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
«6»08. 1981 г.
№ 2433-81

Методические указания по определению хлорорганических и сим-триазиновых пестицидов при совместном их присутствии в почве с помощью газожидкостной хроматографии

1. Краткая характеристика препаратов (см.таблицу № 1)

2. Методика определения хлорорганических и сим-триазиновых пестицидов при совместном их присутствии в почве с помощью газожидкостной хроматографии.

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода. Метод основан на экстракции хлорорганических и сим-триазиновых пестицидов в одной из трех двухкомпонентных систем растворителей (вода-ацетон-петролейный эфир - 1:1:4, вода-ацетон-гексан-1:1:4, вода-ацетон-хлороформ-1:1:4) очистке экстрактов серной кислотой и последующем определении газожидкостной хроматографией с использованием термионного и электронно-захватного детекторов.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Нижние пределы определения в пробе почвы и минимально диагностируемые количества хлорорганических и сим-триазиновых пестицидов соответственно составляют 0,0004 мг/кг и 0,02 нг для альфа и гамма изомеров ГХЦГ; 0,0012 мг/кг и 0,06 нг для бета ГХЦГ; 0,0006 мг/кг и 0,03 нг для 4,4-ДДЭ; 0,0024 мг/кг и 0,12 нг для 4,4-ДДД; 0,005 мг/кг и 0,25 нг для 4,4-ДДТ; 0,004

Таблица I

Физико-химические свойства пестицидов

Пестицид	Эмпирическая формула	Молекулярный вес	Т.пл. °С	Растворимость в воде при 20°С	Растворители
I,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан Альфа - ГХЦГ	$C_6H_6Cl_6$	290,86	I57,5-I58,5	2,0	ацетон, гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод, ксилол, эфир, метанол, дихлорэтан
I,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан Гамма-ГХЦГ	$C_6H_6Cl_6$	290,86	III,8-II2,8	7,8	- " -
I,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан Бета-ГХЦГ	$C_6H_6Cl_6$	290,86	309,0	-	- " -
4,4 - дихлордифенилдихлорэтилен 4,4-ДДЭ	$C_{I4}H_8Cl_4$	3I8,0		0,0I4	ацетон, гексан, бензол
4,4 - дихлордифенилдихлорметилметан 4,4-ДДД	$C_{I4}H_{I0}Cl_4$	320,0	II2,0	0,020	ацетон, бензол, гексан, метанол
4,4 - дихлордифенилтрихлорметилметан 4,4-ДДТ	$C_{I4}H_9Cl_5$	345,5	I08,5 - I09	0,005	ацетон, гексан, бензол, ксилол, толуол, метанол, хлороформ
2-хлор-4,6-бис(этиламино)-s-триазин Симазин	$C_7H_{I2}N_5Cl$	20I,7	225-227	5,0	метанол, ацетон, хлороформ, диэтиловый эфир
2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-s-триазин, Атразин	$C_8H_{I4}N_5Cl$	2I5,7	I73-I75	3,3	метанол, ацетон, хлороформ, диэтиловый эфир
2-хлор-4,6-бис (изопропиламино) -s-триазин, Пропазин	$C_9H_{I6}N_5Cl$	229,7	2I2-2I4	0,3	метанол, ацетон, хлороформ, диэтиловый эфир

Таблица 2

Метрологическая характеристика газохроматографического метода определения хлорорганических и симм-триазиновых пестицидов в почве. Анализируемая почва – чернозем, экстрагент – ацетон-вода петролейный эфир – I:I:4, n = 4, доверительная вероятность P=0,95

Пестицид	Минимально детектируемое количество, нг	Среднее значение определения в % \от внесенного количества пестицидов	Средняя квадратичная ошибка единичного измерения, % S_n	Средняя квадратичная ошибка среднего арифметического,% $S_{\bar{x}}$	Коэффициент вариации единичного измерения, % W	Доверительный интервал, % ΔX	Относительная погрешность измерения, % ε_d
Альфа - ГХЦГ	0,02	90,4	4,02	2,0I	4,45	4,82	5,33
Гамма - ГХЦГ	0,02	88,2	4,I7	2,09	4,73	5,02	5,69
Бета - ГХЦГ	0,06	86,2	4,79	2,40	5,56	5,76	6,68
4,4-ДДЭ	0,08	89,2	4,80	2,40	5,38	5,76	6,46
4,4-ДДД	0,I2	89,5	5,29	2,65	5,9I	6,36	7,II
4,4-ДДТ	0,25	88,3	5,86	2,93	6,64	7,03	7,96
Симазин	0,20	86,4	5,04	2,52	5,83	6,05	7,00
Атразин	0,20	86,9	4,68	2,34	5,39	5,62	6,47
Пропазин	0,20	86,6	5,33	2,67	6,I6	6,4I	7,40

