

Определение пестицидов в кормах с помощью ГХ 1310 с масс-спектрометром TSQ 9000

Пестициды(сельскохозяйственные ядохимикаты) — химические соединения, используемые для борьбы с вредителями и болезнями растений, а также с различными паразитами, сорняками, вредителями зерна и зернопродуктов, древесины, изделий из хлопка, шерсти, кожи, с эктопаразитами домашних животных, а также с переносчиками опасных заболеваний человека и животных. Пестициды объединяют следующие группы таких веществ: гербициды, уничтожающие сорняки, инсектициды, уничтожающие насекомых-вредителей, фунгициды, уничтожающие патогенные грибы, зооциды, уничтожающие вредных теплокровных животных. Пестициды применяются главным образом в сельском хозяйстве, хотя их используют также для защиты запасов продовольствия, древесины и других природных продуктов.

Во многих странах с помощью пестицидов ведётся химическая борьба с вредителями лесов, а также переносчиками заболеваний человека и домашних животных (например, с малярийными комарами). Наибольшую проблему обезвреживания токсичных промышленных отходов, в том числе и пестицидов, создают вещества (продукты), выделенные в группу стойких органических загрязнителей (СОЗ).



Пестицидные препараты, относящиеся к этой группе, обладают преимущественно высокой токсичностью, устойчивы к разрушению в естественных условиях, плохо растворимы в воде, проявляют биокумулятивные свойства в жировой ткани, мобильность в пищевых звеньях и выраженную способность накапливаться в живых организмах. Среди запрещённых к применению пестицидов группа СОЗ представлена хлорорганическими и ртутьсодержащими веществами, производными фурана и другими химическими соединениями. К препаратам этой группы относятся алдрин, дильдрин, эндрин, мирекс, хлордан, гептахлор, гексахлорбензол, ДДТ, токсафен.

Алдрин (октален; 1,2,3,4,10,10-Гексахлор-1,4-эндо-5,8-экзодиметилен-1,4,4а, 5,8,8а-гексагидронафталин) — белое кристаллическое вещество без запаха; температура плавления действующего вещества 104,5°C, технического препарата 45-50°C; растворимость в воде — 0,07-0,01 %, хорошо растворим в органических растворителях; в бензоле — 350 г/100 мл. Летучесть при 20°C составляет 4,5x10⁻⁵ мг/л, при 40°C — 1,36x10⁻³ мг/л. Химически стабилен, термически устойчив. При продолжительном нагревании до 240°C не наблюдается разложения. Мало чувствителен к свету. В почве, растениях, организме насекомых и позвоночных алдрин метаболизируется с образованием дильдрина. Относится к сильнодействующим ядовитым веществам (чрезвычайно опасным), очень опасен при ингаляционном воздействии, а также при поступлении через кожу. ЛД₅₀ при пероральном введении белым крысам находится в пределах 10,6-67 мг/кг. Кумулятивные свойства выражены очень резко. Раздражающими свойствами препарат не обладает. Смертельные дозы для кроликов при поступлении через неповрежденные кожные покровы находятся в пределах 15-150 мг/кг. Применяется в качестве кишечного и контактного инсектицида для борьбы с саранчовыми и почвообитающими вредителями. Инсектицидная активность при хранении не снижается. В герметичной упаковке сохраняется практически неограниченное время.

Дильдрин (окталокс; 1,2,3,4,10,10-Гексахлор-1,4,5,8-диэндометилен-6,7-эпокси-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталин) — белые кристаллы с запахом нафталина. Температура плавления 172-176°C. Летучесть при 20°C — 1x10⁻⁵ мг/м³. Отмечена довольно высокая летучесть дильдрина с обработанных участков, составляющая в первые 12 часов после обработки 650 г/га. В воде не

растворим (0,005 мг/100 мл при 26°C); хорошо растворяется в органических растворителях: ацетоне — 54 г/100 мл, бензоле — 75 г/100 мл, гексане — 7,7 г/100 мл при 26°C). Химически и термически стабилен. Стоек к щелочам, слабым кислотам, свету. Не разлагается при продолжительном нагревании при температуре 25°C. Выпускается в форме 1%-го дуста, 20%-го концентрата эмульсии, 50%-го смачивающегося порошка. Применяется в качестве инсектицида контактного и кишечного действия в составе протравителя семян. Является ядовитым сильнодействующим веществом с высокой кожной токсичностью. В герметичной таре может сохранять свои свойства практически неограниченное время.

Эндрин (эндрекс; 1,2,3,4,10,10-Гексахлор-6,7-эпокси-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидро-экзо-1,4-экзо-5,6-диметаннафталин) — белое кристаллическое вещество с температурой плавления 226-230°C (с разложением). Практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Устойчив в кислых и щелочных средах. Эндрин более токсичен для человека и животных, чем альдрин и дильдрин, а также превосходит их по инсектицидной активности. ЛД50 для крыс — 7,5–17 мг/кг. Относится к I классу опасности. Выпускается в виде 20%-го эмульгирующегося концентрата, 50%-го смачивающегося порошка, 1-2%-го дуста, 1-5%-ных гранул. Используется как акарицид и зооцид. Обладает высокой стабильностью при хранении.

