ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

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

ЧАСТЬ XIII-я

Москва - 1983

gost.e-ecolog.ru

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 XIII

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-1983

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.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

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. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

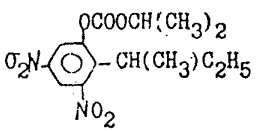
УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного Государственного санитарного врача СССР

А.И. Заиченко

22 октября I98I г.
№ 2474-8I

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АКРЕКСА, ДИНОСЕБА, КАРАТАНА, ДИОКа В ВОДЕ, ПОЧВЕ И РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

I. Краткая характеристика препарата



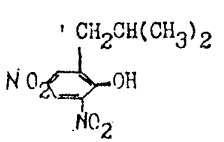
$C_{I4}H_{I8}O_7N_2$

Мол. масса 326,3I

Акрекс (динобутон, талан, МС-I053) - 2,4-динитро-6-втор-бутил-фенилизопропилкарбонат, кристаллическое вещество желтого цвета, т. пл. 60-6I°С. Плохо растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях (ацетон, ксилол, этиловый спирт); растворим в н-гексане (I,9%). Стабилен к действию кислот, щелочами гидролизуется до более токсического соединения диносеба с последующей денитрификацией. Выпускается в форме 50%-ного смачивающегося порошка. $ЛД_{50}$ для крыс II9-I42 мг/кг. Применятся как контактный акарицид и фунгицид на цитрусовых культурах, хлопчатнике и огурцах.

Поступая в организм, акрекс превращается в диносеб.

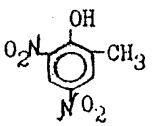
Действующее начало диносеба - 2,4-динитро-6-втор-бутил-фенол



Относ.мол.масса 240,I2

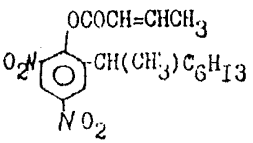
Синонимы: ДНБФ, бутофен, килосеб.

Диносеб - темно-желтое кристаллическое вещество с температурой плавления 42°С. Удельный вес при 20°С - I,05-I,I5. Растворимость в воде 0,07% при 25°С, в спирте - 23,4%. Диносеб хорошо растворяется в органических растворителях.



$C_7H_6N_2O_5$ Мол. масса I98,I3

ДНОК (ДИНОК, динитроортокрезол) - 4,6-динитро0-крезол- желтое кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ 86,4°С; $T_{кип.}$ 3I2°С. Давление паров при 25°С - $5{,}2 \cdot 10^{-5}$мм рт. ст. Растворимость препарата (в г на I00 г растворителя) составляет: в воде - 0,0I28; в ацетоне - I00,6, в бензоле - 37,I5; растворим в диэтиловом эфире, хлороформе, дихлорэтане. Образует соли с органическими и неорганическими основаниями, хорошо растворимые в воде, которые в сухом виде легко взрываются от удара и детонации. При действии восстановителей превращается в 4-нитро-6амино-0-крезол (вещество желтого цвета с $T_{пл.}$ I73-I74°С). В почве сравнительно быстро разлагается. Выпускается в форме 40%-ного растворимого порошка желтого цвета (чаще всего в виде натриевой соли). $ЛД_{50}$ для крыс и мышей 40-85 мг/кг. Применяется в качестве инсектицида и фунгицида для опрыскивания садов, виноградников и многолетних злаковых трав.



$C_{I8}H_{24}N_2O_6$ Мол.масса 364,4I

Каратан (аратан, милдекс, динокат)-2,4-динитро-6-втор-октилфенил-кротонат - вязкая коричневая жидкость с т. кип. I38-I40°С 0,05 мм рт. ст. Практически не растворим в воде. Хорошо растворим в органических растворителях (бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод, этиловый спирт). Выпускается в виде 25%-ного смачивающегося порошка. $ЛД_{50}$ для крыс 930-II00 мг/кг. Применяется как фунгицид на полевых, плодовых и ягодных культурах и на огурцах в

парниках и теплицах.

2. Методика определения

2.I. Принцип метода

Метод основан на экстракции анализируемых соединений из проб органическим растворителем, очистке экстрактов от мешающих веществ и определении с помощью газожидкостной и тонкослойной (адсорбционной - АТХ и распределительной - РТХ) хроматографии. Минимально детектируемые количества анализируемых соединений с помощью электронно-захватного детектора постоянной скорости рекомбинации составляют: акрекс - 3 нг, каратан - 5 нг. Линейный динамический диапазон детектирования не менее 30 нг. Минимально открываемые количества с помощью тонкослойной хроматографии: акрекс - 0,5 мкг (АТХ)и I0 мкг(РТХ); какратан - I,0 мкг (АТХ и РТХ); ДНОК - I,0 мкг (РТХ), диносеб - 3,0 мкг (АТХ).

