

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЬ-
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕ-
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНей СРЕДЫ

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

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агротехнических, 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 ИМПиТИ им. Мариновского 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 липоно-жирных систем растворителей (вода-ацетон-петролейный спирт - 1:1:4, вода-ацетон-тексак-1:1:4, вода-ацетон-хлороформ - 1:1:4) очистке экстрактов серной кислотой и последующем определении газожидкостной хроматографией с использованием термоэлектрического и термоэлектронно-захватного детекторов.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Ниже приведены определения в пробе почвы и минимально допускаемые количества хлорорганических и сим-триазиновых пестицидов спектрофотометрически составляют 0,0004 мг/кг и 0,02 мг для альфа-парапентаизомера ГХЦ; 0,0012 мг/кг и 0,06 мг для фенола ПХЦ; 0,0006 мг/кг и 0,08 мг для 4,4-ДДЭ; 0,0024 мг/кг и 0,12 мг для 4,4-ДДП; 0,005 мг/кг и 0,25 мг для 4,4-ДДТ; 0,004

Таблица I

Физико-химические свойства пестицидов

-13-

Пестицид	Эмпиричес- кая формула	Молекуляр- ный вес	Т.пл. °С	Раство- римость в воде при 20°С	Растворители
I,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан Альфа - ГХЦГ	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,86	157,5-158,5	2,0	ацетон, гексан, хлороформ, четырех- хлористый углерод, коилол, эфир, ме- танол, дихлорэтан
I,2,3,4,5,6-гексахлорцикло- гексан Гамма-ГХЦГ	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,86	III,8-II2,8	7,8	- " -
I,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан Бета-ГХЦГ	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,86	309,0	-	- " -
4,4' - дихлордиенамил дихлорэти- лен 4,4'-ДДЭ	C ₁₄ H ₉ Cl ₄	318,0		0,014	ацетон, гексан, бензол
4,4' - дихлордиенамилдихлорметил- метан 4,4'-ДДМ	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,0	II2,0	0,020	ацетон, бензол, гексан, метанол
4,4' - дихлордиенамилтетраметил- метан 4,4'-ДДТ	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	345,5	108,5 - 109	0,005	ацетон, гексан, бензол, коилол, толуол, метанол, хлороформ
2-хлор-1,6-бис(аминамине)-окта- изопропилен Октиамин	C ₈ H ₁₆ N ₂ Cl	201,7	225-227	5,0	метанол, ацетон, хлороформ, диэти- ловый эфир
2-хлор-1,6-бис(аминамине)-6-исопропиля- окта-изопропилен, Акрилон	C ₈ H ₁₄ N ₂ Cl	219,7	173-175	3,3	метанол, ацетон, хлороформ, диэти- ловый эфир
2-хлор-1,6-бис(аминамине)-6-изопропиля- окта-изопропилен, Праплан	C ₈ H ₁₆ N ₂ Cl	229,7	212-214	0,0	метанол, ацетон, хлороформ, диэти- ловый эфир

Таблица 2

Метрологическая характеристика газохроматографического метода определения хлороганических и сим-триазиновых пестицидов в почве. Анализируемая почва - чернозем, экстрагент - ацетон-вода петролейный эфир - 1:1:4, $n = 4$, доверительная вероятность $P=0,95$

Пестицид	Минимально детектируемое количество, нг	Среднее значение определения в % от внешнего количества пестицидов	S_h	S_k	Средняя квадратичная ошибка единичного измерения, %	Коэффициент вариации единичного измерения, %	Доверительный интервал, %	Относительная погрешность измерения, %
Альфа - ГХИГ	0,02	90,4	4,02	2,01	4,45	4,82	5,33	
Гамма - ГХИГ	0,02	88,2	4,17	2,09	4,73	5,02	5,69	
Бета - ГХИГ	0,06	86,2	4,79	2,40	5,56	5,76	6,68	
4,4-ДИЗ	0,08	89,2	4,80	2,40	5,38	5,76	6,46	
4,4-ДДД	0,12	89,5	5,29	2,65	5,91	6,36	7,II	
4,4-ДИТ	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	
Пролезин	0,20	86,6	5,33	2,67	6,16	6,41	7,40	

Таблица 3

Процент обнаружения хлорорганических и сима-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	Сима- зин	Атра- зин	Проца- зин
Чернозем	ацетон-вода-гексан 1:1:4	91	89	87	91	89	90	84	86	85
	ацетон-вода-петролейный эфир 1:1:4	92	90	87	92	90	91	82	86	85
	ацетон-вода-хлороформ	88	87	86	65	65	63	90	88	86
Темно- каштановая	ацетон-вода-гексан- 1:1:4	88	86	85	86	88	85	83	87	88
	ацетон-вода-петролейный эфир 1:1:4	91	90	86	90	90	87	84	87	87
	ацетон-вода-хлороформ	88	85	83	60	60	56	89	87	88
Серозем	ацетон-вода-гексан 1:1:4	91	88	86	88	90	88	88	86	87
	ацетон-вода-петролейный эфир 1:1:4	92	89	87	88	90	89	87	88	88
	ацетон-вода-хлороформ 1:1:4	92	88	89	65	65	60	91	87	88
Дарново- подзолистая	ацетон-вода-гексан 1:1:4	93	92	91	92	94	95	85	85	84
	ацетон-вода-петролейный эфир 1:1:4	94	92	93	93	94	95	88	87	85
	ацетон-вода-хлороформ 1:1:4	86	88	92	78	76	83	83	84	82