Мирекс (додекахлорпентацикло[5,2,1,02,6,03,9,05,8]декан) — белое кристаллическое вещество с температурой плавления 485°C. Практически нерастворим в воде, умеренно в органических растворителях. В ксилоле при 25°C растворяется 14,3 %, в бензоле — 12,2 %, в тетрахлориде углерода — 7,2 %. Мирекс является среднетоксичным пестицидом (ЛД50 — 300—600 мг/кг), однако при однократном попадании в желудок или на кожу теплокровных животных обладает способностью к сверхкумуляции (коэффициент кумуляции менее 1), вызывая патологические изменения ряда систем организма. В объектах окружающей среды весьма персистентен. Главным продуктом превращения в почве является обладающий активными инсектицидными свойствами хлордекан. Применяется для борьбы с муравьями и другими вредителями сельскохозяйственных культур. В герметичной упаковке сохраняет свои свойства практически неограниченное время.

Хлордан (велзикол, октахлор, хлориндан; 1,2,4,5,6,7,8,8-Октахлор-1,4-эндометилен-3а,4,7,7а-тетрагидроиндан) — светло-желтая маслянистая жидкость без запаха. Температура кипения — 175°C. Практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Летучесть $2,2 \times 10^{-5}$ мг/л. Выпускается в виде 50-70%-ных эмульгирующихся концентратов, 5-10%-ных гранул, 2-20%-ных растворов в керосине. Предназначен для борьбы с грызущими вредителями на ряде сельскохозяйственных культур как контактно-кишечный инсектицид. Среднетоксичен (ЛД50 для крыс 457—530 мг/кг). Обладает высокой хронической токсичностью и может вызывать отравления при систематическом воздействии в малых дозах. Отличается большой персистентностью в объектах окружающей среды. При воздействии на хлордан воды выделяется хлористый водород, сильно корродирующий металлы, что необходимо учитывать при хранении препарата. Допускается хранить лишь в таре со специальным антикоррозионным покрытием.

Гептахлор (велзикол 104, гептазол, гептанал; 3а,4,7,7а-Тетрогидро-4,7-метано-1,4,5,6,7,8,8-гептахлоринден). Технический гептахлор — коричневая воскообразная масса, нерастворимая в воде и хорошо растворяющаяся в органических растворителях. Температура плавления технического продукта 46-74°C, чистого действующего вещества 95-96°C. Упругость пара 3×10^{-4} мм.рт.ст. при 25°C. Наиболее летуч из всех применяемых пестицидов. Устойчив к действию влаги, температуре. В почве устойчив. Через год после внесения остаются 45 %, через три года — 10 % исходного количества. Выпускается в виде 22%-го концентрата эмульсии, дустов, смачивающегося порошка. Применяется для защиты сахарной свеклы, кукурузы и других культур от комплекса почвообитающих вредителей. Высокотоксичен: ЛД50 при введении в желудок для мышей и крыс 50-500 мг/кг, при нанесении на кожу для кроликов — более 2000 мг/кг, смертельная концентрация для крыс при 4-х часовой экспозиции — 150 мг/м². Обладает резко выраженными кумулятивными свойствами, проявляет кожно-резорбтивное и канцерогенное действие. В организме животных окисляется с образованием эпоксидагептахлора, более токсичного, чем гептахлор. В железной таре без доступа воздуха может сохранять свои свойства практически

неограниченное время.

Гексахлорбензол — 1,2,3,4,5,6-Гексахлорбензол. Чистый препарат представляет собой белые пластинчатые кристаллы. Температуры плавления 2310С. Давление пара при 200С — $10,8 \times 10^{-6}$ мм.рт.ст. Практически не растворяется в воде, этаноле, хорошо растворяется в органических растворителях. Устойчив к действию света, кислот, щелочей. Выпускается в виде 30%-го светло-серого порошка. Используется как протравитель сельскохозяйственных культур против возбудителей грибковых, бактериальных болезней. Препарат малотоксичен. ЛД50 для крыс — 10000 мг/кг. Обладает сильновыраженными кумулятивными свойствами (коэффициент кумуляции 1). Пороговая концентрация для кошек и кроликов — 9 мг/м³. Раздражает слизистые оболочки и кожу. В герметичной таре может сохранять свои свойства практически неограниченное время.

