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

Государственная комиссия по химическим средствам борьбы
вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

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

Часть XI-я

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

Москва - 1981

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

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР. (Председатель группы экспертов М.А.Клисенко).

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТМ им.Е.И.Марциновского и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Главного государственного санитарного врача СССР

А.И.Заиченко

« 28 » января 1980 г.

№ 2141-80

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по определению полихлорированных бифенилов в присутствии хлорорганических пестицидов в птицепродуктах методом газовой хроматографии

I. Физико-химические свойства полихлорированных бифенилов изложены в сборнике "Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде", часть IX, с. I-2.

2. Методика определения полихлорированных бифенилов в птицепродуктах газохроматографическим методом

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на экстракции полихлорированных бифенилов (ПХБ) и хлорорганических пестицидов (ХОП) из пробы органическими растворителями с последующей сернокислотной очисткой, щелочном дегидрохлорировании и количественном определении методом газожидкостной хроматографии на хроматографе с детектором по захвату электронов.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Пределы обнаружения ПХБ и ХОП при их совместном присутствии в желтках яиц - 0,600 и 0,005-0,060 мг/кг соответственно, в курином жире - 0,500 и 0,004-0,050 мг/кг соответственно.

Среднее значение определения стандартных количеств ПХБ из 5 параллельных определений: в яичном желтке - 77 ± 8, в курином жире 70 ± 5.

2.2. Реактивы и растворы

Гексан, х.ч.

Петролейный эфир (температура кипения 40-70°С).

Ацетон, х.ч.

Указанные растворители должны быть хроматографически чистыми. Для проверки чистоты реактивов необходимо проводить бланковые опыты.

Кислота серная, х.ч., уд.вес 1,84 (непосредственно перед употреблением экстрагированная гексаном).

Сернокислый натрий, безводный, х.ч., экстрагированный гексаном и просушенный при температуре 150°С в течение 5 ч.

Едкое кали плавленое (в таблетках), предварительно экстрагированный гексаном.

Этиловый спирт, 96,4%-ный.

Дистиллированная вода.

Стандартные растворы ПХБ в гексане: основной раствор, содержащий в 1 мл 1 мг ПХБ; рабочий раствор, содержащий в 1 мл 3 мкг ПХБ.

Стандартные растворы смеси ХОП в гексане: основной раствор, содержащий в 1 мл 100 мкг ДДТ, ДДЭ и ДДД и 20 мкг гамма-ГХЦГ; рабочий раствор, содержащий в 1 мл 0,1 мкг ДДТ, ДДЭ и ДДД и 0,02 мкг гамма-ГХЦГ.

Носитель - хроматон *N*- *AW* - ДМС*S* .

Неподвижная фаза - метилсиликон *S* Е-30 (5%).

Вата обезжиренная, промытая эфиром и гексаном.

2.3. Приборы и посуда

Газовый хроматограф "Цвет-104" с детектором по захвату электронов.

Микрошприц с микрометром на 20 мкл.

Колонка стеклянная: длина 2 м, диаметр 3 мм.

Роторный испаритель.

Микроизмельчитель тканей рТ-2.

Бани водяные.

Аппарат для встряхивания жидкостей.

Градуированные пробирки на 10 мл.

Колбы конические плоскодонные с притертыми пробками на 10 и 250 мл.

Делительные воронки на 100 и 250 мл.
Колбы мерные на 50 и 100 мл.
Мерные цилиндры на 10 и 50 мл.
Колбы круглодонные на 150 и 500 мл.
Обратный водяной холодильник Либиха на шлифах.
Пипетки на 2 и 5 мл.
Воронки химические диаметром 3 и 10 см.
Стаканы химические на 150 мл.

2.4. Подготовка к определению

Жир средней пробы (200-250 г) вытапливают и отделяют от стромы. Среднюю пробу желтка яиц готовят из 10 штук яиц, смешивая на микроизмельчителе тканей до образования гомогенной массы.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Желтки яиц

От средней пробы берут 10 г желтка и помещают в коническую колбу на 250 мл. В колбу добавляют 100 мл ацетона и встряхивают в течение 1 ч на аппарате для встряхивания. Затем экстракт фильтруют в круглодонную колбу на 500 мл через воронку с обезжиренной ватой. Остаток в колбе промывают небольшими порциями ацетона (2 х 15 мл) и сливают через воронку в ту же колбу. Из объединенных экстрактов отгоняют ацетон в роторном испарителе при температуре бани 20-25^{0}С. Из оставшейся в колбе жидкой фазы ПХБ и ХОП экстрагируют двумя порциями гексана по 20 мл, встряхивая каждый раз колбу в течение 5 мин и разделяя слои с помощью делительной воронки. Объединенный гексановый экстракт переносят в делительную воронку и прибавляют осторожно 20 мл серной кислоты, затем сернокислотный слой отбрасывают и в делительную воронку прил. вают новую порцию серной кислоты. Операцию очистки повторяют до тех пор, пока серная кислоты не станет бесцветной, причем на последующих стадиях необходимо перемешивание в делительной воронке слоев гексанового экстракта и серной кислоты. Очищенный гексановый экстракт промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и переносят в химический стакан для сушки безводным сульфатом натрия. Подсушенный экстракт переносят в круглодонную колбу, сульфат натрия промывают гексаном (2 х 10 мл), и смывы объединяют в круглодонной

