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.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ[1)]

В настоящее время становится очевидным, что без использования метода газовой хроматографии невозможно осуществление системы контроля за остаточными количествами пестицидов в продуктах питания, воде и почве.

Этот метод получает в нашей стране все большее распространение, чему также способствует выпуск отечественной специальной газо-хроматографической аппаратуры для анализа остаточных количеств пестицидов. Однако успешному внедрению в практику газо-хроматографических методов препятствует отсутствие единых критериев при выборе и оценке носителей, фаз, аппаратуры и рабочих условий хроматографирования. Отсутствие единого подхода к разработке и описанию методов значительно затрудняет также получение отдельными лабораториями данных сопоставимых для всей территории страны.

В связи с этим излагаются требования, которым должны соответствовать аппаратура, материалы, используемые методы обработки пробы, идентификации, количественной оценки и др. Приводится также перечень данных, которые должны быть включены в описание предлагаемых методов газо-хроматографического определения остаточных количеств пестицидов.

---

1) Методические указания составлены ст. научным сотрудником Центрального института агрохимического обслуживания сельского хозяйства ПИВОВАРОВЫМ Г.А.

Обсуждены и рекомендованы группой экспертов и специалистами по газовой хроматографии.

I. Требования к газо-хроматографической аппаратуре, материалам и методам оценки при анализе остаточных количеств пестицидов.

Аппаратура. Для газо-жидкостной хроматографии остатков пестицидов могут использоваться как специальные газо-хроматографические установки (пестицидоанализаторы), так и хроматографы различных марок имеющие высокочувствительные селективные детекторы.

Детекторы. В настоящее время в практике массовых анализов представляется возможным использовать для анализа остаточных количеств пестицидов два детектора:

I. Электронозахватный (ЭЗД) - высокочувствительный к органическим соединениям способным к захвату электронов и в их числе особенно к галоидопроизводным.

2. Термоионный (ТИД) - высокочувствительный, селективный к фосфорорганическим соединениям.

3. Пламенно-ионизационный (ПИД) - сравнительно высокочувствительный, но абсолютно неспецифический детектор. Для анализа остатков пестицидов может найти ограниченное применение. Однако при параллельной работе с одним из вышеуказанных детекторов может дать ценную дополнительную информацию о составе пробы и содержащихся в ней метаболитах пестицидов.

Система термостатирования. Система термостатирования должна обеспечивать установку температуры колоночного и детекторного термостатов в пределах от 50 до 250°С при максимальном отклонении от заданной температуры ± 3°С и стабильно поддерживать температуру при максимальном отклонении ± 0,I°С. Градиент температуры по длине колонки в термостатах не должен превышать 3°С.

Блок программирования температуры должен удовлетворять следующим требования: в диапозоне от 50 до 250° должно обеспечиваться программирование температуры со скоростью по крайней мере 10-20°С в минуту с погрешностью не превышающей ±5% от установленного значения. При повторении программы ошибка не должна превышать 1%.

Регистрирующее устройство. Для оценки сигналов используются самопишущие потенциометры с диапозоном измерения в границах 1 или 10 мв с допустимой погрешностью ±5% от диапозона измерения, при вариации не превышающей половины абсолютного значения этой ошибки. Погрешность скорости перемещения диаграммной ленты не должна превышать ±5% от заданной скорости.

При использовании интегратора данные (аналоговые или отпечатанные величины) должны однозначно относиться к отдельным хроматографическим пикам. Соответствующий данной площади интеграл должен воспроизводиться с ошибкой не более 0,5%.

Система подготовки газов. должна обеспечивать установку расхода газа-носителя от 20 до 200 мл в мин со стабильностью ±1% , при изменении входного давления на ± 10%; расход водорода - от 10 до 50 мл/мин, со стабильностью ±0,1 мл в мин; расход воздуха - 100-400 мл/мин, со стабильностью ±1%, при колебаниях входного давления ±10%.

Требования к чистоте используемых газов. Используемые газы должны быть квалификации "особой чистоты", "ХЧ" и "Ч". При отсутствии газа соответствующей чистоты его следует очищать обычным способом (например,

с помощью колонки заполненной активированным углем и молекулярным ситом).

Колонка. При анализе остаточных количеств пестицидов должны использоваться стеклянные колонки. При использовании колонок из нержавеющей стали или алюминия должно быть показано, что это не влияет на результаты анализа. Наиболее целесообразные размеры аналитических колонок - I-2 метра при диаметре 3,5-4,5 мм, по возможности прямые или извитые с диаметром изгиба превышающим диаметр колонки не менее, чем в I0 раз.