мг/кг и 0,2 мг 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 (40-70⁰С), х.ч. дважды перегнанный (используется только фракция 38-55⁰С), 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 аликовту 10 мкл анализируют на газовом хроматографе с электронно-захватным и термоэлектрическими детекторами. Растворитель признается "чистым", если нет посторонних пиков).

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

Бэтрий сернистый, безводный, х.ч., ГОСТ 4166-76

Бэтрий двууглеродистый, х.ч. 0,5 л раствор, ГОСТ 83-70

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

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

Насадки для колонок: 1) 5% полиэтиленгликольадипинат на хроматоне N^- - AW -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^- - AW -ДМХС, 0,125-0,160 мм. 5) 5% ХЕ-60 на хроматоне N^- - AW -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 термоионный детекторы.

Колонки стеклянные, длиной 1 мотр и внутренним диаметром 3,5 мм с насадкой 5% полиэтиленгликольадипинат на хроматоне N^- - AW -ДМХС, 0,125-0,160 мм для определения симми-триазиновых гербицидов; и колонки с насадкой из двух жидкых фаз, приготовляемой путем смешивания в соотношении 1:1, по объему, 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 объему, 5% SE-30 на хроматоне N^- - AW -ДМХС, 0,125-0,160 мм с 5% ХЕ-60 на том же носителе.

Микровибраторы "МШ-10" - 2 шт.

Сушильный шкаф

Ротационный испаритель

Баня водяная электрическая

Апарат для встрихивания

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 8618-75

Пинсетки 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.Занченко за № 2051-79 от 21 августа 1979 г. При невозможности проведения немедленного анализа почвы ее хранят в воздушно-сухом состоянии в ходильнике при температуре 1-3°C. 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 водá-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 сливаются в приемную колбу. Остаток гробы 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 50-55⁰С на ротационном испарителе досуха. Остаток растворяют в 10 мл ацетона и делят на две равные части по 5 мл. Одна часть используется для анализа хлороганических пестицидов, другая - симм-триазиновых гербицидов. Экстракт для определения хлороганических пестицидов подвергается сернокислотной очистке.

Для этого ацетоновый экстракт упаривают на ротационном испарителе при температуре 50-55⁰С досуха, остаток смывается 5 мл тетрахлорэтилена 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 микрошлипцем 3-5 мкл экстракта и анализируют методом газожидкостной хроматографии с использованием электронно-захватающего 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 (70-80⁰С) 0,5 н раствором соляной кислоты (трижды порциями по 10 мл) и фильтруется через складчатый фильтр в колбу.

тельную воронку. Реакция среды доводится до pH-9 добавлением 8-9,5 мл 20% водного раствора H_4ON и симм-триазин 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 термоионного 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 хроматографирования

Детекторы термоионный (ДТИ) и электронпояхватный (ЭЭД).

Скорость протяжки ленты 2-3 мм/мин.

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

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

напряжение, подаваемое на детекторы - 300 в.

2.5.5. Время удерживания пестицидов

Пестицид	: Фаза (0 \vee 17±СКТФТ-50)	: Фаза (SE-30±ХЕ-60)	: Фаза ПЭГА
	по гамма-ГХЦГ	по гамма-ГХЦГ	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-ДДЛ	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-ДДЛ 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 сравнения 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,

H₁ - высота пика стандартного раствора, мм

H₂ - высота пика анализируемой пробы, мм

V₁ - объем аликовоты, введенной в хроматограф, мкл

V₂ - 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 ПИНАО) и Г.А.Пивоваровым (ПИНАО).

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).

СОДЕРЖАНИЕ

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДА, -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 ГХХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблоках методом ТСХ.	23
ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ	
1. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГХХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению болстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГХХ.	36
3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита - аминометилбензойной кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных количеств дуробана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ.	54
5. Временные методические указания по определению каунтара в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ.	61

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

АЗОТСОДЕРЖАНИЕ 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

1.	Временные методические указания по определению геранилбутирата 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 остаточного методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях.	224
6.	Методические указания по определению хлората маргания в почве, воде, растениях (подсолнечнике, лука) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами.	230
7.	Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов юенильного гормона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ.	247
	Дополнения	258

Л- 71958 от 20.1.83 г. Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