колбе. Гексан упаривают на роторном испарителе до 2-3 мл, количественно, с помощью пипетки переносят в градуированную пробирку и доводят до метки 4 мл (экстракт № I). Затем проводят обработку спиртовой щелочью. Для того 2 мл экстракта № I помещают в коническую колбу емкостью IO мл, снабженную обратным водяным холодильником, добавляют 0,4-0,5 г (четыре лепешки) едкого кали, 2 мл этилового спирта и смесь нагревают в течение 30 мин с момента растворения едкого кали при температуре 55-58°С и перемешивании на магнитной мешалке. После охлаждения смесь количественно переносят в делительную воронку и добавляют 4 мл воды для разделения слоев. Водно-спиртовой слой отбрасывают, а гексановый промывают 2 мл I%-ной серной кислоты, водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат, фильтруя в градуированную пробирку через воронку с 3 г предварительно смоченного гексаном сульфата натрия. После фильтрации сульфат натрия промывают 2 мл гексана и отжимают стеклянной пробкой. Гексановый экстракт упаривают до 2 мл (экстракт № 2).

2.5.2. Куриный жир

IO г топленого куриного жира растворяют в 40 мл гексана, помещают раствор в делительную воронку, проводят очистку концентрированной серной кислотой и все последующие стадии так, как описано выше для яичного желтка.

2.5.3. Хроматографирование

Аликвотные части экстрактов № I и № 2 последовательно вводят в хроматограф при идентичных условиях хроматографирования.

Рабочие параметры: температура колонки I80°С, температура испарителя 250°С, температура детектора 250°С. Расход газа на колонку 75-80 мл/мин, расход газа на детектор II0-II5 мл/мин.

Для проведения количественного анализа необходимо построить калибровочные графики для смеси ПХБ (по сумме высот пиков $Б^0$, $С^0$, $Д^0$) и для каждого пестицида. Для этого в хроматограф инжектируется 0,25; 0,50; I,00 и т.д. мкл стандартных растворов ПХБ и ХОП. Затем строят график зависимости величин высот пиков (для ПХБ, гамма-ГХЦГ и ДДЭ) и величин площадей пиков (для ДДТ и ДДД) от суммарного количества введенного в хроматограф ПХБ или каждого пестицида. Затем по сумме высот пиков $Б^2$, $С^2$ и $Д^2$ (рис. I) с помощью калибровочного графика находят соответствующее этой сумме количество ПХБ.

