л.

Нормативы МДУ в продуктах питания находятся в стадии утверждения.

1.3.Фенвалерат (сумицидин, бельмарк, ОМ S- 200)-3-фенокси-(R,S)-циано-бензил-(R,S)-2-(4-хлорфенил)-3-метилбутират.



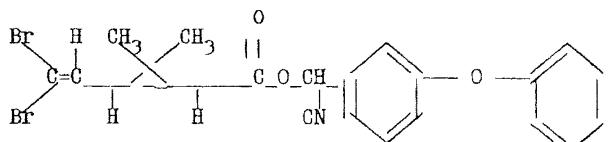
Эмпирическая формула $C_{25} H_{22} O_3 N Cl$

М.м. 419,91

Кристаллы с температурой плавления $23^{\circ}C$. Давление паров - $2,3 \times 10^{-7}$ мм рт.ст. В воде не растворим. Растворим в гексане. Хорошо растворим в ацетоне, ксилоле и низкомолекулярных одноатомных спиртах. Гидролизруется в щелочной среде.

ЛД₅₀ при оральном введении для крыс 451 мг/кг. ОБУВ в воздухе рабочей зоны - $0,3 \text{ мг/м}^3$, в атмосферном воздухе - $0,0003 \text{ мг/м}^3$, в воде водоемов - $0,03 \text{ мг/л}$.

1.4.Декаметрин (дельтаметрин, децис, к-отрин, бутокс)-3-фенокси-(S)- а-цианобензил-(1R,3R)-цис,-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат.



Эмпирическая формула $C_{22} H_{19} O_3 Br_2$

М.м. 505,21

Белое кристаллическое вещество без запаха с температурой плавления $98-101^{\circ}C$. Давление паров $1,5 \times 10^{-8}$ мм рт.ст. при $25^{\circ}C$. В воде

не растворяется, в этаноле - 16, в ксилоле - 250, в этилацетате - 350 и в ацетоне - 500 г/л. Термически устойчив. Гидролизуется в щелочной среде.

ЛД₅₀ - 67 мг/кг. ОБУВ в воздухе рабочей зоны - 0,1 мг/м³, в атмосферном воздухе - 0,0001 мг/м³, в воде водоемов - 0,005 мг/л.

2. Методика определения пиретроидов методом газожидкостной хроматографии в молоке и мясе

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении пиретроидов из молока и мяса ацетоном или его 85%-ным раствором с последующей переэкстракцией в смесь гексана с диэтиловым эфиром и концентрировании экстракта. Идентификация (по временам удерживания) и количественное определение (по сумме изомеров) осуществляется на газовом хроматографе с детектором по захвату электронов. Специальную очистку экстрактов в системе гексан-ацетонитрил проводят при значительном содержании жира в пробах, а адсорбционно-хроматографическую на колонке с силикагелем при повышенном загрязнении проб фоновыми хлорорганическими соединениями и продуктами их трансформации.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода

Минимально детектируемое количество: перметрина - 0,5; циперметрина - 0,2; фенвалерата - 0,5; декаметрина - 0,5 нг.

Нижний предел определения в молоке и мясе: перметрина - 0,01, циперметрина - 0,005; фенвалерата - 0,01, декаметрина - 0,01 мг/кг/л.

Доверительные интервалы среднего значения при $p=0,95$ и $n=6$: а) в молоке для перметрина $-58 \pm 9,8$, циперметрина - $8,1 \pm 9,8$; фенвалерата - $78 \pm 10,5$ и декаметрина - $74 \pm 10,4$;

б) в мясе для перметрина $-53 \pm 10,8$; циперметрина - $76 \pm 10,8$; фенвалерата - $78 \pm 11,0$ и декаметрина - $72 \pm 11,7$.

2.1.3. Избирательность метода

Фосфор - и хлорорганические пестициды не мешают определению.

2.2. Реактивы и растворы

Ацетон, ч, ГОСТ 2603-79.

Н-Гексан, х.ч., ТУ 6-09-3375-78.

Ацетонитрил, ч, ТУ 6-09-3534-87.

Диэтиловый эфир, х.ч., ГОСТ 6265-79.

Натрий сернокислый безводный, ГОСТ 4166-76.