ДДТ — 1,1-Ди (4-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан. Белое кристаллическое вещество, температура плавления: 108,5-109°С. Летучесть низкая; давление паров при 20°С — $1,5 \times 10^{-7}$ мм.рт.ст. Растворимость в воде 0,001 мг/л. Хорошо растворяется во многих органических растворителях: ароматических углеводородах и их галогенопроизводных, кетонах, сложных эфирах карбоновых кислот. Плохо растворим в алифатических и алициклических углеводородах (до 4 %). Технический продукт содержит 75-76 % действующего вещества. Выше температуры плавления подвергается дехлорированию с образованием дихлордифенилдихлорэтилена (ДДД). Реакция катализируется железом, хлоридами алюминия, Ультрафиолетовым излучением, щелочными растворами. При однократном введении в желудок ДДТ обладает средней токсичностью: ЛД50 для крыс и мышей составляет 113—200 мг/кг. Обладает способностью вызывать сенсibilизацию организма на повторное воздействие. Оказывает местное раздражающее и кожнорезорбтивное действие. Кумулятивные свойства выражены резко. Коэффициент кумуляции 0,75. Человек гораздо чувствительнее к воздействию ДДТ, чем лабораторные животные. Токсическая доза при поступлении в желудок составляет 11-150 мг/кг. Чрезвычайно стойкое вещество, сохраняющее свои свойства в естественных условиях до 12 лет, в анаэробных условиях может разлагаться некоторыми видами микроорганизмов за 2-4 недели. Выпускается в виде дустов, смачивающихся порошков, минерально-масляной эмульсии, масляных растворов, аэрозолей и других препаративных форм. Применяется как контактный и системный инсектицид на многих сельскохозяйственных культурах, в лесном хозяйстве с вредителями, имеющими санитарное значение и так далее. В связи с высокой стойкостью и резко выраженными кумулятивными свойствами использование ДДТ в сельском хозяйстве многих стран запрещено или резко ограничено с условием строгого соблюдения регламентов. В герметичной таре можно хранить неограниченное время.

Токсафен (полихлоркамфен, хлорфен, октафен). Токсическим началом является хлорированный камфен (C₁₀H₁₀Cl₈), представляющий собой густую жидкость темно-коричневого цвета. Температура плавления 70-95°С. Практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей. Летучесть при 25°С — 4,3, при 38°С — 8,6, при 90°С — 50,3 мг/л. Разлагается в присутствии щелочей и при действии ультрафиолетового света. Выпускается в виде концентрата эмульсии, дустов. Применяется как кишечно-контактный инсектицид на посевах свеклы, картофеля, гороха, хлопчатника и других культур. Обладает высокой токсичностью и способностью к накоплению в объектах окружающей среды. ЛД50 препарата при введении в желудок для мышей 45-80 мг/кг, при кожной аппликации для кроликов 250—1000 мг/кг. При воздействии малых доз возможно хроническое отравление. В стальных бочках свойства препарата могут сохраняться практически неограниченное время.

1. Обоснование проблемы

Пестициды губительно действуют на многих плотоядных, особенно птиц. Птицы особенно чувствительны к этому ядохимикату, поскольку он индуцирует гормональные изменения, влияющие на метаболизм кальция, а это приводит к истончению скорлупы откладываемых яиц, которые в большом количестве начинают биться даже при простом насиживании.

Многие пестициды очень устойчивы и распространяются далеко от мест применения. ДДТ был

обнаружен в печени пингвинов в Антарктике — очень далеко от тех мест, где применялся этот химикат. ДДТ сейчас запрещён во всех развитых странах. Однако он сравнительно дешёв и до сих пор считается хорошим средством в определённых ситуациях, например при борьбе с малярийными комарами. Решая вопрос о применении того или иного пестицида, часто приходится из двух зол выбирать меньшее. К примеру, с помощью ДДТ во многих странах удалось полностью искоренить малярию.

Долговременные эффекты пестицидов, особенно в низких дозах, и возможный синергизм их с другими загрязнителями среды и переносчиками болезней изучены слабо в связи с относительной новизной большинства ядохимикатов. Растут опасения, что «безвредные» следы их метаболитов, сохраняющиеся в пище, хотя и не оказывают токсического, а тем более летального действия, могут тем не менее снижать сопротивляемость болезням и постепенно накапливаться в организме до опасного уровня. Многие учёные связывают наличие остатков пестицидов в Северном море с быстрым распространением вирусных болезней в популяции обыкновенного тюленя летом 1988 г. Пестициды (в том числе и консерванты) часто вызывают аллергию, диатез и некоторые другие заболевания. Особенно опасны системные пестициды, проникающие во все ткани животных и растений.

Общий эффект использования пестицидов — снижение видового разнообразия. Обычно пестициды также повышают продуктивность на нижних трофических уровнях и понижают на верхних.

Снизить уровень использования пестицидов позволяет, в частности, такая технология выращивания сельскохозяйственных культур, как гидропоника.

В 2015 году Международное агентство по изучению рака определило гербициды глифосат и 2,4-D как «возможные канцерогены».

2. Описание метода

Сущность метода заключается в экстракции хлорорганических пестицидов из анализируемой пробы ацетоном, разбавлении полученного экстракта водой или насыщенным раствором хлористого натрия, экстрагировании дихлорметаном, концентрировании, очистке на хроматографической колонке с 10%-ным дезактивированным водой силикагелем и их количественном определении с помощью газового хроматографа ГХ 1310 Traces масс-селективным детектированием (TSQ9000).

