

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

М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

~~Часть 5~~

М о с к в а, 1971 г.

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

Утверждено

Заместителем Главного санитарного
врача Союза ССР

Д.Н.Лоранским

1971 г.

М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ
СРЕДЕ

Часть У.

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

М о с к в а
1971 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ЯДОХИМИКАТОВ
/ АЛДРИНА, ГЕКСАХЛОРАНА, ГЕПТАХЛОРА, ДДТ, ДДД,
ДДЭ и др./ В ВОДЕ, ОВОЩАХ, ФРУКТАХ И БИОЛОГИ-
ЧЕСКИХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ 1/

Принцип метода

Метод основан на извлечении препаратов экстракцией органическими растворителями, очистке экстрактов путем распределения между двумя несмешивающимися жидкостями: гексан-ацето-нитрил или гексан-диметилформамид с последующей очисткой на колонке на окиси алюминия. Конечное определение производится на хроматографе с детектором по захвату электронов.

Применимость метода

Метод был проверен на пробах воды, картофеля, яблок, биологических средах: кровь, печень, сердце, жир и др.

Реактивы и растворы

Для экстракции и очистки экстракта н-гексан, х.ч. перегранный:

- Ацетон, х.ч., перегнанный ;
- Ацетонитрил ч., насыщенный н-гексаном;
- Диметилформамид, ч., насыщенный н-гексаном;
- Натрий хлористый, насыщенный водный раствор ;
- Натрий сервокислый ч.д.а., безводный, свежепрокаленный и 2% водный раствор.

1/ Разработан Д.Б. Гиренко, М.А.Клисеяко, ВНИИГИНТОС, Киев

Оксид алюминия, безводная или II степени активности.

Перед употреблением оксид алюминия заливают на 2 часа водным раствором соляной кислоты I-I; затем отмывают дистиллированной водой до pH суспензии 4-5. Высушивают при 80°C.

Стандартные растворы х.ч. препаратов в н-гексане, 5 мкг/мл.
Носитель хромосорб 60-80 меш., обработанный соляной кислотой.

Видная фаза - силиконовое масло ДС-20 или другая неполярная кремнеорганическая фаза, / Е - 30I; Е-30, ДС-II/, СКТВ, в количестве 10% /весовых/ от веса носителя.

Хлороформ, ч., очищенный концентрированной серной кислотой. I и хлороформа встряхивают на аппарате для встряхивания 3-4 часа в 0,5 л концентрированной серной кислоты. Отделяют сернокислотный слой, промывают хлороформ дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, осушают безводным хлористым кальцием. Перегоняют. Азот газообразный, 99,97% чистоты. Перед введением в хроматограф азот пропускают через колонку с индикаторным силикагелем.

Стекловата.

Приборы и посуда

Хроматограф с детектором по захвату электронов или с пламенно-ионизационным детектором

Баллон с азотом, содержание O_2 менее 0,003%

Колонки стальные или стеклянные, диаметр 3,4,6 мм, длина - 1,5-2 м.

Шприц 1,5 или 10 мкл.

Сушильный шкаф

Центрифуга, скорость оборотов 2500 об/мин.

Делительные воронки, 500 мл.

Прибор для отгонки растворителей

Колонки стеклянные хроматографические диаметр 18-20 мм, длина 20 см.

Колонка заполняется адсорбентом следующим образом: в узкий конец колонки вкладывается ватный тампон и наливается взвесь окиси алюминия с н-гексаном в таком количестве, чтобы после оседания адсорбента высота его слоя достигала 7-8 см. На окись алюминия насыщается слой 3-4 см. безводного сернокислого натрия.

Баня водяная

Прибор для встряхивания.

Описание определения

Экстракция препаратов и очистка экстрактов.

Вода: 500 мл воды после фильтрации через ватный тампон встряхивают на аппарате для встряхивания с 25 мл. н-гексана в течение 30 мин. Экстракцию повторяют трижды, экстракты объединяют, сушат над безводным сернокислым натрием и отгоняют растворитель до небольшого объема, переносят в мерную пробирку несколько раз смывают колбу для отгона растворителя небольшими порциями н-гексана, смывы объединяют. Конечный объем раствора не должен превышать 1-1,5 мл. 2-5 _{мл} этого раствора вводят в газовый хроматограф.

Картофель. 50 г картофеля измельчают, заливают 100 мл. н-гексана, встряхивают в течение 15-20 мин. Отгоняют экстракт в делительную воронку, встряхивают с 20 мл. концентрированной серной кислоты, гексановый слой осушают безводным сернокислым натрием, упаривают раствор как описано для воды и хроматографируют.