Метод определения акрекса и диносеба в почве основан на извлечении препарата из исследуемой пробы смесью органических растворителей (гексан-ацетон 7:I), отгонке растворителя и последующем хроматографировании в тонком слое силикагеля КСК с цинковой пылью; подвижный растворитель - гексан-ацетон (4:I). Препарат на пластинке обнаруживают путем восстановления его до аминосоединения и проявления пятен нигидриновым реактивом.

При совместном определении акрекса и его метаболита диносеба в качестве подвижного растворителя используется хлороформ, а зона локализации диносеба обнаруживается путем восстановления его до аминосоединения и проявления раствором п-диметил-аминобензальдегида.

2.2. Метрологическая характеристика метода приведена в таблицах I,2.

2,3. Реактивы и растворы

Безводный сульфат натрия, ч.д.а., ГОСТ 4I66-76, предварительно отмытый н-гексаном и высушенный при температуре I60°С в течение I6 часов.

Н-гексан, ТУ 6-09-3375-73 (перегнанный)

Хлороформ, х.ч. ТУ 6-09-4263-76

Дистиллированная вода

Соляная кислота, ч. ГОСТ 3II8-77

Серная кислота, х.ч. ГОСТ 4204-77

Стандартные растворы акрекса, каратана, ДНОКа и диносеба в ацетоне с концентрацией I,IO и I00 мкг/мл для тонкослойной хроматографии и акрекса и каратана в н-гексане с концентрацией I и IO мкг/мл для газожидкостной хроматографии.

Хроматон N 0,I6-0,20 мм, промытый кислотой и силанизированный ДМХС с 5% метилсиликона SE-30.

Хроматон N 0,I6-0,20 мм, промытый кислотой и силанизированный ДМХС, с I5% QF - I

Хроматон N 0,I6-0,20 мм, промытый и силанизированный ДМХС с 3% фенилметилсиликона OV - I7

Гидроокись калия ГОСТ 9285-78

Диэтиловый эфир х.ч. ГОСТ 6262-79

Вазелиновое масло х.ч. ГОСТ 3I64-78

Ацетон, ч.д.а. ГОСТ 2603-79

Этиловый спирт, ректификат, ГОСТ 5962-67

Силикагель КСК № 2, ГОСТ 3956-76, ТУ 6-09-2523-72

Силикагель ЛС 5/40 микрон (ЧССР, Хемапол)

Приготовление пластинок для адсорбционной тонкослойной хроматографии.

I4 г силикагеля смешивают в ступке с I,5 г сернокислого кальция, прибавляют I г цинковой пыли, супендируют смесь в 40 мл дистиллированной воды, Периодически перемешивая, суспензию равномерно наносят на 8-I0 тщательно вымытых и обезжиренных пластинок. Пластинки сушат на воздухе при комнатной температуре в течение I7-I8 часов, хранят в эксикаторе над слоем осушителя.

Приготовление пластинок для распределительной тонкослойной хроматографии.

I4 г силикагеля и I г сернокислого кальция смешивают с 50 мл дистиллированной воды в течение I0 минут, 5-7 г сорбционной массы равномерно наносят на одну пластинку (I5 х I5 см) и сушат при комнатной температуре в течение I2 часов.

Приготовленную пластинку помещают в хроматографическую камеру, на дно которой налита смесь н-гексана и вазелинового масла (95:5).

После подъема фронта растворителя на высоту I4,5 см пластинку извлекают из хроматографической камеры, сушат на воздухе в вытяжном шкафу и хранят в эксикаторе над слоем хлористого кальция.