3. Характеристики газового хроматографа ГХ 1310 с масс-спектрометром TSQ9000

- Максимальная температура источника ионов - 350°C;
- Диапазон массовых чисел – 1.2-1100 а.е.м;
- Скорость сканирования – до 20 000 а.е.м/с;
- Чувствительность системы (Инструментальный предел детектирования в режиме SIM по 272) - < 1 фг;
- Линейно-динамический диапазон – 7 порядков;
- Стабильность (дрейф) оси масс - менее 0,1 а.е.м./48 ч;
- Максимальная температура интерфейса – до



400°C;

4. Набор инструментов и материалов для проведения пробоподготовки

4.1 Инструменты и лабораторная посуда

- воронки делительные, вместимостью 500 см³ с пробками и кранами из политетрафторэтилена (PTFE);
- колбы с тубусом 1(2)-500 по ГОСТ 25336;
- воронки Бюхнера 3 по ГОСТ 9147;
- пробирки градуированные вместимостью 10 , с пробками из политетрафторэтилена (PTFE);
- трубки для хроматографии стеклянные, длиной около 300 мм, с внутренним диаметром 8-10 мм, с грубой фриттовой пластиной с пористостью класса Р 100 (размер пор 40-100 мкм) [1] или с пробкой из стекловаты;
- испаритель роторный вакуумный, с круглодонными колбами К-1(2)-100(500)-19/26(29/32, 34/36)-ТХС по ГОСТ 25336 и водяной баней с температурой (40±2) °С.
- шейкер механический или блендер высокоскоростной.
- мельница;
- весы лабораторные по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и допускаемой погрешностью ±0,0001 г;
- колбы мерные 1(2)-100-2 по ГОСТ 1770;
- колбы мерные 1(2)-250-2 по ГОСТ 1770;
- колбы мерные 1(2)-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы конические Кн-2-1000-42-ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки градуированные 1(2, 3, 5)-1(1а, 2, 2а)-1-1(2,10) по ГОСТ 29227.
- сито со стороной квадратной ячейки 1 мм.
- насос электрический, или водоструйный, или Комовского.
- цилиндры 1(1,2,2а,3,4)-100 по ГОСТ 1770.
- цилиндры 1(1,2,2а,3,4)- 500 по ГОСТ 1770.
- бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.

4.2 Реактивы

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
- гексан;
- ацетон по ГОСТ 2603. ч. д. а.;
- дихлорметан;
- силикагель 60 с размером частиц от 63 до 200 мкм;
- натрий серноокислый по ГОСТ 4166, безводный;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233, насыщенный раствор;

4.3 Стандарты

- альдрин [(1R,4S,4aS,5S,8R,8aR)-1,2,3,4,10,10-гексахлоро-1,4,4а,5,8,8а-гексагидро- 1,4:5,8-диметанофталин];
- *op'*-DDE [*o,p'*-(1,1-дихлоро-2,2-бис (4-хлорфенил)этилен)];
- *pp'*-DDE [*p,p'*-(1,1-дихлоро-2,2-бис (4-хлорфенил)этилен)];
- *op'*-DDT [*o,p'*-(1,1,1-трихлоро-2,2-бис (4-хлорфенил)этилен)];
- *pp'*-DDT [*p,p'*-(1,1,1-трихлоро-2,2-bis(4-хлорфенил)этан)];
- дильдрин [(1R,4S,4aS,5R,6R,7S,8S,8aR)-1,2,3,4,10,10-гексахлоро-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидро-6,7эпокси-1,4:5,8-диметанофталин];
- эндосульфан (6,7,8,9,10,10-гексахлоро-1,5,5а,6,9,9а-гексагидро-6,9-метано-2,4,3-бензодиоксатипин 3-оксид);
- эндрин [(1R,4S,4aS,5S,6S,7R,8R,8aR)-1,2,3,4,10,10-гексахлоро-1,4,4а,5,6,7,8,8а-октагидро-6,7-

эпокси-1,4:5,8-диметанофталин];

- НСВ (гексахлорбензол);
- α -НСН (α -ВНС) (α -1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексан);
- β -НСН (β -ВНС) (β -1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексан);
- γ -НСН (γ -ВНС; линдан) (γ -1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексан);
- δ -НСН (δ -ВНС) (δ -1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексан);
- гептахлор (1,4,5,6,7,8,8-гептахлоро-3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метаноинден);
- эпоксидгептахлора (гептахлорэпокси-тетрагидрометаноинден);
- *op'*-TDE (*op*-DDD) [*o,p'*-1,1-дихлоро-2,2-бис (4-хлорфенил)этан];
- *pp'*-TDE (*pp'*-DDD) [*p,p'*-1,1-дихлоро-2,2-бис (4-хлорфенил)этан];
- метоксихлор [1,1,1-трихлоро-2,2-бис (4-метоксифенил)этан].
- Внутренний стандарт: мирекс (1,3,5 трибромбензол) или пентахлорнитробензол.