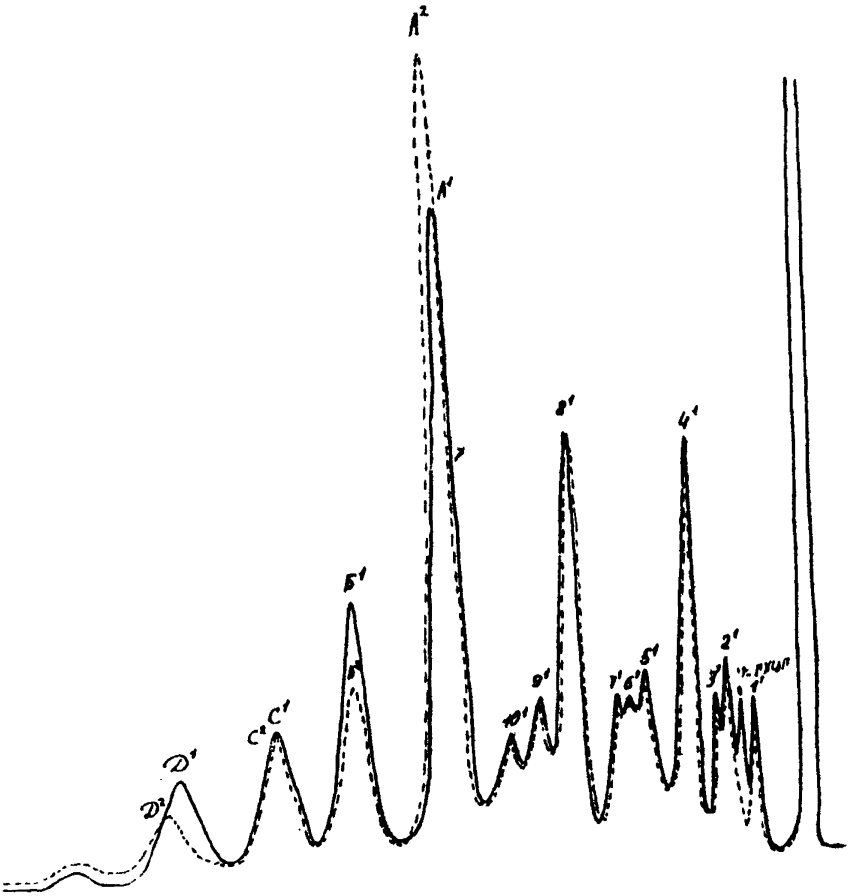

Рис. I а) Хроматограмма экстракта № I (сплошная линия)
A' – 4,4' ДДЭ + изомер ПХБ (A^0);
Б' – 4,4' - ДДД + изомер ПХБ ($Б^0$);
C' – изомер ПХБ (C^0) ; Д' – 4,4'- ДДТ + изомер ПХБ ($Д^0$).
I' – IO' – изомеры ПХБ.

б) Хроматограмма экстракта № 2 (пунктирная линия)
A^2 – 4,4' – ДДЭ (исходная) + ДДЭ, образовавшееся при щелочном дегидрохлорировании 4,4'- ДДТ + изомер ПХБ (A^0); $Б^2$, C^2 и $Д^2$ – пики изомеров ПХБ.

2.6. Обработка результатов анализа

Содержание ПХБ в анализируемом образце находят по формуле

$$X = \frac{A \cdot V_2}{V_1 \cdot g} \text{ мг/кг},$$

где A - количество вещества, найденного по графику, нг;

V_1 - объем пробы, инжектируемой в хроматограф, мкл;

g - вес анализируемой пробы, г;

V_2 - объем экстракта № I, мл.

По этой же формуле находят содержание ХОП. В состав смеси ПХБ не входят вещества, мешающие определению гамма-ГХЦГ. По хроматограмме экстракта № I находят высоту пика гамма-ГХЦГ, а затем по калибровочному графику - соответствующую величину А.

Пики ДДД и ДДТ накладываются на пики ПХБ, при этом получаем широкие суммарные пики $Б^I$ и $Д^I$. Для расчета содержания ДДТ (ДДД) из площади пика $Д^I$ ($Б^I$) (см. рис. I) вычитаем площадь пика $Д^2$($Б^2$), по разности площадей по графику находим величину А.

Содержание ДДЭ находят следующим образом: определяют значение соотношения пиков A^0/C^0 на хроматограмме стандартного раствора ПХБ (рис. 2), используя это значение находят вклад высоты пика ПХБ в пик ДДЭ, умножая величину соотношения пиков A^0/C^0 на высоту пика C^2(см. рис. I) и вычитая полученное значение из высоты пика A^I, получаем значение высоты пика исходного ДДЭ, по которому на калибровочном графике находят соответствующее значение содержания ДДЭ (нг).

3. Требования безопасности

Необходимо соблюдать правила безопасности, принятые для работы с ЛВЖ и ядовитыми веществами.

4. Настоящие методические указания разработаны Перетолчиным Н.В. и Фоминовой О.С. (ВНИИ птицеперерабатывающей промышленности НПО "Комплекс").