Таблица 3

Процент обнаружения хлорорганических и симм-триазиновых пестицидов в разных типах почв при извлечении различными экстрагирующими системами

Тип почвы	Экстрагент	Пестициды								
		Альфа-ГХЦГ	Гамма-ГХЦГ	Бета-ГХЦГ	4,4-ДДЭ	4,4-ДДД	4,4-ДДТ	Симазин	Атразин	Пропазин
Чернозем	ацетон-вода-гексан I:I:4	9I	89	87	9I	89	90	84	86	85
	ацетон-вода-петролейный эфир I:I:4	92	90	87	92	90	9I	82	86	85
	ацетон-вода-хлороформ	88	87	86	65	65	63	90	88	86
Темно-каштановая	ацетон-вода-гексан-I:I:4	88	86	85	86	88	85	83	87	88
	ацетон-вода-петролейный эфир I:I:4	9I	90	86	90	90	87	84	87	87
	ацетон-вода-хлороформ	88	85	83	60	60	56	89	87	88
Серозем	ацетон-вода-гексан I:I:4	9I	88	86	88	90	88	88	86	87
	ацетон-вода-петролейный эфир I:I:4	92	89	87	88	90	89	87	88	88
	ацетон-вода-хлороформ I:I:4	92	88	89	65	65	60	9I	87	88
Дерново-подзолистая	ацетон-вода-гексан I:I:4	93	92	9I	92	94	95	85	85	84
	ацетон-вода-петролейный эфир I:I:4	94	92	93	93	94	95	88	87	85
	ацетон-вода-хлороформ I:I:4	86	88	92	78	76	83	83	84	82

мг/кг и 0,2 нг для симазина, атразина и пропазина. Метрологическая характеристика метода приведена в таблице 2.

Процент обнаружения внесенных количеств хлорорганических пестицидов и сим-триазиновых гербицидов при использовании 3-х различных систем растворителей для экстракции приведен в таблице 3.

2.1.3. Избирательность метода

Метод селективен. Хлорорганические и сим-триазиновые пестициды взаимному определению не мешают. Пестициды других групп также не мешают проведению анализа.

2.2. Реактивы и материалы

Ацетон, х.ч., ГОСТ-260379

н-Гексан, х.ч. дважды перегнанный, ТУ6-09-3375-78

Петролейный эфир (40-70°С), х.ч. дважды перегнанный (используется только фракция 38-55°С), ТУ МХП 1867-48

Хлороформ, х.ч. дважды перегнанный, ГОСТ-20015-74

(все растворители перед работой проверяются на чистоту. Для проверки чистоты 100 мл каждого растворителя упаривают на ротационном испарителе до объема 1 мл и аликвоту 10 мкл анализируют на газовом хроматографе с электронозахватным и термоионным детекторами. Растворитель признается "чистым", если нет посторонних пиков).

Кислота серная, х.ч., удельный вес 1,84, ГОСТ-4204-76

Натрий сернокислый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76

Натрий двууглекислый, х.ч. 0,5 н раствор, ГОСТ 83-70

Эталонные растворы симм-триазиновых в ацетоне и хлорорганических пестицидов в гексане в концентрации 100 мкг/мл. Из эталонных растворов разбавлением готовятся рабочие растворы симм-триазиновых гербицидов в концентрации 1 мкг/мл, альфа, гамма и

бета - ГХЦГ - 0,05 мкг/мл, 4,4-ДДЭ - 0,26 мкг/мл, 4,4-ДДД-0,25 мкг/мл, 4,4-ДДТ-0,5 мкг/мл.

Насадки для колонок: 1) 5% полиэтиленгликольадипинат на хроматоне N -А W ДМХС, 0,125-0,160 мм. 2) 3% OV - 17 на хроматоне N - супер, 0,125-0,160 мм. 3) 4% СКТФТ-50, на хроматоне N -супер., 0,125-0,160 мм. 4) 5% SE - 30 на хроматоне N -А W - ДМХС, 0,125-0,160 мм. 5) 5% ХЕ-60 на хроматоне N -А W ДМХС, 0,125-0,160 мм.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Газовый хроматограф (Цвет-5, Цвет-106) или другие хроматографы, имеющие электронно-захватный и термионный детекторы.