5. Подготовка к проведению анализа

5.1 Приготовление силикагель, с массовой фракцией воды 10%.

Силикагель 60 с размером частиц от 63 до 200 мкм активируют при 130 °С в течение ночи и охлаждают в эксикаторе. После охлаждения до комнатной температуры силикагель переносят в воздухонепроницаемую стеклянную емкость и доливают дистиллированную воду в таком количестве, чтобы довести массовую долю воды до 10%. Энергично встряхивают емкость механически или вручную в течение 30 с, затем силикагель отстаивают в течение 30 мин, встряхивая время от времени. Приготовленный силикагель хранят не более 6 ч.

5.2 Приготовление элюирующего растворителя (раствор дихлорметана в гексане, 20% по объему).

Смешивают 1 объем дихлорметана и 4 объема гексана.

5.3 Приготовление стандартных растворов

Основные растворы массовой концентрации 1000 мкг/мл. На весах взвешивают с погрешностью не более $\pm 0,1$ мг, такое количество исходного стандартного образца пестицида или внутреннего стандарта, которое дает в растворе концентрацию 1000 мкг/мл. Перед взвешиванием необходимо проверить чистоту стандартного материала. Взвешенную массу количественно переносят в мерную колбу, разбавляют гексаном или другим растворителем, в частности, октаном. Доводят объем раствора до заданной величины и хорошо перемешивают. Исключение составляет β -НСН, который растворяют в ацетоне. Растворы хранят в темноте при температуре 4 °С в течение 6 мес.

Промежуточные растворы массовой концентрации 10 мкг/мл. Отмеряют пипеткой по 1 мл каждого основного раствора в отдельные мерные колбы вместимостью 100 мл. Разбавляют до нужного объема гексаном. Растворы хранят в темноте при температуре 4 °С в течение 3 мес.

Рабочие растворы массовой концентрации 0,05 мкг/мл. Отмерить пипеткой 0,5 мл каждого промежуточного раствора в мерные колбы вместимостью 100 мл и довести объем до метки гексаном. Растворы хранят при температуре 4 °С в темноте в течение 1 мес.

6. Подготовка проб

6.1 Предварительная подготовка проб

Сухие или с небольшой влажностью продукты (зерно, крупы, продукты переработки зерна, семена и продукты переработки масличных культур, комбикорма, сено и т.д.) тщательно перемешивают и измельчают на лабораторной мельнице до прохода через сито с отверстиями 1,0 мм. Снова тщательно перемешивают. Продукты с высокой влажностью (трава, силос и т.д.) измельчают и тщательно перемешивают до получения однородных проб.



6.2 Подготовка пробы для испытани

На весах взвешивают подготовленную пробу: $(50 \pm 0,1)$ г - для сухих или с низкой влажностью продуктов или $(100 \pm 0,1)$ г - для продуктов с высокой влажностью и помещают в коническую колбу вместимостью 1000 мл.

6.3 Экстракция

Анализируемую пробу помещают в колбу и добавляют столько воды, чтобы общий объем составил приблизительно 100 мл. Проба должна хорошо пропитаться водой в течение приблизительно 5 мин. Затем в ту же колбу добавляют 200 мл ацетона, плотно закрывают и встряхивают непрерывно в течение 2 ч на механическом шейкере или гомогенизируют в течение 2 мин в высокоскоростном блендере. Суспензию фильтруют насосом через воронку Бюхнера с фильтровальной бумагой средней пористости в колбу Бунзена вместимостью 500 мл. Коническую колбу или чашку блендера и остаток на фильтровальной бумаге промывают двумя порциями ацетона по 25 мл, собирая смывы в ту же колбу с тубусом. Цилиндром измеряют объем фильтрата (V1) и переносят 1/5 часть (V2) этого фильтрата в делительную воронку вместимостью 500 мл. Добавляют в делительную воронку 250 мл воды, 50 мл насыщенного раствора хлористого натрия и 100 мл дихлорметана. Закрывают пробкой и встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз слить нижнюю фазу (дихлорметан) во вторую делительную воронку вместимостью 500 мл. Повторяют процедуру дважды с 50 мл дихлорметана и объединяют экстракты во второй делительной воронке. Экстракт в дихлорметане промывают двумя порциями воды по 100 мл, водную фракцию отбрасывают. Экстракт в дихлорметане фильтруют через фильтровальную бумагу с 20 г сернокислого натрия в колбу для вакуумного испарителя вместимостью 500 мл. Ополаскивают делительную воронку и промывают сернокислый натрий двумя порциями дихлорметана по 10 мл и добавляют их в ту же колбу. Экстракт выпаривают в вакууме при температуре не более 40 °С до объема приблизительно 2 мл. Раствор количественно переносят в градуированную пробирку вместимостью 10 мл, используя 1-2 мл гексана, и выпаривают в азоте приблизительно до 1 мл. Не допускается полное выпаривание экстракта, так как это может привести к потере пестицида вследствие летучести растворителя или к неполному растворению осадка.