Пластинки для тонкослойной хроматографии "Силуфол" (ЧССР, Хемапол)

Бензол, ч.д.а. ГОСТ 5955-75
Ацетонитрил, ч. ТУ 6-09-3534-74
Диметилформамид, х.ч. ГОСТ 20258-74
Кальций хлористый, ч. ГОСТ 4I6I-77
Уголь активированный молотый марки КАД или ОУ-А
Уголь активированный марки БАУ
Окись алюминия для хроматографии МРТУ 6-09-5296-68-4
Кальций сернокислый безводный, ч.д.а. ТУ 6-09-706-7I
Уксусная кислота ледяная, ч.д.а. ГОСТ I8260-72
п-Диметиламинобензальдегид, МРТУ 6-09-834-63, 0,25% раствор в этаноле
Нингидрин МРТУ 6-09-2726-65, 0,25% раствор в этаноле
Цинковая пыль, ч.д.а. ГОСТ I2601-76
Азот газообразный особой чистоты ГОСТ 9293-74
Проявляющий реактив № I. Перед использованием смешивают I0 мл 0,25% раствора нингидрина с I мл ледяной уксусной кислоты.
Проявляющий реактив № 2. В мерную колбу на I00 мл помещают 2 г гидроокиси калия, растворяют в этиловом спирте и доводят до метки этиловым спиртом.
Проявляющий реактив № 3. Перед использованием смешивают I0 мл 0,25%-ного раствора п-диметилбензальдегида с I мл ледяной уксусной кислоты.

2.4. Приборы и посуда

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (Цвет-5, Цвет-I06, Цвет-II0 и т.п.)
Ротационный испаритель ИР-IМ, ТУ 25-II-917-74
Водяная баня, ТУ 46-22-603-75
Вакуумный водоструйный стеклянный насос ГОСТ I0696-75
Аппарат для встряхивания ТУ 6421-I08I-73
Делительные воронки на I00,250 и I000 мл, ГОСТ 8613-75
Мерные колбы на 25 и I00 мл, ГОСТ 1770-74
Воронки Бюхнера, диаметр I3см ГОСТ 9I47-73
Колба Бюнзена на 500 мл ГОСТ 6514-75
Коническая колба на 500 мл
Ультрахемископ типа "Хроматоскоп"
Стеклянные пластинки, I5 х I5 см
Микропипетки ГОСТ 20292-74

Мельница электрическая для сельскохозяйственных культур, ТУ 46-22-236-76
Пульверизатор стеклянный
Сито капроновое, I00/I20 меш
Камера хроматографическая ГОСТ I0565-63
Эксикатор ГОСТ 6371-64
Сушильный шкаф ТУ 64-I-I4II-76 Е
Колонки для адсорбционной хроматографии (300 х I5 мм), МРТУ 42-2590-66

2.4.I. Отбор проб

Отбор проб проводится в соответствии с унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов, утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.03.1979 за № 2051-79

2.5. Проведение определения

2.5.I. Газожидкостная хроматография

2.5.I.I. Определение акрекса и каратана

Пробу воды (250-750 мл) помещают в делительную воронку на I000 мл, трижды встряхивают хлороформом (50,50 и 50 мл). Объединенный хлороформный экстракт сушат настаиванием над безводным сульфатом натрия (5-I0 г) в течение 30 мин и упаривают растворитель. Последние порции растворителя удаляют потоком сухого воздуха. Сухой остаток растворяют в I мл н-гексана и хроматографируют аликвоту (3-5 мкл) при следующих условиях (хроматограф Цвет-I06): стеклянная спиральная колонка (длина I м, внутренний диаметр 3 мм) заполненная Хроматоном N 0, I6-0,20 мм, промытым кислотой и силанизированным ДМХС с 5% SE-30, температура термостата колонок 230°С (хроматографирование каратана) и 200°С (хроматографирование акрекса), температура термостата детектора 230°С, температура испарителя 250°С, скорость газа-носителя (азот особой чистоты) через колонку 50 мл/мин, скорость продувочного газа (азот особой чистоты) через детектор I50 мл/мин, скорость протяжки ленты самописца 240 мм/час, шкала электрометра $2 \cdot 10^{-12}$ а. Порядок выхода веществ из колонки: акрекс, каратан. Величины удерживания приведены в таблице 3.

Определение анализируемых веществ на хроматограммах проводят по методу абсолютной калибровки.

Для повышения надежности идентификации анализируемых веществ может быть использована стеклянная колонка (длина I м, внутренний диаметр 3 мм), заполненная Хроматоном 0,I6-0,20 мм, промытым кислотой и силанизированный ДМХС с 3% OV-I7. При этом хроматографирование каратана проводят при 230°С, акрекса при 200°С. Остальные условия хроматографирования те же, что и при использовании SE-30.