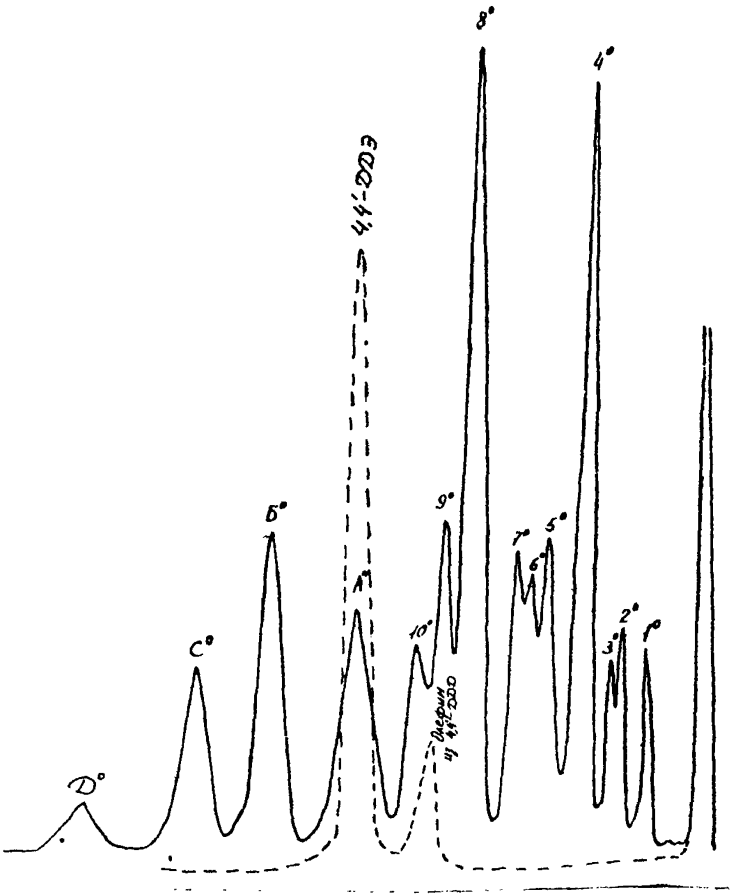

Рис. 2 а) Хроматограмма стандартного раствора ПХБ (концентрация 3 мкг/мл, при объеме I мкл) - сплошная линия.

б) Хроматограмма ХОП после щелочного дегидрохлорирования стандартного раствора - пунктирная линия.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Хлорсодержащие пестициды

1. Методические указания по определению неорона в меде методом газовой хроматографии I
2. Методические указания по определению нитрохлора и префорана в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии 8
3. Методические указания по определению ЭФ-2 в воде и почве газожидкостной хроматографией 14
4. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях хроматографией в тонком слое . . 22
5. Методические указания по определению полихлорированных бифенилов в присутствии хлорорганических пестицидов в птицепродуктах методом газовой хроматографии 45

Фосфорсодержащие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств волексона в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией . 52
2. Методические указания по определению остаточных количеств гетерофоса в овощных культурах, почве и воздухе методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 61
3. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбана в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией . 67
4. Методические указания по определению остаточных количеств изофоса-3 в рисе, почве и воде газожидкостной и тонкослойной хроматографией 75
5. Методические указания по определению метилнитрофоса и фенитрооксона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-энзимным и газохроматографическим методом 84

Стр.

6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "П" в рисе и воде газожидкостной хроматографией 93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фенитроксона и п-нитрокрезола в зерне и продуктах переработки зерна методом хроматографии в тонком слое 103
8. Энзимно-хроматографический метод определения фосфорорганических пестицидов в растительных продуктах и биосубстратах 109

Азотсодержащие пестициды

I. Производные мочевины, гуанидина, дитиокарбаминовой кислоты, анилиды карбоновых кислот, нитропроизводные, дитиокарбаматы

1. Методические указания по определению дуала в растительном материале, почве и воде хроматографией в тонком слое 118
2. Методические указания по определению остаточных количеств гербицида малорана в почвах с различным содержанием гумуса методом ТСХ 124
3. Методические указания по определению остаточных количеств НЕ-166 в огурцах хроматографией в тонком слое и фотометрическим методом 129
4. Методические указания по определению остаточных количеств тендекса в воде и почве 136
5. Методические указания по определению ФДН (*N',N'*-диметил-*N*-(3-хлорфенил)-гуанидина) в огурцах и воде методом тонкослойной хроматографии 139
6. Методические указания по определению дитана М-45 в продуктах питания растительного происхождения и воде 149

II. Гетероциклические соединения

7. Методические указания по определению базаграна в воде, почве, зерне и растительном материале 152

Стр.

8. Методические указания по определению фунгицида байлетона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов I59
9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях I66
I0. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом I74
II. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента I8I
I2. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симазина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезоранила, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией I88
I3. Методические указания по определению котофора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое I98
I4. Методические указания по определению ронстара (оксидиазона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии 205
I5. Методические указания по определению тачигарена в воде методом тонкослойной хроматографии 209
I6. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии 2I4
I7. Методические указания по определению трифорина в воде 220
I8. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией 227
I9. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией 234

Прочие пестициды

I. Методические указания по определению остаточных количеств хлората магния полярографическим методом ... 243
2. Методические указания по определению нортрона в воде, черноземной почве и сахарной свекле 248
3. Методические указания по определению содержания общей ртути в мясе, яйцах, рыбе, молочных продуктах, почве 255

Бактериальные пестициды

I. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом 268
2. Методические указания по определению витамицина А в воздухе методом тонкослойной хроматографии 276
3. Методические указания по определению полиэдров вируса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом 280

Дополнения

I. Хроматографическое определение микроколичеств пропанида, линурона, монолинурона и их метаболитов в воде, почве и растительном материале 289
2. Методические указания по определению актеллика растительной продукции, почве и воде 296

gost.e-ecolog.ru