6.4 Очистка экстракта на колонке

Подготовка колонки. Помещают 5 г силикагеля в стеклянную трубку для хроматографии. На поверхность силикагеля помещают 5 г безводного сернокислого натрия. Подготовленную колонку промывают 20 мл гексана.

Очистка. Концентрированный экстракт количественно переносят на поверхность подготовленной колонки с помощью 1-2 мл гексана. Хлорорганический пестицид элюируют с помощью 50 мл элюирующего растворителя и собирают элюат в колбу вакуумного испарителя вместимостью 100 мл. Элюат выпаривают в вакууме при температуре не выше 40 °С до объема 2 мл, добавляют 10 мл гексана и выпаривают еще раз до объема 1 мл. Эту операцию повторяют дважды, оставляя при заключительном выпаривании не более 1 мл гексана. Выпаренный экстракт переносят в градуированную пробирку, используя 1-2 мл гексана. Для хроматографии объем раствора доводят гексаном до 10 мл. Если используется внутренний стандарт, то перед окончательным разбавлением до 10 мл гексаном добавляют 1 мл промежуточного раствора внутреннего стандарта. Готовят холостой экстракт для соответствующего матричного стандартного раствора.

7. Подготовка хроматограф GX 1310 с масс-спектрометром TSQ 9000

7.1 Режим работы хроматографа GX 1310

- инжектируемый объем анализируемой пробы - 1 мкм;
- деление потока — без деления потока;
- время задержки



- температура испарителя - 280 °С;
 - время задержки включения детектора — 3 мин;
 - газ-носитель — гелий;
 - колонка капиллярная TRACE TR-5MS GC Colum (30мХ0.25ммХ0.25мкм);
 - скорость потока гелия через колонку – 1.2мл/мин;
 программирование температуры термостата:
 - начальная температура колонки —40°С, время анализа при этой температуре –1.5 мин;
 - скорость нагрева колонки 25 °С/мин до 90 °С, время анализа при этой температуре –1.5 мин;

- скорость нагрева колонки 25 °С/мин от 90 до 180 °С, время анализа при этой температуре –0 мин;
 - скорость нагрева колонки 5 °С/мин от 180 до 280 °С, время анализа при этой температуре –0 мин;
 - скорость нагрева колонки 10 °С/мин от 280 до 300 °С, время анализа при этой температуре –5 мин;

7.2 Режим работы масс—спектрометра TSQ 9000

энергия ионизации - 70 эВ;
 температура ионного источника - 300 °С;
 температура квадруполя — 150 °С;
 температура ГХ/МС интерфейса — 250 °С;
 диапазон сканирования масс ионов: 35-450 а.е.м.

При соблюдении вышеуказанных условий продолжительность анализа составляет 45 мин.

7.3 Хроматографические и масс-спектрометрические характеристики идентификации пестицидов

Наименование соединения	ВУ мин	Quant Ion			Qual Ion 1			Qual Ion 2			Ion Ratio (for qual ion 1/qual ion 2) [% of quant. ion]
		Precurs Mass [m/z]	Product Mass [m/z]	Collision Energy [V]	Precurs Mass [m/z]	Product Mass [m/z]	Collision Energy [V]	Precurs Mass [m/z]	Product Mass [m/z]	Collision Energy [V]	
Acephate	9.36	95.5	65.4	8	136.0	42.1	8	136.0	94.0	12	0.2/99
Acrinathrin	24.33	181.0	152.0	22	208.1	180.9	8	289.0	93.1	8	110/52
Amitraz	24.03	121.0	106.1	10	131.9	117.1	16	161.9	132.0	8	85/78
Azinphos-methyl	23.29	132.0	77.0	12	160.0	50.9	34	160.0	77.0	16	55/120
Azoxystrobin	30.33	344.1	156.0	34	344.1	171.9	36	344.1	329.0	14	100/250
Bifenthrin	22.08	165.1	163.6	24	181.0	165.9	10	181.0	179.0	12	3800/400
Bitertanol	25.25	170.0	115.1	34	170.0	141.1	20	170.0	169.1	16	140/40
Boscalid(Nicobifen)	27.09	112.0	76.0	12	139.9	76.0	22	139.9	112.0	10	240/350
Bromopropylate	22.09	184.9	75.5	30	184.9	156.9	12	340.8	185.0	14	2500/600
Bromuconazole	21.87	172.9	74.0	38	172.9	109.0	26	172.9	144.9	16	100/150
Bupirimate	18.08	208.1	140.1	12	208.1	165.0	12	273.1	193.2	8	260/60
Buprofezin	18.08	105.1	50.9	32	105.1	77.0	18	175.0	132.1	12	275/75
Cadusafos	11.5	159.0	96.9	16	159.0	130.9	8	213.0	89.1	12	550/15
Captan	16.35	149.0	70.0	20	149.0	78.8	14	149.0	105.0	6	120/130
Carbaryl	14.13	115.0	89.0	16	144.0	115.1	22	144.0	116.1	10	800/400
Carbofuran	11.98	149.1	77.0	24	149.1	121.1	8	164.0	149.1	8	120/120
Carboxin	18.11	87.0	43.0	6	143.0	43.0	16	143.0	87.0	8	200/100
Chlorfenapyr	18.37	136.9	102.0	12	248.9	112.0	24	248.9	137.1	18	45/30
Chlorfenvinphos	16.13	266.9	159.0	16	266.9	203.0	10	323.0	266.9	14	25/80
Chlorobenzilate	18.89	111.0	75.1	14	139.0	74.9	26	139.0	111.0	12	215/440
Chlorothalonil	12.72	228.8	168.0	8	265.8	133.0	36	265.8	170.0	24	350/160
Chlorpropham	11.17	171.0	127.0	8	213.0	127.0	14	213.0	171.0	6	65/45
Chlorpyrifos-ethyl	14.88	196.7	107.0	36	196.7	168.9	12	313.9	257.9	12	240/135
Chlorpyrifos- methyl	13.67	125.0	47.0	12	125.0	79.0	6	285.9	93.0	20	110/55