При анализе водных проб, загрязненных веществами, которые могут переходить в эфирную фазу и затем мешать определению нитрофенольных пестицидов, экстракцию из воды проводят хлороформом (I00,50 и 50 мл). Объединенный хлороформный экстракт переносят в делительную воронку, прибавляют I0 мл концентрированной серной кислоты и энергично встряхивают в течение 3-х минут. Кислотный слой отбрасывают. Эту операцию повторяют еще один раз, затем промывают хлороформ дистиллированной водой (порциями по I0-I4 мл) до нейтральной реакции промывных вод, сушат хлороформ безводным сульфатом натрия, упаривают растворитель на ротационном испарителе до небольшого объема (I мл). Последние порции растворителя удаляют током сухого воздуха, сухой остаток растворяют в I мл н-гексана и далее поступают так, как описано выше.

2.5.I.2. Почва. Определение акрекса

I0 г воздушно-сухой почвы, растертой и просеянной через сито с размером отверстий I мм, помещают в коническую колбу с пришлифованной пробкой на 500 мм, прибавляют 50 мл смеси ацетона с 0,05 М водным раствором хлористого кальция (I:I) и помещают на аппарат для встряхивани на I час. После отстаивания жидкость сливают через складчатый фильтр в делительную воронку, а остаток в колбе промывают двумя порциями смеси растворителей по 25 мл, сливая растворители после отстаивания через складчатый фильтр в делительную воронку. Фильтрат в делительной воронке трижды экстрагируют н-гексаном (3 х 20 мл). Объединенный гексановый экстракт сушат настаиванием над безводным сульфатом натрия (5-I0 г) в течение I5-20 минут при периодическом встряхивании, сливают и упаривают растворитель на ротационном испа-

рителе и далее поступают так, как описано при определении в воде.

Почва. Совместное определение акрекса и диносеба.

Пробу, в количестве 50 г помещают в коническую колбу и заливают 20 мл воды. Влажную почву заливают 50 мл смеси н-гексана с ацетоном (7:I) и оставляют на I час, периодически помешивая. Экстракт фильтруют через слой безводного сульфата натрия в колбу для отгонки растворителя. Почву экстрагируют еще дважды смесью н-гексана с ацетоном по 20 мл. Экстракты объединяют. Растворитель отгоняют на ротационном испарителе до небольшого объема (0,I-0,2 мл).

2.5.I.3. Огурцы, картофель. Определение акрекса и каратана.

Пробу в количестве 50 г гомогенизируют, помещают в коническую колбу на 500 мл с притертой пробкой, добавляют I0 мл дистиллированной воды, 5 мл концентрированной соляной кислоты и дважды экстрагируют хлороформом (2 х 50 мл) на аппарате для встряхивания. Продолжительность одной операции экстрагирования I5 минут. Хлороформный экстракт сливают в делительную воронку на 250 мл и отделяют от водной фазы. Остаток из конической колбы промывают на воронке Бюхнера под вакуумом двумя порциями хлороформа по 25 мл. Хлороформные экстракты объединяют, прибавляют I0 мл концентрированной серной кислоты и энергично встряхивают в течение 3-х минут. Кислотный слой отбрасывают. Эту операцию повторяют дважды. Затем промывают хлороформ дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и далее поступают так, как это описано при определении в воде.

2.5.I.4. Томаты. Определение акрекса.

Пробу в количестве I0-25 г гомогенизируют, помещают в коническую колбу на 500 мл с притертой пробкой и трижды экстрагируют на аппарате для встряхивания смесью ацетона с водой (3 х 50 мл). Продолжительность одной операции экстрагирования 30 минут. Водно-ацетоновые экстракты сливают через складчатый фильтр в делительную воронку и извлекают акрекс н-гексаном (3 х 20 мл). Продолжительность одной операции экстрагирования 3-5 минут. Гексановые экстракты сушат встряхиванием над безводным

сульфатом натрия (5-I0 г) в течение I5-30 минут при периодическом встряхивании, упаривают растворитель на ротационном испарителе и далее поступают так, как это описано при определении в воде. В некоторых случаях требуется проведение дополнительной очистки. Сухой остаток после удаления н-гексана переносят двумя порциями ацетонитрила (или диметилформамида) по 5 мл в делительную воронку, прибавляют 40 мл дистиллированной воды и извлекают акрекс н-гексаном (3 х 50 мл). Объединенный гексановый экстракт сушат настаиванием над безводным сульфатом натрия и далее поступают так, как это описано при определении в воде.

2.5.2. Адсорбционно-тонкослойная хроматография (АТХ)

2.5.2.I. Вода. Определение акрекса и каратана.