Носители. Рекомендуется в данном анализе использовать однородный материал с инертной поверхностью, обработанный кислотой , силанизированный типа Хромосорба W . При работе с высокополярными смесями целесообразно использовать носитель типа "ромосорба G , тефлон или стеклянные шарики. При применении колонок до I,5 м рекомендуется использовать зернение 80-I00 меш, (0,I6 - 0,I8 мм), при применении более длинных колонок - 60-80 меш (0,2I - 0,I6).

Стационарная фаза. Для газо-жидкостной хроматографии остаточных количеств пестицидов можно рекомендовать использование фаз с высокой термической стойкостью типа неполярных диметилсилоксановых полимеров или различной полярности фторсилоксановых, метилфенилсилоксановых, нитрилсилоксановых.

Количество стационарной фазы. Более рационально использовать легко нагруженные колонки с процентом фазы до 3-5 и только в исключительных случаях - до I2%. Большинство используемых в настоящее время пестицидов и их метаболитов могут быть разделены на указанных выше стационар-

ных фазах (например, на диметилсилоксановом полимере, трифторсиликоновом полимере и их смесях), а в случаях необходимости разделения сложной смеси или смеси изомеров можно использовать сочетание стационарных фаз (например, диметилсилоксановый полимер 3% + ПЭГ - 20000 3% + апейзон $\mathcal{L}$ 5% для разделения изомеров —— ГХЦГ); 2% СКТФТ-100 + 3% метилфенилсилоксанового полимера или 1,5 трифторсилоксанового полимера. для разделения изомеров и метаболитов ДДТ).

Дозирующее устройство. Используемые микрошприцы на 1,10 и более мкл должны обеспечивать точность дозирования относительно максимального объема не менее ± 1%. Дозирующие устройства газов должны работать с 1% точностью и воспроизводимостью. Целесообразным инъецируемым объемом жидкой пробы следует считать 3-5 мкл (то есть приблизительно 40% объема шприца). При работе необходимо учитывать, что при помощи шприца можно ввести пробу двумя способами: в испаритель или непосредственно в колонку.
В испаритель пробу вводят в том случае, если могут обеспечить мгновенное испарение компонентов образца. В этом случае температуру испарителя можно увеличить без опасения вызвать распад материала, по крайней мере на 30-50^0 по отношению к компоненту имеющему наибольшую точку кипения. Для такой дозировки используется шприц с иглой достигающей до середины испарителя. Непосредственно в хроматографическую колонку нужно вводить пробу в том случае, если при температуре превышающей температуру колонки проба разрушается. Длина иглы используемая для такого введения должна быть достаточной, чтобы ее острие достигло

стекловаты в верхней части колонки. При применении шприца измерительным объемом которого является сама игла, возможен лишь первый из названных способов введения.

Идентификация пестицидов. Идентификацию пестицидов в пробе рекомендуется проводить при использовании стандартов исследуемых веществ или по относительным временам удерживания - отношению времени удерживания анализируемого вещества к времени удерживания вещества взятого в качестве стандарта. В расчетах используется исправленное время удерживания, т.е. время удерживания измеренное от момента ввода пробы до момента появления максимума пика, за вычитом времени удерживания воздуха в условиях этого определения. В качестве стандарта для определения относительных времен удерживания хлорорганических пестицидов рекомендуется использовать гексахлорбензол, алдрин; для фосфорорганических пестицидов - метафос, гексахлорбензол, алдрин.

Так как небольшие изменения условий хроматографии так же влияют на стандарт, как и на определяемое вещество, то соотношение их времен удерживания остается постоянным, и, как правило, зависит фолько от температуры колонки и типа используемой жидкой фазы. На этом основании рекомендуется метод идентификации пестицидов по относительным временам удерживания и графику с использованием различных по полярности колонок [2].

---

2) - Сакодынский К.И., Пивоваров Г.А.,
Материалы Всесоюзного Совещания по профилактики и анализу остатков пестицидов. Таллин, 1971 г.

Количественная оценка содержания пестицида в пробе

Количественную оценку рекомендуется проводить одним из обычно применяемых методов:

I. По графику зависимости площадей (высот) пиков от веса введенной пробы;

2. Методом внутреннего стандарта;

3. Путем параллельного сравнения расчитываемого пика с пиком полученным от введения известного количества стандартного вещества, при условии, что пики близки по величине и определение ведется в диапазоне линейности детектора.

Учитывая, что диапазоны линейности ЭЗД и ТИД малы и при изменениях в режима. работы могут значительно меняться, т.к. существующие блоки стабилизации газовых потоков изо дня в день не гарантируют воспроизводимых результатов, предпочтительней использовать последний метод количественного расчета вещества в пробе.