Cyuthrin	26.67	163.0	65.1	26	163.0	91.1	12	163.0	127.1	6	100/25
Cyhalothrin	23.94	180.9	151.9	22	197.0	141.1	10	208.1	180.9	8	95/80
Cypermethrin	27.28	163.0	91.1	12	163.0	127.1	6	180.9	152.1	20	100/50
Cyproconazole	18.53	222.0	82.1	10	222.0	89.3	38	222.0	125.0	20	35/210
Cyprodinil	15.85	224.1	196.9	20	224.1	208.0	18	225.1	209.7	16	500/40
DDD pp	19.16	235.0	165.1	20	235.0	199.0	14	236.8	165.0	20	21/48
DDEpp	17.85	246.0	176.1	28	317.8	246.0	20	317.8	248.0	18	28/30
DDT pp	20.39	235.0	165.1	22	235.0	199.5	10	236.8	165.0	22	1.5/48
Deltamethrin	30.04	181.0	152.1	22	252.8	92.9	16	252.8	172.0	8	40/35
Demeton-Smethyl	10.91	88.0	59.8	6	109.0	79.0	6	141.9	79.0	12	10.1/25
Diazinon	12.51	137.1	54.1	20	137.1	84.1	12	179.1	121.5	26	170/10
Dichloruanid	14.69	123.0	51.0	32	123.0	77.0	18	223.9	123.0	10	210/120
Dichloran	12.03	175.9	148.0	10	205.9	147.9	20	205.9	176.0	10	50/160
Dichlorbenzophe- non, pp ² -	16.61	139.0	110.9	15	249.9	139.0	10				0.3
Dichlorvos	8.10	109.0	79.0	6	185.0	93.0	12	186.9	93.0	12	60/16
Dicofol	24.18	111.0	74.9	12	139.0	111.0	12	251.0	139.0	15	460/160
Difenoconazole	29.51	265.0	139.0	36	265.0	202.1	16	323.0	265.0	14	90/220
Dimethoate	11.92	87.0	42.1	10	93.0	63.0	8	125.0	79.0	8	70/55
Dimethomorph	30.51	165.0	77.0	18	165.0	137.0	10	301.0	165.1	12	390/130
Diphenylamine	10.96	167.1	139.4	26	167.1	140.1	18	167.1	166.1	16	130/550
Endosulfan	17.19	194.7	125.0	22	194.7	159.4	8	240.6	205.9	14	140/120
Endosulfansulfate	20.23	238.7	203.9	12	271.7	234.9	12	271.7	236.8	12	47/550
EPN	22.04	157.0	77.0	22	169.0	77.0	22	169.0	141.0	8	120/210
Epoxiconazole	21.34	165.0	138.0	8	192.0	111.0	22	192.0	138.0	12	150/300
Ethion	19.17	153.0	97.0	10	230.9	128.9	22				90
Ethoprop (Ethoprophos)	11.02	157.9	96.9	16	157.9	113.9	6	200.0	158.0	6	75/70
Etofenprox	27.66	163.1	77.1	32	163.1	107.1	16	163.1	135.1	10	300/350
Fenamiphos	17.39	154.0	139.0	10	216.9	202.0	12	303.1	195.2	8	85/50
Fenamiphossulfone	21.74	320.0	213.9	14	320.0	249.1	18	320.0	292.1	8	95/420
Fenamiphos- sulfoxid	21.59	304.0	196.0	10	304.0	234.0	10				35
Fenanimol	24.16	139.0	74.9	26	139.0	111.0	14	219.0	107.0	10	185/80
Fenbuconazol	26.31	129.0	77.8	18	129.0	102.0	14	198.1	129.1	8	230//370
Fenitrothion	14.44	125.0	79.0	8	277.0	109.0	16	277.0	260.0	6	45/48
Fenoxycarb	22.19	116.0	44.1	16	116.0	88.0	8	255.1	186.1	10	460/60
Fenpropathrin	22.39	97.1	55.1	6	181.0	126.8	28	181.0	151.9	22	22/92
Fenpropidin	14.38	98.2	41.5	18	98.2	55.1	14	98.2	70.0	10	1650/1850
Fenpropimorph	15.06	128.1	41.7	24	128.1	70.1	12	128.1	110.1	8	400/300
Fenthion	14.98	245.3	125.0	12	278.0	109.0	18	278.0	169.0	14	1300/500
Fenvalerate	28.73	125.0	89.0	18	167.0	89.0	32	167.0	125.0	10	45/300
Fipronil	15.96	366.9	212.9	28	366.9	244.9	20	368.8	214.9	30	30/65
Fludioxonil	17.61	153.7	127.0	8	248.0	127.0	26	248.0	153.8	18	290/160
Fluquinconazole	25.61	340.0	108.1	36	340.0	298.0	16	340.0	313.0	14	160/65
Flusilazole	18.05	206.0	151.3	14	233.0	151.9	14	233.0	164.9	16	230/350
Flutolanil	17.47	173.0	95.0	28	173.0	145.0	14	281.0	173.0	10	350/56
Flutriafol	17.31	123.0	75.0	24	123.0	95.0	12	219.0	123.0	12	180/72
Fluvalinate	29.03	180.8	152.1	22	250.0	55.1	16	250.0	199.9	18	45/35
Folpet	16.54	104.0	76.0	10	130.0	102.0	12	259.9	130.1	14	92/62
HCHalpha	11.71	216.9	180.9	8	218.8	182.9	8				95
HCHbeta	12.19	216.9	180.9	8	218.8	182.9	8				90
HCHgamma_Lindane	12.39	216.9	180.9	8	218.8	182.9	8				100
Hexaconazole	17.54	213.9	123.5	28	213.9	159.0	18	231.0	175.0	10	950/1100
Imazalil	17.58	172.8	109.0	26	174.7	147.0	16	215.0	173.0	8	90/130