Бутиловый эфир уксусной кислоты, ч., ГОСТ 22300-76.

Азот особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Насадка 3%OV -17 на инертоне-супер (0,125-0,160 мм) (ЧССР).

Силикагель, 0,1-0,4 мм (ЧССР).

Этиловый спирт, ректификат, ГОСТ 5962-67.

Раствор ацетона, 85% водный.

Смесь гексана с диэтиловым эфиром в объемном соотношении 1:1.

Стандартный раствор пиретроидов в гексане с содержанием 1нг в 1 мкл (срок хранения 1 год при герметичной упаковке).

2.3. Приборы и посуда

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-11081-83.

Фарфоровые выпарительные чашки, ГОСТ 9147-80, на 25 и 100 мл.

Воронки делительные, ГОСТ 25336-82, на 100 и 250 мл.

Колбы мерные, ГОСТ 1770-74, на 100 мл.

Воронки химические, ГОСТ 25336-82, ТУ 25-П-917-76.

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

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов - тип

Цвет, Газохром и др.

Колбы конические, ГОСТ 25336-82, на 300 мл.

Микрошприц МШ-10М, ТУ- 2.833.106.

Воронка фильтрующая ФФ-1-20-ПОР-100 ГОСТ 25336-82.

Пипетки на 1 мл, ГОСТ 20292-74.

Мясорубка хозяйственная.

Холодильник бытовой.

Центрифуга типа ЦЛР-1.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Подготовка газохроматографической колонки

Стеклянную колонку длиной 500 мм с внутренним диаметром 3 мм заполняют одним из принятых способов готовой набивкой инертносупер с 3% OV-17. Колонку кондиционируют при 260°C, продувая газ-носитель со скоростью 60 мл/мин в течение 8 часов.

2.4.2. Отбор и подготовка проб

Отбор проб производят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб для определения микроколичеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции, продуктах питания и объектах окружающей среды" (№ 2051-79 утверждены Минздравом СССР 21.08.79 г.).

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция

Молоко. В колбу с притертой пробкой объемом не менее 300 мл заливают 50 мл молока анализируемой пробы и 150 мл ацетона. Содержимое интенсивно перемешивают, встряхивая колбу не менее 5 минут, и помещают в холодильник при температуре 0±3°C на 6-24 часа. Затем нерастворенные компоненты молока отделяют от ацетонового раствора центрифугированием или фильтрованием. Осадок размельчают с помощью размельчителя тканей или шпателем в 25 мл 85%-ного ацетона и переносят в колбу, использованную для первоначальной экстракции. В эту же колбу приливают еще 75 мл 85%-ного ацетона, которым предварительно обмывают оборудование, примененное для размельчения осадка. Колбу с содержимым встряхивают в течение 10 минут и помещают в холодильник на 2 часа. Ацетоновый раствор отделяют от нерастворенных компонентов фильтрованием или центрифугированием. Ацетоновые экстракты объединяют, добавляют 10 мл бутилового

эфира уксусной кислоты и испаряют ацетон из экстракта на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40°C . Отгонку после испарения ацетона сразу же прекращают, не допуская испарения воды и бутилового эфира уксусной кислоты. Остаток экстракта переносят в делительную воронку, приливают 30 мл смеси диэтилового эфира с гексаном (1:1) и экстрагируют пиретроиды, встряхивая воронку в течение 5 минут. Слоям дают разделиться. При медленном разделении слоев добавляют при легком встряхивании 5-10 мл этилового спирта. Нижний слой сливают в другую делительную воронку и повторяют экстракцию 30 мл смеси диэтилового эфира с гексаном (1:1). Гексанэфирную фракцию объединяют, сушат безводным сульфатом натрия, переносят в выпарительную чашку и испаряют досуха под тягой в вытяжном шкафу. Экстракт периодически подливают так, чтобы его количество за все время испарения не превышало одной трети общего объема чашки. Допускается подогрев экстракта до 30°C , чем удастся предотвратить конденсацию воды на стенках чашек и ускорить испарение растворителей.