Яблоки. 50 г яблок измельчают на аппарате для встряхивания в течение 15 мин. Отделяют экстракт в колбу для отгона и упаривают досуха. В эту колбу прибавляют предварительно охлажденную до + 5° - 0° C смесь ацетон-вода / 4 : 1/, быстро фильтруют раствор и к фильтрату прибавляют 25 мл. гексана. Отбрасывают водный слой осушают, гексановый слой безводным сернокислым натрием, испаряют до 1-2 мл., которые количественно вносят в хроматографическую колонку с окисью алюминия. Дают раствору впитаться и элюируют адсорбентом 100 мл. смеси, состоящей из 10 мл. эфира и 90 мл.

н-гексана со скоростью 3-4 капли в секунду. Элюат упаривают как описано выше и хроматографируют.

Биологические среды

Кровь. 0,2-0,3 мл. цельной крови трижды экстрагируют по 5 мл. н-гексана. Экстракты объединяют и дважды встряхивают с 20 мл концентрированной серной кислоты. Гексановые экстракты объединяют, сушат над безводным сернокислым натрием, переносят в прибор для отгонки растворителя и далее поступают так, как описано для воды.

Печень, сердце, почки, жир. 5 г измельченной ткани заливают 25 мл концентрированной серной кислоты, встряхивают 5 мин., прибавляют 25 мл н-гексана и оставляют на 30 мин. Гексановый слой отделяют, а пробу заливают свежей порцией н-гексана и повторяют экстракцию.

Экстракты объединяют переносят в прибор для отгонки растворителя, отгоняют растворитель до 5-10 мл. Переносят раствор количественно в делительную воронку, прибавляют 15-30 мл диметилформамида или ацетонитрила, насыщеных гексаном. Необходимо, чтобы соотношение раствора гексана и диметилформамида было не менее 1:2.

Встряхивают воронку 1 мин. дают разделиться слоям и переносят диметилформамидный или ацетонитрильный слой в другую делительную воронку, в которой находится 350-400 мл 2% раствора сернокислого натрия и 50 мл гексана в случае диметилформамида или 350-400 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 50 мл гексана в случае ацетонитрила.

Переворачивают воронку 3-4 раза и дают разделиться слоям.

Отделяют слой гексана, водный слой экстрагируют еще раз 50 мл гексана. Объединяют гексановые фракции, промывают 100 мл дистиллированной воды, упаривают до небольшого объема 2-3 мл вносят в колонку с окисью алюминия и далее поступают так, как описано для яблок.

Подготовка хроматографической колонки

Нанесение жидкой фазы. 2 г силиконового масла растворяют

в небольшом количестве органического растворителя, чаще всего хлороформа, и приливает в фарфоровую чашку, в которой находится ИГ носителя, залитого полностью тем же растворителем. Тщательно перемешивают всю массу и выпаривают раствор на водяной бане. Досушка упаривают остаток растворителя на воздухе, сухой остаток подсушивают 4-5 часов в сушильном шкафу при температуре 80°. Приготовленный носитель хранят в склянке с притертой пробкой.

Заполнение колонки. Один конец колонки закрывают стеклянной ватой, а в другой через воронку засыпают носитель. Заполняют колонку постукиванием, закрывают второй конец тампоном из стеклянной ваты и через переходы соединяют до длины 180-200 см. Колонку загружают в камеру нагрева, отключают детектор и продувают 2-3 дня при температуре 220-250°C. Перед началом анализа подсоединяют детектор, проверяют герметичность и утечку газа-носителя.

Хроматографирование. Устанавливают температуру колонки и детектора 200°C камеры испарения - 220°C. Скорость азота 120 мл/мин. Напряжение и чувствительность устанавливают таким образом, чтобы сила тока в ячейке детектора составляла 1,6-10-10-а.

Вводят определенное количество /0,1-0,01 мкг/ стандартного раствора препарата в гексане. Записывают его время удерживания, т.е. время от момента ввода раствора до появления вершины пика. Время удерживания проверяется каждый день перед началом анализов. Установив время удерживания /несколько раз вводят один и тот же раствор/, вводят дозу конечного экстракта пробы - 2-3 мкл. Для количественного расчета ядохимиката вслед за пробой вводят такое количество стандартного раствора, площадь пика которого соответствует примерно площади пика анализируемой пробы.