Колонки стеклянные, длиной 1 метр и внутренним диаметром 3,5 мм с насадкой 5% полиэтиленгликольадипинат на хроматоне N - А W ДМХС, 0,125-0,160 мм для определения симм-триазиновых гербицидов; и колонки с насадкой из двух жидких фаз, приготовляемой путем смешивания в соотношении 1:1, по обьему, 3% OV - 17 на хроматоне N ДМХС, 0,125-0,160 мм с 4% СКТФТ-50 на том же носителе для определения хлорорганических пестицидов.

В качестве дополнительной колонки с повышенной разрешающей способностью при анализе альфа, гамма, бета - изомеров ГХЦГ может быть рекомендована колонка с насадкой, приготовленной путем смешивания в соотношении 1:1,5 по обьему, 5% SE- 30 на хроматоне N -А W -ДМХС, 0,125-0,160 мм с 5% ХЕ-60 на том же носителе.

Микрошприцы "МШ-10" - 2 шт.

Сушильный шкаф

Ротационный испаритель

Баня водяная электрическая

Аппарат для встряхивания

Колбы плоскодонные вместимостью 250 мл для экстракции

Мерные цилиндры вместимостью 10,25 и 50 мл, ГОСТ 1770-74

Градуированные пробирки с притертыми пробками вместимостью 15 мл, ГОСТ 10515-75

Воронки лабораторные диаметром 4-8 см, ГОСТ 8613-75

Пипетки вместимостью 1,0; 2,0; 10 мл ГОСТ 20292-74

2.4. Отбор проб

Отбор проб производят в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб....", утвержденными заместителем Главного Государственного Санитарного врача СССР А.И.Заиченко за № 2051-79 от 21 августа 1979 г. При невозможности проведения немедленного анализа почвы ее хранят в воздушно-сухом состоянии в холодильнике при температуре 1-3°С. После выполнения анализа образцы почвы помещают на стеллажи в прохладное помещение и сохраняют в течение одного года.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция смесью вода-ацетон-петролейный эфир (1:1:4) и очистка экстрактов

Пробу воздушно-сухой почвы массой 25 г помещают в экстракционную колбу, заливают 20 мл смеси вода-ацетон (1:1), перемешивают, приливают 40 мл петролейного эфира, встряхивают 1 минуту и оставляют на 16-18 часов (на ночь).

После этого экстракционную колбу встряхивают в течение одного часа на аппарате для встряхивания, дают слоям разделиться и эфирный слой осторожно декантируют в приемную колбу. Экстракцию повторяют еще дважды петролейным эфиром порциями по 40 мл при встряхивании соответственно в течение 30 и 20 минут.

После каждой экстракции петролейный эфир декантируют и экстракты сливают в приемную колбу. Остаток пробы в колбе дважды

промывают петролейным эфиром порциями по 15-20 мл.

Объединенный эфирный экстракт сушат путем фильтрования через воронку с безводным сернокислым натрием (предварительно смоченным петролейным эфиром). Затем экстракт упаривают при температуре 50-55°С на ротационном испарителе досуха. Остаток растворяют в 10 мл ацетона и делят на две равные части по 5 мл. Одна часть используется для анализа хлорорганических пестицидов, другая - симм-триазиновых гербицидов. Экстракт для определения хлорорганических пестицидов подвергается сернокислотной очистке.

Для этого ацетоновый экстракт упаривают на ротационном испарителе при температуре 50-55°С досуха, остаток смывается 5 мл гексана и переносится в пробирку с притертой пробкой вместимостью 15 мл. Затем в пробирку приливают 1 мл концентрированной серной кислоты и смесь осторожным покачиванием перемешивают в течение 2-х минут. После разделения фаз пипеткой отбирают 2 мл гексанового слоя и переносят в другую пробирку вместимостью 15 мл, туда же добавляют 3 мл 0,5 н раствора бикарбоната натрия. Покачиванием перемешивают, дают разделиться фазам.

Из верхнего слоя отбирают микрошприцем 3-5 мкл экстракта и анализируют методом газожидкостной хроматографии с использованием электроноахватного детектора.

Вторая порция экстракта (5 мл) для определения симм-триазиновых гербицидов в большинстве случаев может быть использована для анализа без предварительной очистки.