При определении акрекса и каратана методом АТХ экстракция и очистка экстракта проводится таким же образом, как и при определении газожидкостной хроматографией. Сухой остаток после упаривания очищенного экстракта растворяют в 0,5-I,0 мл ацетона и количественно наносят на хроматографическую пластинку с тонким слоем силикагеля. На эту же пластинку наносят I,5 и I0 мкг акрекса и каратана (в виде раствора в ацетоне) и проводят хроматографирование в системе растворителей н-гексан - ацетон (4:I) в хроматографической камере, насыщенной парами подвижных растворителей в течении 2-х часов.

В качестве второй системы растворителей может быть использована та же смесь при соотношении компонентов 8:I. После подъема подвижной фазы на I0 см пластинку извлекают из хроматографической камеры и помещают в вытяжной шкаф на 5-I0 минут для удаления следов подвижной фазы. Затем пластинку обрабатывают проявляющим реактивом № I и помещают в сушильный шкаф (I00°С) на 5 минут (определение акрекса) и на 5-7 минут (определение каратана). При наличии в пробе определяемых компонентов на пластинке появляется яркое малиновое пятно акрекса на оранжевом фоне с величиной R_f=0,48±0,0I и сиреневое пятно каратана с величиной R_f = 0,50±0,0I. Величина R_f акрекса в системе растворителей гексан-ацетон (8:I) 0,40±0,0I.

При использовании для хроматографирования готовых пластинок типа "Силуфол" для обнаружения определяемых компонентов пластинку вначале обрабатывают взвесью цинковой пыли в ацетоне

(0,5 г цинковой пыли на IO мл ацетона) и затем проявляющим реактивом № I.

2.5.2.2. Почва. Определение акрекса.

При определении акрекса методом АТХ экстракция и очистка экстрактов проводится также, как и при определении газожидкостной хроматографией. В некоторых случаях необходима дополнительная очистка с помощью адсорбционной колоночной хроматографии. Для этого в стеклянную колбу помещают последовательно 3-4 г безводного сульфата натрия, 5 г окиси алюминия, 2 г активированного угля марки КАД или ОУ-А и 2 г безводного сульфата натрия. Гексановый экстракт, содержащий акрекс, пропускают через колонку и затем акрекс элюируют бензолом. В упаренном бензольном элюате акрекс определяют так, как это описано выше.

Почва. Совместное определение акрекса и диносеба.

Подготовленные экстракты количественно наносят при помощи капиллярной пипетки на хроматографическую пластинку так, чтобы диаметр пятна не превышал I см. Центр пятна должен быть на расстоянии I,5 см от нижнего края пластинки. Колбочку с экстрактом 2-3 раза смывают небольшими порциями эфира, который также наносят в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см от пробы наносят стандартные растворы (шприцом или микропипеткой), содержащие 5,IO или 20 мкг препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в хроматографическую камеру, в которую залит подвижный растворитель.

При определении акрекса и диносеба совместно подвижным растворителем служит хлороформ. Пластинки вынимают из камеры, высушивают. Верхнюю часть пластинки покрывают стеклом, а открытую нижнюю часть обрабатывают до влажного состояния свежеприготовленной смесью раствора п-диметиламинобензальдегида с уксусной кислотой. Затем обрабатывают верхнюю часть пластинки нингидриновым реактивом. Пластинку помещают в сушильный шкаф с температурой I05°С на 5-7 минут. На оранжевом фоне проявляется яркое малиновое пятно акрекса R_f=0,8 и на белом фоне - оранжевое пятно диносеба R_f = 0,3.

2.5.2.3. Огурцы. Определение акрекса и каратана.

50 г средней пробы огурцов при определении акрекса или

кожуру, снятую со 100 г огурцов при определении каратана, мелко нарезают, помещают в коническую колбу, заливают 50-60 мл н-гексана или хлороформа и экстрагируют 30 минут при периодическом встряхивании. Экстракт фильтруют через безводный сульфат натрия, переносят в колбу для отгонки растворителя. Экстракцию повторяют. Вновь полученный экстракт переносят в ту же колбу, пробу промывают 2 раза 10-15 мл растворителя. Промывную жидкость объединяют с экстрактом и отгоняют растворитель на ротационном испарителе до объема 0,5 мл. Остаток растворителя удаляют продуванием воздуха. Сухой остаток растворяют в 0,5-1,0 мл ацетона и далее поступают так, как это описано выше.