В табл. I для примера приведены чувствительность определения и время удерживания /T-уд/, наиболее распространенных хлорорганических ядохимикатов, а также относительный удерживаемый объем /V_{отн}/, число теоретических тарелок /N/ и высота эквивалентная теоретической тарелке /H/, которые характеризуют размывание полосы в колонке, одной из использованных колонок.

Таблица I

| Препарат | Чувствительность мкг/мл экстракта | Т. уд. мин. | Уд. %отн. | М | Н. ом |
|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------|-----|-------|
| Далдрин | 0,5 | 5,2 | 2,0 | 780 | 0,21 |
| Гамма-изомер ГХЦ | 0,5 | 2,4 | 9,4 | 250 | 0,72 |
| Генгяхлоран /1,5% дуст/ | 0,5 | 1,2 2,0 2,4 3,0 | | | |
| Генгяхлор | 0,5 | 4,0 | 15,2 | 780 | 0,21 |
| ДЛТ: 4,4 - изомер | 0,1 | 15,6 | 63,0 | 480 | 0,38 |
| ДЛТ: 2,4 - изомер | 2,0 | 13,0 | - | - | - |
| ДЛТ: 5 % дуст | 1,0 | 0,5 1,0 2,0 12,4 15,6 | | | |
| ДЛТ | 0,5 | 12,4 | 50,0 | 304 | 0,61 |
| ДДЭ | 0,5 | 9,6 | 38,5 | 260 | 0,72 |
| Метоксихлор | 2,0 | 20,0 | 80,0 | 195 | 0,96 |
| Мильбеко ^{2/} | 2,0 | 14,4 | 55,8 | 110 | 1,7 |
| Пертав | 2,0 | 7,2 | 28,0 | 210 | 0,89 |
| Вфирсульфонат | 2,0 | 10,4 | 42,5 | 145 | 1,3 |

1/ 4-хлорфенил 2,4,5 трихлорфэ

осульфид

Расчет ведут по формуле:

$$X = \frac{A \cdot S_2 \cdot V_2}{V_1 \cdot S_1 \cdot V_3}, \text{ где}$$

A — количество ДДТ в стандартном растворе, введенное в хроматограф, в мкг;

S_1 — площадь пика стандартного раствора ДДТ, введенного в хроматограф, в мм²;

S_2 — площадь пика пробы, в мм²;

V_1 — объем экстракта, введенный в хроматограф, в мл;

V_2 — общий объем экстракта после упаривания, в мл;

V_3 — объем анализируемой пробы молока, в мл;

X — количество препарата, в мг/л;

СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|--|------|
| Методические указания по разработке газо-хроматографических методов анализа остаточных количеств пестицидов составлено Пивоваровым Г.А. | I |
| ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ | |
| Определение хлорорганических ядохимикатов (алдрина, гексахлорана, гептахлора, ДДТ, ДДД, ДДЭ и др.) в воде, овощах, фруктах и биологических средах методом газовой хроматографии- авторы: Гиренко Д.Б., Клисенко М.А. | II |
| Определение ДДТ, ДДЭ, ДДД, линдана и ТХМ-3 в молоке и молочных продуктах методом газовой хроматографии авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И., Моргунова А.П. | 18 |
| Колориметрический метод определения ДДТ в молоке и молочных продуктах авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И. | 23 |
| Определение остаточных количеств гексахлорбутадиена в вине, соке и воде методом газо-жидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов авторы: Пивоваров Г.А., Гар К.А., Алексеева Е.М., Тимофеева О.Н., Шварцман Г.А. | 27 |
| Спектрофотометрическое определение гексахлорбутадиена (ГХБД) в воздухе авторы: Гулько А.Г., Драновская Л.М. | 33 |
| Определение в растительных маслах ДДТ, Гамма-ГХЦГ и др. хлорорганических пестицидов авторы: Клисенко М.А., Бркова Э.Ф., | 36 |
| Определение ДДТ, ГХЦГ, алдрина и гексахлорбензола в хлопковых вратах, обогащенных и необогащенных липидами авторы: Белова А.Б., Новикова Л.В. | 38 |
| Определение ДДТ, ГПХ и γ -ГХЦГ в почве, сахарной свекле и картофеле методом тонкослойной хроматографии авторы: Косматый Е.С., Грицаенко Н.Н., | 47 |

Колориметрический экспресс-метод определения ДДТ в
корне- и клубнеплодах 49
автор: Степиковская Л.А.