Мясо. Пробы предварительно пропускают через мясорубку или размельчают ножницами. Отбирают навеску 25 г и гомогенизируют в 25 мл 85%-ного водного раствора ацетона. К гомогенату приливают еще 50 мл раствора ацетона, встряхивают или перемешивают в течение 10 минут и помещают в холодильник при температуре $0+3^{\circ}\text{C}$ на 6-24 часа. Дальнейший ход анализа такой же, как и при определении пиретроидов в молоке. Сухой остаток экстрактов из молока или мяса растворяют в 1 мл бутилового эфира уксусной кислоты. В испаритель вводят 2-6 мл этого раствора.

Если полученные экстракты оказались недостаточно чистыми, что получается при значительном содержании жира или фоновых хлорорганических пестицидов в пробе и количественное определение пиретроидов

затруднено, проводят очистку с ацетонитрилом и (или) на колонке с силикагелем. Для этого конечные экстракты переносят в выпарительные чашки и испаряют досуха.

2.5.2. Очистка экстракта

Очистка с ацетонитрилом. К сухому остатку для его набухания приливают 1 мл ацетона и через 2-3 минуты 5 мл гексана. Покачивая чашку, тщательно обмывают ее поверхность и сливают раствор в делительную воронку. Чашку еще раз обмывают 5 мл гексана и сливают раствор в ту же воронку. Приливают 10 мл ацетонитрила и интенсивно встряхивают 2 минуты. Слоям дают разделиться. Нижний (ацетонитрильный) слой сливают в другую воронку. А из гексанового раствора экстракцию повторяют еще дважды, каждый раз применяя по 5 мл ацетонитрила. К объединенному ацетонитрильному раствору приливают 40 мл дистиллированной воды и 30 мл смеси диэтилового эфира с гексаном (1:1). Встряхивают воронку в течение 2 минут. Слоям дают разделиться. Нижний слой сливают в другую воронку, приливают 30 мл той смеси и экстракцию повторяют. Гексанэфирный экстракт объединяют, сушат безводным сульфатом натрия, переносят в выпарительную чашку и испаряют растворителем досуха.

Очистка на колонке с силикагелем. Очистку экстракта проводят на специальном устройстве (см. рис.). Для его подготовки пробирку отсоединяют. В воронку засыпают 4,0-4,5 см³ силикагеля, приливают 5 мл гексана, тщательно перемешивают содержимое стеклянной глазной палочкой и, включая вакуум, отсасывают гексан из воронки в колбу. Силикагель дополнительно промывают 10 мл смеси диэтилового эфира с гексаном (1:1) порциями по 5 мл и в заключении - 5 мл гексана. После этого колонка готова к работе.

Сухой остаток экстракта смывают с выпарительной чашки 15 мл гексана порциями по 5 мл. Каждую порцию смыва (5 мл) сливают в воронку

устройства и перемешивают с силикагелем в течение 3 минут. Не прекращая перемешивания, включают вакуум и медленно по каплям отсасывают гексан в колбу. Так поступают с каждой порцией смыва. Силикагель промывают 20 мл гексана порциями по 5 мл. Но в этом случае гексан полностью из колонки не удаляют. Как только мениск гексана достигнет верхнего уровня силикагеля, вакуум отключают, добавляют следующую порцию растворителя, слегка помешивая стеклянной палочкой, выравнивают слой силикагеля, а затем включают вакуум. Так поступают и с последней порцией растворителя. Затем с помощью резиновой муфты закрепляют пробирку вводя в нее стебель воронки. Пиретроиды элюируют 12 мл смеси диэтилового эфира с гексаном (1:1), постоянно подливая смесь и полностью отсасывают элюат в пробирку. Элюат переносят в выпарительную чашку и испаряют почти досуха. Остаток растворяют в 1 мл бутилового эфира уксусной кислоты. В испаритель хроматографа вводят 2-6 мкл этого раствора.

2.5.3. Условия хроматографирования

а/ Хроматограф "Цвет-106" с детектором по захвату электронов.

Стеклоанная колонка размером 500 x 2 мм с насадкой Инертон-супер (0,125-0,160 мм) с 3% OV-17. Температурные режимы: термостат колонки - 250, испарителя - 280 и детектора - 270⁰С. Скорость газа-носителя (азота) - 28 мл/мин, на продувку детектора -120 мг/мин. Шкала электрометра - 1.10⁻¹⁰ а. Скорость протяжки ленты -200 мм/час. Линеинный диапазон детектирования - 0,2-10. нг: Абсолютное время удерживания: перметрина - 2,52 мин, циперметрина -3,20 мин, фенвалерата - 4,66 мин, декаметрина - 6,33 мин.