2.5.2.4. Яблоки. Определение акрекса и каратана

5% г средней пробы яблок измельчают, помещают в коническую колбу и заливают 50-60 мл охлажденного гексана. Экстрагируют пестицид 30 минут на холоде (смесь льда с хлористым натрием) при периодическом встряхивании. Экстракт фильтруют через слой сульфата натрия (5-6 г) в колбу для отгонки растворителя. Гексан отгоняют на ротационном испарителе, экстракцию повторяют. Вновь полученный экстракт фильтруют в ту же колбу, что и предыдущий. Пробу дважды промывают охлажденным гексаном по 10-15 мл, промывную жидкость путем фильтрования через сульфат натрия объединяют с экстрактом. Гексан отгоняют на ротационном испарителе до 0,5 мл, остаток гексана удаляют продуванием воздуха.

Сухой остаток в колбе охлаждают, растворяют в 1,4-2 мл охлажденного ацетона. Осадок со стенок снимают стеклянной палочкой. Все операции проводят при охлаждении пробы смесью льда с хлористым натрием. Смесь быстро фильтруют через слой безводного сульфата натрия (2 г) в небольшой воронке в колбе для отгонки растворителя. Стенки еще трижды споласкивают небольшими порциями (1,5-2 мл охлажденного ацетона, фильтруя каждый раз через сульфат натрия в колбу для отгонки. Ацетон отгоняют на ротационном испарителе до 0,5 мл, остаток растворителя удаляют продуванием воздуха. Колбу охлаждают. Сухой остаток растворяют в 0,5-1,0 мл ацетона и далее поступают так, как это описано выше.

2.5.2.5. Томаты. Определение акрекса

Подготовка пробы и очистка экстракта проводится так же, как и в случае газожидкостной хроматографии. В некоторых случаях

проводится очистка с помощью адсорбционной колоночной хроматографии так, как это описано при определении в почве.

2.5.3. Распределительная тонкослойная хроматография (РТХ)

2.5.3.1. Вода. Определение акрекса, каратана и ДНОКа.

Пробу воды (250-750 мл) помещают в делительную воронку на 1000 мл, подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH=1 и трижды экстрагируют диэтиловым эфиром (100, 50 и 50 мл). Объединенный эфирный экстракт сушат настаиванием над безводным сульфатом натрия (5-10 г) в течении 30 минут, упаривают растворитель на ротационном испарителе до небольшого объема (1 мл) и количественно наносят на пластинку с тонким слоем силикагеля, импрегнированную вазелиновым маслом. На эту же пластинку наносят три пятна стандартного раствора смеси нитрофенольных пестицидов в ацетоне в количествах 1,5 и 10 мкг каждого. Затем пластинку помещают в хроматографическую камеру и хроматографируют в смеси ацетона и воды (70:30), насыщенной вазелиновым маслом (для насыщения смеси подвижных растворителей вазелиновым маслом 100 мл смеси и 5 мл вазелинового масла встряхивают на аппарате для встряхивания в течении одного часа и дают отстояться). После окончания процесса хроматографирования пластинку извлекают из хроматографической камеры и сушат на воздухе в вытяжном шкафу. Для обнаружения нитрофенольных пестицидов пластинку помещают в "Хроматоскоп". При этом нитрофенольные пестициды обнаруживаются в виде темных пятен на голубом фоне. иглой от шприца отмечают центры и контуры пятен нитрофенольных пестицидов на пластинке и затем обрабатывают пластинку 2%-ным раствором гидроокиси калия в этиловом спирте. При этом нитрофенольные пестициды обнаруживаются в виде ярко-желтых пятен на белом фоне.

Величины R_f приведены в таблице 4. Оценку содержания нитрофенольных пестицидов в пробе проводят путем визуального сравнения размера и интенсивности окраски пятен стандарта с пятнами пробы.

Для повышения надежности идентификации анализируемых соединений в качестве второго подвижного растворителя может быть использована та же система при соотношении компонентов 65:35.

При анализе водных проб, загрезненных веществами, которые могут переходить в эфирную фазу и затем мешать определению нитрофенольных пестицидов, экстракцию из воды проводят хлоро-

формом (100, 50 и 50 мл). Объединенный хлороформный экстракт переносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и энергично встряхивают в течение 3-х минут. Кислотный слой отбрасывают. Эту операцию повторяют еще один раз. Затем промывают хлороформ дистиллированной водой (порциями по 15 мл) до нейтральной реакции промывных вод, сушат хлороформ над безводным сульфатом натрия, упаривают растворитель до небольшого объема (1 мл) на ротационном испарителе. Остаток количественно наносят на хроматографическую пластинку и далее поступают так, как это описано выше.