Определение полихлорпинена в воде, почве, картофеле
свекле, ее ботве, масле в присутствии ДДТ и других 58
хлорорганических пестицидов и полихлорнафта в почве
авторы: Клисенко М.А., Верблюдова Н.И., Косматый Е.С.,
Грицаенко Н.И.

Определение остатков ПХ в растениях методом тонко- 68
слойной хроматографии
авторы: Косматый Е.С., Половская Ф.И., Тверская Б.М.

Определение кельтана в огурцах методом тонкослойной 66
хроматографии
авторы: Фомичева Л.Г., Ефимова Л.И.

Определение эфирсульфоната в винограде, сое, воде 71
вишне методом ТСХ
авторы: Голубев Т.И., Владимировна Л.Г., Колобродова Ю.М.

Фосфорорганические соединения

Определение акрекса и каратана в растительных продуктах 74
и воде
авторы: Клисенко М.А., Шниткина А.М.

Определение бутифоса в продуктах промышленной перера- 80
ботки хлопка-сырца и семян хлопчатника методом тонко-
слойной хроматографии
авторы: Талипов Ш.Т., Джианбаева Р.Х., Халимова У.Х.,
Шейкина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Психрографический метод определения метилнитрофоса 86
в растительной пробе и почве
авторы: Патрашук Ф.И., Сорская Л.Б.

Булачно-хроматографический качественный и колориметрический 90
количественный методы определения метилнитрофоса в расти-
тельной пробе и почве
автор: Патрашук Ф.И.

| | |
|---|-----|
| Определение трихлорметафоса-3 в молоке и молочных продуктах с помощью тонкослойной хроматографии авторы: Молочников В.В., Серебряникова В.А., Мочалов В.И. | 96 |
| Определение фосфамида, антио и карбофоса в воздухе методом газо-жидкостной хроматографии авторы: Клисенко М.А., Гиренко Д.Б. | 103 |
| Определение сайфоса в воде, продуктах питания растительного происхождения, почве :: Биологическом материале авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В. | 107 |
| Определение сайфоса в воздухе методом хроматографии в тонком слое авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В. | 114 |
| Определение остаточных количеств фталофоса и фозалона в растительном материале, почве и воде авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р. | 120 |
| Качественный и количественный методы определения фозалона в яблоках, яблоневых листьях, почве и воде автор: Вылегжанина Г.Ф. | 128 |
| Определение фталофоса в молоке и мясе методом тонкослойной хроматографии авторы: Заболотный К.Ф., Метелица В.К., Непоклонов А.А. | 133 |
| Количественное колориметрическое определение хлорофоса в молоке автор: Степиковская Л.А. | 137 |
| Определение амидофоса в молоке и мясе авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К. | 143 |
| Определение байтекса в молоке и мясе авторы: Родэ А.П., Непоклонов А.А. | 150 |

Биаметрический агар-диффузный метод определения фосфорорганических инсектицидов в продуктах животного происхождения 156
авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К.

Производные карбаматов

Колориметрический метод определения купрациана-I, купрациана-II, Манеба, Марцина, ТМТД в воздухе, продуктах питания растительного происхождения и биологических средах 162
авторы: Клисенко М.А., Векштейн Я.Ш.,

Экспрессное определение тетраэтилтиурамдисульфида (ТМТД) в зерне и зернопродуктах 164
автор: Николаев А.В.

Определение остаточных количеств дикрезила в биологических средах методом тонкослойной хроматографии 167
автор: Сивохин П.А.

Прочие соединения

Определение 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты методом газо-жидкостной хроматографии 172
авторы: Рыжков А.А., Гейд Ю.П., Бабин Е.П., Свириденко А.С., Чекавская Я.А.

Количественное определение дикамбы (дианата, банвена-Д) в растениях и в почве методом хроматографии в тонком слое 179
авторы: Березовский М.Н., Самосват Л.С., Никитин В.В.

Определение диурона, ливурона, монурона, пропанида, солана, фалорана в воде, почве, овощах методом хроматографии в тонком слое 184
автор: Самосват Л.С.

Колориметрический метод определения которана (пахтарона) в хлопковом масле 186
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошьян Т.В.

| | |
|--|-----|
| Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П. | 193 |
| Определение мельпрекса в воздухе авторы: Сорокина Л.В., Клисенго М.А. | 199 |
| Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое автор: Дроздова О.А. | 203 |
| Определение феназона в свекле, почве и воде авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А. | 207 |
| Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника авторы: Талилов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф. | 213 |