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

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

Часть V

М о с к в а, 1971 г.

gost.e-ecolog.ru

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 ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ЯДОХИМИКАТОВ / АЛДРИНА, ГЕКСАХЛОРАНА, ГЕПТАХЛОРА, ДДТ, ДДД, ДДЭ и др./ В ВОДЕ, ОВОЩАХ, ФРУКТАХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ 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. перегнанный:

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

1/ Разработан Д.Б. Гиренко, М.А.Клисенко, ВНИИГИНТОКС, Киев

Окись алюминия, безводная или II степени активности. Перед употреблением окись алюминия заливают на 2 часа водным раствором соляной кислоты I-I; затем отмывают дистиллированной водой до pH суспензии 4-5. Высушивают при 80°С.

Стандартные растворы х.ч. препаратов в н-гексане, 5 мкг/мл.

Носитель хромосорб 60-80 меш., обработанный соляной кислотой.

Жидкая фаза - силиконовое масло ДС-20 или другая неполярная кремнеорганическая фаза, / Е - 30I; Е-30, ДС-II/, СКТВ, в количестве I0% /весовых/ от веса носителя.

Хлороформ, ч., очищенный концентрированной серной кислотой. I л хлороформа встряхивают на аппарате для встряхивания 3-4 часа с 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 - I,5-2 м.

Шприц I,5 или I0 мкл.

Сушильный шкаф

Центрифуга, скорость оборотов 2500 об/мин.

Делительные воронки, 500 мл.

Прибор для отгонки растворителей

Колонки стеклянные хроматографические диаметр I8-20 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 осаждения адсорбента высота его слоя достигала 7-8 см. На окись алюминия насыпается слой 3-4 см. безводного сернокислого натрия.

Баня водяная
Прибор для встряхивания.

Описание определения

Экстракция препаратов и очистка экстрактов.

Вода: 500 мл воды после фильтрования 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 $_{мкл}$ 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 отгонки и упаривают досуха. В эту колбу прибавляют предварительно охлажденную до $+5^0 - 0^0$ С 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 переносят в хроматографическую колонку с окисью алюминия. Дают раствору впитаться и элюируют ядохимикаты 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, насыщенных гексаном. Необходимо, чтобы соотношение раствора гексана и демитилформамида было не менее 1:2.

Встряхивают воронку 1 мин. дают разделиться слоям и переносят демитилформамидный 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 100мл 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 приливают в фарфоровую чашку, в которой находится 18г носителя, залитого полностью тем же растворителем. Тщательно перемешивают всю массу и выпаривают раствор на водяной бане. Досуха 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°С. Перед началом анализа подсоединяют детектор, проверяют герметичность и утечку газа-носителя.

Хроматографирование. Устанавливают температуру колонки и детектора 200°С камеры испарения - 220°С. 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.1 для примера приведены чувствительность определения и время удерживания /Т-уд/, наиболее распространенных хлорорганических ядохимикатов, а также относительный удерживаемый объем /Vотн/, 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.	Vотн	№	H см
Алдрин	0,5	5,2	2,0	780	0,21
Гамма-изомер ГХЦГ	0,5	2,4	9,4	250	0,72
Гептахлор /I,5% дуст/	0,5	I,2 2,0 2,4 3,0			
Гептахлор	0,5	4,0	I5,2	780	0,2I
ДДТ; 4,4 - изомер	0,I	I5,6	63,0	480	0,38
ДДТ; 2,4 - изомер	2,0	I3,0	-	-	-
ДДТ; 5 % дуст	I,0	0,5 I,0 2,0 I2,4 I5,6			
ДДТ	0,5	I2,4	50,0	304	0,6I
ДДЭ	0,5	9,6	38,5	260	0,72
Метоксихлор	2,0	20,0	80,0	I95	0,96
Мильбекс[1/]	2,0	I4,4	55,8	II0	I,7
Пертан	2,0	7,2	28,0	2I0	0,89
Эфирсульфонат	2,0	I0,4	42,5	I45	I,3

1/ 4-хлорфенил 2,4,5 трихлорфе осульфид

Расчет ведут по формуле:

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

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

S_1 – площадь пика стандартного раствора ДДТ, введенного в хроматограф, в $мм^2$;

S_2 – площадь пика пробы, в $мм^2$;

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

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ 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., Юркова З.Ф., — 36

Определение ДДТ, ГХЦГ, альдрина и гексахлорбензола в хлопковых протах, 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., Гриценко Н.Н., — 47

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

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

Определение остатков ГХЦ в растениях методом тонкослойной хроматографии 68
авторы: Косматый Е.С., Полонская Ф.И., Тверская Б.М.

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

Определение эфирсульфоната в винограде, соке, воде вине методом ТСХ 71
авторы: Голубев Т.И., Владимирова Л.Г., Колобродова Ю.И.

Фосфорорганические соединения

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

Определение бутифоса в продуктах промышленной переработки хлопка-сырца ~~семенах~~ хлопчатника методом тонкослойной хроматографии 80
авторы: Талипов Ш.Т., Джинбаева Р.Х., Халимова У.Х., Шейнина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Полярографический метод определения метилнитрофоса в растительной пробе и почве 86
авторы: Патрашку Ф.И., Сороцкая Л.Б.

Бумажно-хроматографический качественный и колориметрический количественный методы определения метилнитрофоса в растительной пробе и почве 90
автор: Патрашку Ф.И.

Определение трихлорметафоса-3 в молоке и молочных продуктах с помощью тонкослойной хроматографии
авторы: Молочников В.В., Серебренникова В.А., Мочалов В.М. 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 и 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: Стемпковский 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

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

Производные карбаматов

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

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

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

Прочие соединения

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

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

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

Колориметрический метод определения когорана (пахтарона) в хлопковом масле
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошина Т.В. 188

Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде 193
авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П.

Определение мельпрекса в воздухе 199
авторы: Сорокина Л.В., Клисенко М.А.

Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое 203
автор: Дроздова О.А.

Определение феназона в свекле, почве и воде 207
авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А.

Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника 213
авторы: Талипов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф.

gost.e-ecolog.ru