2.5.3.2. Огурцы, картофель. Определение акрекса, каратана, ДНОКа.

Пробу в количестве 50 г гомогенизируют, помещают в коническую колбу на 500 мл с притертой пробкой, добавляют 10 мл дистиллированной воды, 5 мл концентрированной соляной кислоты и дважды экстрагируют хлороформом (2 х 50 мл) на аппарате для встряхивания. Продолжительность одной операции экстрагирования 15 минут. Хлороформный экстракт сливают в делительную воронку на 250 мл и отделяют от водной фазы. Остаток из конической колбы промывают на воронке Бюхнера двумя порциями хлороформа по 25 мл. Хлороформный экстракт объединяют, переносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и энергично встряхивают в течение 3-х минут. Кислотный слой отбрасывают. Эту операцию повторяют дважды, затем промывают хлороформ дистиллированной водой (порциями по 15 мл) до нейтральной реакции промывных вод и далее поступают так, как это описано при определении в воде.

2.6. Обработка результатов анализа.

Для определения содержания анализируемых веществ методом газожидкостной хроматографии используют следующие формулы:

$$X = \frac{100 \cdot A \cdot S_2 \cdot V_2}{p V_1 R S_1}$$

где: X - содержание препарата в пробе, мг/л или мг/кг;
A_1 - количество стандарта, введенное в хроматограф, нг;
V_1 - объем экстракта, введенный в хроматограф, мкл;
V_2 - общий объем экстракта, мкл;
S_1 - площадь пика стандарта, мм^2;

S_2 - площадь пика анализируемого соединения в пробе, мм^2;
P - количество анализируемой пробы, л или кг;,
R - процент определения (открываемость), найденный предварительно.

Для определения содержания анализируемых веществ методом тонкослойной хроматографии используют следующую формулу:

$$Д = \frac{10^5 \cdot A}{a \cdot R},$$

где: Д - содержание анализируемого вещества в пробе, мг/л или мг/кг;
A - количество анализируемого соединения в пробе, найденное сравнением со стандартом, мг;
a - объем или вес пробы, мл или г;
R - процент определения, найденный предварительно, %.

3. Требования безопасности

Соблюдаются требования безопасности обычно рекомендуемые для работы с химическими реактивами.

4. Настоящие методические указания разработаны: Клисенко М.А., В.Д. Чмилем, А.М. Шмигицной и С.В. Чулковой (ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, г. Киев), Т.М.Петровой, (ВИЗР, г.Ленинград), З.А.Лейка, С.Л.Акоронко (ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, г. Киев) и включают методические указания "Определение каратана, акрекса в воздухе, воде, огурцах, яблоках, биологическом материале и диносеба в биологическом материале тонкослойной хроматографией", "Определение динитроортоклерозола (ДНОК) в воде, картофеле, винограде и яблоках тонкослойной хроматографией", утвержденные 30.08.73 г. за №112-73

Таблица I

Метрологическая характеристики метода определения акрекса (I) и каратана (2) с помощью газожидкостной хроматографии.

Диапазон определяемых концентраций - 0,001-0,05 мг/л или мг/кг

Анализируемая проба	Предел обнаружения мг/л, мг/кг		Число параллельных определений		Размах варьирования		Среднее значение определений, %		Стандартное отклонение, %		Относительное стандартное отклонение, %	
	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2	I	2
Вода	0,001	0,003	5	5	7,0	9,0	86,0	80,7	2,63	3,34	3,06	4,16
Почва	0,05		5		9,0		97,0		3,3			
Огурцы, Картофель	0,01	0,03	5	5	8,0	11,0	82,5	79,8	3,93	3,38	4,78	4,24
Томаты	0,05		5		15,0		85,8		3,3			

Таблица 2.

Метрологическая характеристика метода определения акрекса (I), каратана (2), ДНОК (3) с помощью тонкослойной хроматографии

Диапазон определяемых концентраций – 0,005-0,02 мг/л или мг/кг

Анализируемая проба	Предел обнаружения мг/л, мг/кг			Число параллельных исследований			Размах варьирования, %		
	I	2	3	I	2	3	I	2	3
				РТХ					
Вода	0,005	0,008	0,005	5	5	5	20,0	20,0	20,0
Огурцы, Картофель	0,05	0,08	0,06	5	5	5	2I,0	25,0	20,0
				АТХ					
Вода	0,05	0,03	–	5	5	–	I0,0	I0,0	–
Почва	0,05	–	–	5	5	–	5,0	–	–
Огурцы, картофель	0,02	0,03	–	5	5	–	20,0	20,0	–
Яблоки	0,05	-0,08	–	5	5	–	20,0	20,0	–
Томаты	0,05	–	–	5	–	–	20,0	–	–

Продолжение таблицы 2.