Желательно, чтобы во всех случаях сигнал используемый для количественной оценки был не менее I/20 полной шкалы. Количественную оценку пиков хроматограммы рекомендуется проводить по площади пика, рассчитывая ее как произведение высоты пика на ширину измеренную на полувысоте или вести расчет по высоте пиков. Последнее можно делать только в том случае, если условия хроматографии строго постоянны и времена удерживания отклоняются не более, чем на 0,5%, отсутствует перегрузка колонки и существует пропорциональность между высотой пика и количеством пробы.

Подготовка аналитической пробы. Подготовка аналитиче-

ской пробы проводится с помощью существующих стандартных приемов экстракции и очистки. Процент выхода определяется методом добавок. Необходимые в процессе подготовки пробы замеры выполняются с помощью таких приспособлений и таким образом, чтобы ошибка не превышала 1%.

Конечный объем экстракта из которого берется аликвота для введения в колонку не должен быть менее 5 мл.

Реактивы. Для приготовления растворов, обработки пробы следует использовать материалы наиболее высокой аналитической чистоты или вещества специальной очистки с обозначением "для газо-хроматографических целей".

Точность и ошибки метода. Точность метода характеризуется относительной или абсолютной ошибкой. Под абсолютной ошибкой анализа понимают разницу между полученным результатом содержания пестицида в пробе и истинным (наиболее достоверным, например, внесенной навеской). Она выражается в абсолютных единицах и ее размерность отвечает размерности измеряемой величины - мг/л, мг/кг. Относительная ошибка - отношение абсолютной ошибки к точному значению определяемой величины. Относительная ошибка является отношением двух величин одинаковой размерности, а поэтому величиной безразмерной и выражается в процентах.

Надежность аналитического метода характеризуется повторяемостью, которая показывает - насколько близки результаты анализа при работе в одних и тех же условиях в руках одного исследователя. Воспроизводимость определяется тем, насколько хорошо результаты анализа совпадают при проведении его разными людьми в разных лабораториях.

Чувствительность газо-хроматографического метода анализа остаточных количеств пестицидов следует считать достаточной для практических целей контроля, если она позволяет определять 0,01 мг/кг (0,01 ppm) хлорорганических и 0,05 мг/кг (0,05 ppm) фосфорорганических пестицидов.

II. Данные, которые должны содержаться в описании метода газо-жидкостного анализа остаточных количеств пестицидов

Помимо общего комплекса требований, предъявляемых к описаниям методических разработок любого характера, при изложении метода газо-жидкостной хроматографии остаточных количеств пестицидов необходимо уточнение следующих специальных вопросов:

I. Дать краткую характеристику используемых детекторов и условий их эксплуатации.

Электронозахватный детектор: указать источник ионизации (H^3, Ni^{63}, Pu^{239} и т.д.); привести чувствительность ЭЗД измеряемую на рабочей шкале в мг/сек или кул/мг вещества или в см высоты пика на количество пробы, с приведением полученного пика, прописанной нулевой линии и рассчета; описать условия работы - используемое питание, рабочую температуру детектора, газ-носитель, продувочный газ, скорости их расхода при 20°С и 760 мм рт.ст.

Термоионный детектор: указать природу и способ применения соли щелочного металла, охарактеризовать чувствительность ТИД измеренную на рабочей шкале при используемой скорости газа-носителя, водорода и воздуха с указанием ионного тока и выразить в мг/сек или

кул/мг или в см высоты пика на количество введенной пробы, (приводится хроматограмма, прописанная нулевая линия и произведенный рассчет).

2.Привести параметры и условия работы колонки. Необходимо указать марку используемого носителя, дополнительную его обработку (силанизирование, обработка щелочью кислотой, растворителями) и зернение, а также при использовании импортного носителя возможности его замены отечественными.

Указать процент стационарной фазы по весу по отношению к носителю, природу фазы и марку.

Предлагается следующий образец описания используемой колонки. Например, "При определении использовалась U -образная стеклянная колонка I,2 м х 4 мм с 5% метилсиликоном (SE-30) на силанизированном хромосорбе W 80-I00 меш, при температуре I70°С, скорости тока газа-носителя 60 мл/мин".

3. Указать параметры работы прибора: рабочую шкалу электрометра, (полноту регистрации выходного сигнала), шкалу самопишущего потенциометра, скорость лентопротяжного механизма, уровень шума и дрейф нулевой линии.

4. Охарактеризовать ошибку и надежность метода: Указать чувствительность метода, привести относительную или абсолютную ошибку, воспроизводимость. Привести характерную хроматограмму определяемого вещества с рассчетом.

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