б/Хроматограф "Цвет-550" с детектором постоянной скорости рекомбинации. Стеклоанная колонка размером 500 x 3 мм с насадкой инертон-супер (0,125-0,160 мм) с 3% OV-17. Температурные режимы: термостат колонки - 260, испарителя -270, детектора -280⁰С. Скорость газа-носителя

(азота) - 60 мл/мин. Шкала электрометра - $8 \cdot 10^{-9}$. Скорость протяжки ленты самописца - 200 мм/час. Диапазон определяемых концентраций 0,2-10 нг. Абсолютное время удерживания: перметрина - 2,14, циперметрина 3,05, фенвалерата - 4,42 и декаметрина - 6,88 мин.

В качестве альтернативной может быть использована стеклянная колонка размером 500 x 3 мм с насадкой хроматон N-AW-HDMC (0,125-0,160 мм) с 5% SE-30.

2.6. Обработка результатов анализа

Количественное определение проводят методом сравнения со стандартом по площади пика анализируемого соединения в пробе и известного количества стандарта. Площадь пика находят одним из общепринятых методов. Содержание пиретроидов в анализируемом материале (С) в мг/кг (л) находят по формуле:

$$C = \frac{S_p \cdot C_{ст} \cdot V \cdot 100}{S_{ст} \cdot V_a \cdot P \cdot K}, \text{ где:}$$

S_p - площадь пика анализируемой пробы, мм²;

$S_{ст}$ - площадь пика стандарта, мм²;

$C_{ст}$ - содержание пиретроидов в стандарте, нг;

V - объем раствора, из которого отбирают аликвоту для инъекции, мл;

V_a - объем аликвоты, которую вводят в хроматограф, мкл;

P - навеска или объем анализируемого образца, г, или мл;

K - процент определения.

3. Требования безопасности

Соблюдаются требования безопасности, рекомендуемые при работе с легковоспламеняющимися растворителями, взрывоопасными и высокотоксичными веществами.

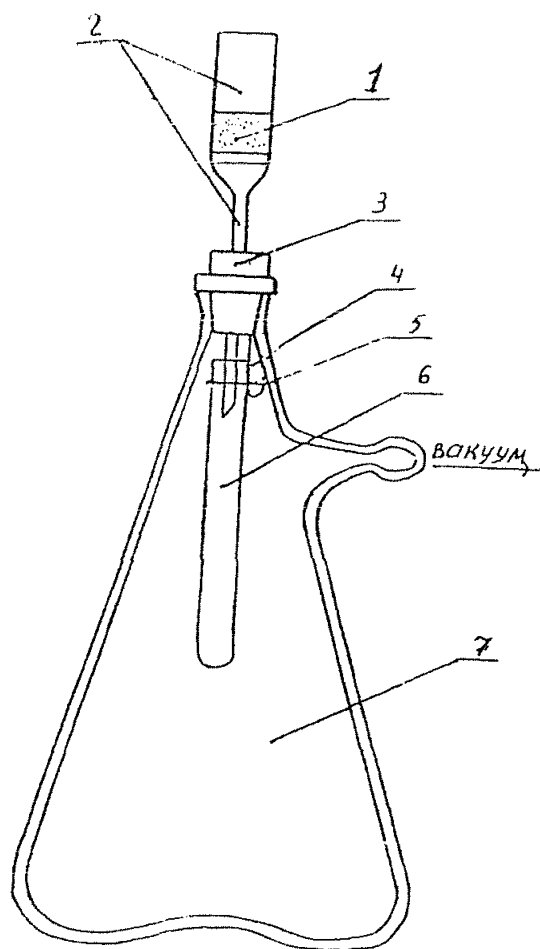


Рис. Устройство для очистки экстракта методом жидкостной хроматографии

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 1. Силкагель | 2. Фильтрующая воронка |
| 3. Пробка | 4. Резиновая муфта |
| 5. Металлический крюк | 6. Пробирка |
| 7. Колба с тубусом | |