Анализируемая проба	Среднее значение определения, %			Стандартное отклонение, %			Относительное стандартное отклонение, %		
	I	2	3	I	2	3	I	2	3
				РТХ					
Вода	87,9	89,0	84,I	9,54	I0,4I	9,63	I0,86	II,68	II,45
Огурцы, картофель	8I,2	8I,4	76,0	9,02	3,60	II,02	II,II	I0,58	I4,5I
				АТХ					
Вода	90,0	90,0	-	6,5	-	-	-	-	-
Почва	88,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Огурцы, картофель	83,0	82,0	-	6,8	8,8	-	8,2	I0,7	-
Яблоки	80,0	80,0	-	8,8	8,8	-	II,0	II,0	-
Томаты	80,5	-	-	8,8	-	-	II,0	-	-

Таблица 3

Величина удерживания акрекса и каратана на различных подвижных фазах

Соединение	Жидкая фаза	Время удерживания			Относительное удерживание по отношению к бутиловому эфиру 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты		
		200°С	220°С	230°С	200°С	220°С	230°С
Акрекс	SE - 30	204,8	110,3	-	1,07	-	-
	OV - 17	253,3	-	99,0	1,14	-	-
Каратан	SE - 30	617,9	290,9	-	-	2,78	-
	OV - 17	780,7	-	255,8	-	-	2,80

Таблица 4.

Величина R_f нитрофенольных пестицидов

Названия нитрофенолов	Подвижный растворитель		
	ацетон – вода		хлороформ
	65:35	70:30	
Каратан	0,26	0,35	–
Акрекс	0,43	0,50	0,80
ДНОК	0,93	0,95	–
Диносеб	–	–	0,30

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

I. Временные методические указания указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДД, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии. I

2. Методические указания по определению ХОП и симтриазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГЖХ. I2

3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и блоках методом ТСХ. 23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЖХ и ТСХ. 29

2. Временные методические указания по определению бомстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 36

3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита- аминометилфосфоновой кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале. 46

4. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ. 54

5. Временные методические указания по определению каунтора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ. 6I

6. Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ. 67

7. Временные методические указания по определению офунака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водоемов. 76

8. Временные методические указания по определению протиофоса в растительном материале, почве и воде методами ГЖХ и ТСХ. 82

9. Временные методические указания по определению селекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 91

10. Временные методические указания по определению хлорофоса энзимно-хроматографическим методом в листьях белладонны и траве мяты перечной. 98

11. Методические указания по определению в зерне и продуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззараживания зерна и зернохранилищ, хроматографическими методами. 105

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению остаточных количеств акрекса, диносеба, каратана, ДНОКа в воде, почве и растительном материале хроматографическими методами. 119

2. Временные методические указания по определению байгона методом ГЖХ в молоке. 138

3. Временные методические указания по определению барнона в воде, почве, растениях методом ГЖХ. 148

4. Методические указания по определению кронетона в воде,почве,корнеклубнеплодах и растительном материале ТСХ. 154

5. Временные методические указания по определению ридомила методом хроматографии в воде,почве,растительном материале. 160

6. Временные методические указания по определению ровраля методом ТСХ в воде,почве,томатах,картофеле,винограде,виноградном соке и вине. 168

7. Временные методические указания ронилана в растительной продукции,почве и воде ТСХ и ГЖХ. 175

8. Временные методические указания по определению эвисекта в растительной продукции,почве и в воде ТСХ. 182

9. Временные методические указания по определению этиримола в растительной продукции,почве и воде ТСХ. 188

ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Временные методические указания по определению гранилбутирата методом ГЖХ и ТСХ в почве,воде,корнеплодах и листьях сахарной свеклы. 195

2. Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и цитрусовых методом газовой хроматографии. 206

3. Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГЖХ. 211

4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

5. Временные методические указания по определению омайта методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях. 224

6. Методические указания по определению хлората магния в почве, воде, растениях (подсолнечнике, луке) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами. 230

7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов ювенильного гормона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ. 247

Дополнения 258

М- 71958 от 20.I.83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ

gost.e-ecolog.ru