В тех случаях, когда экстракты сильно загрязнены, может быть применена следующая очистка. Ацетоновый экстракт упаривается на ротационном испарителе досуха, а сухой остаток смывается горячим (70-80°С) 0,5 н раствором соляной кислоты (тремя порциями по 10 мл) и фильтруется через складчатый фильтр в дели-

тельную воронку. Реакция среды доводится до pH-9 добавлением 8-8,5 мл 20% водного раствора H_4OH и симм-триазины экстрагируются трехкратно хлороформом по 30 мл при двухминутном встряхивании. Объединенный экстракт на ротационном испарителе упаривается досуха. Сухой остаток смывается 5 мл ацетона и порции 1-5 мкл анализируются методом газожидкостной хроматографии с использованием термионного детектора.

2.5.2. Экстракция смесью вода-ацетон-гексан (1:1:4)

Ход определения аналогичен описанному выше с той лишь разницей, что вместо петролейного эфира используется гексан.

2.5.3. Экстракция смесью вода-ацетон-хлороформ (1:1:4)

Так же, как и в п. 2.4.1, только после упаривания ацетонового экстракта сухой остаток смывается не хлороформом, а петролейным эфиром.

2.5.4. Условия хромотографирования

Детекторы термионный (ДТИ) и электронозахватный (ЭЗД).

Скорость протяжки ленты 2-8 мм/мин.

Рабочие шкалы: $1:10^{-10}$ а (ДТИ) и 10^{-11} а (ЭЗД)

Температурные режимы: испарителя 220°С, колонки 190°С, детектора 220°С. Скорости потоков газов (мл/мин): газа-носителя (азот, особой чистоты, аргон, х.ч.) - 80 (ДТИ) и 60 (ЭЗД), продувного газа - 180; водорода - 27; воздуха - 400;

напряжение, подаваемое на детекторы - 300 в.

2.5.5. Время удерживания пестицидов

Пестицид	Фаза (OV 17+СКТФТ-50) по гамма-ГХЦГ	Фаза (SE-30+XE-60) по гамма-ГХЦГ	Фаза ПЭГА по пропазину
Альфа-ГХЦГ	0,77	0,73	-
Гамма-ГХЦГ	1,0 (3,92мин)	1,0 (3,42мин)	-
Бета-ГХЦГ	1,19	3,12	-
4,4-ДДЭ	3,72	-	-
4,4-ДДД	5,85	-	-
4,4-ДДТ	7,13	"	-
Симазин			1,52
Атразин			1,23
Пропазин			1,0 (6,6мин)

Линейность детектирования хлорорганических пестицидов соблюдается в пределах 0,02-0,5 нг для альфа и гамма-ГХЦГ, 0,06-1,0 нг для бета-изомера ГХЦГ, 0,08-1,2 нг для 4,4-ДДЭ, 0,12-1,5 нг для 4,4-ДДД и 0,25-3,0 нг для 4,4-ДДТ.

Линейно-динамический диапазон для симм-триазинов 0,2-20 нг.

2.6. Обработка результатов анализа.

Количественное определение пестицидов проводят путем сравнивания высот пиков исследуемого вещества из экстракта и стандартного раствора по формуле:

$$X = \frac{A \cdot H_2 \cdot 2 \cdot 100\%}{H_1 \cdot 1 \cdot P \cdot K}$$

где, X - количество пестицидов, мг/кг

A - количество пестицидов в стандартном растворе, введенном в хроматограф, нг,

H_1 - высота пика стандартного раствора, мм

H_2 - высота пика анализируемой пробы, мм

V_1 - объем аликвоты, введенной в хроматограф, мкл

V_2 - общий объем экстракта после упаривания (до разделения на две равные части), мл

P - навеска анализируемого образца, г

K - полнота определения каждого пестицида в почве %, (табл.2).

3. Требования безопасности

Соблюдаются требования безопасности, обычно рекомендуемые при работе с легковоспламеняющимися органическими растворителями, концентрированными кислотами и сжатыми газами.

4. Настоящие методические указания разработаны В.Г. Цукерманом (Алма-Атинский филиал ЦИНАО) и Г.А.Пивоваровым (ЦИНАО).

5. Настоящей методикой можно с высокой производительностью провести определение хлорорганических и симм-триазиновых пестицидов при совместном их присутствии в почве. Для раздельного определения в почве этих групп пестицидов могут быть использованы методические указания № 1766 от 12.10.77 г (хлорорганические пестициды) и № 2145-80 от 28.01.80г. (симм-триазиновые гербициды).

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