Iprodione	21.77	314.0	245.0	10	315.7	247.0	10	315.7	273.0	8	50/22
Isofenphos-methyl	15.65	199.0	65.0	34	199.0	121.0	10	241.1	121.1	20	395/70
Kresoxim-methyl	18.12	116.0	62.9	24	116.0	89.0	14	130.9	130.1	10	324/102
Linuron	14.63	159.8	133.0	12	187.0	124.0	20	248.0	61.1	8	70/120
Malathion	14.68	92.8	63.0	8	125.0	79.0	8	173.1	99.0	12	110/300
Mepanipyrim	17.21	222.0	206.0	26	222.0	207.1	14	223.1	207.4	24	220/41
Metalaxyl	14.01	131.9	117.0	12	160.1	130.0	18	160.1	144.8	10	100/80
Methacrifos	9.8	125.0	79.0	8	180.0	93.0	10	240.0	180.0	10	55/40
Methamidophos	8.03	141.0	64.0	18	141.0	79.0	20	141.0	94.8	8	420/520
Methidathion	16.7	145.0	58.0	14	145.0	85.0	6	302.6	284.9	14	370
Methiocarb	14.98	153.0	45.0	12	153.0	109.1	6	168.1	153.0	10	225/554
Metribuzin	13.67	198.0	55.0	26	198.0	82.1	16	198.0	110.0	10	300/100
Monocrotophos	11.4	96.9	82.0	10	127.0	95.0	16	127.0	109.0	10	105/350
Myclobutanil	17.98	179.0	90.0	28	179.0	125.0	14	179.0	151.7	8	320/60
Ortho-phenyl-phenol	10.09	141.1	115.1	14	170.1	115.0	34	170.1	141.1	22	91/100
Oxadiazon	17.87	174.9	76.0	28	174.9	112.0	12	174.9	147.2	6	226/52
Oxadixyl	19.12	131.9	117.0	16	163.1	117.0	24	163.1	132.1	8	110/260
Paclobutrazol	16.97	125.0	89.0	18	236.0	125.0	12	236.0	167.0	10	290/90
Paraoxon-methyl	12.83	95.9	65.0	12	109.0	79.0	6	230.0	105.9	16	140/110
Parathion (ethyl)	15.07	109.0	81.0	10	124.9	97.0	6	291.0	109.0	12	75/48
Parathion-methyl	13.85	124.9	47.0	12	124.9	79.0	6	263.0	109.0	12	105/60
Pendimethalin	15.81	252.1	161.0	14	252.1	162.0	8	252.1	191.3	8	130/85
Permethrin	25.38	163.0	91.1	12	183.1	153.0	12	183.1	168.0	12	100/105
Phenthoate	16.25	121.0	77.0	22	246.0	121.0	8	274.0	121.0	10	100/120
Phosalone	23.15	121.1	65.0	10	182.0	74.8	30	182.0	111.0	14	105/190
Phosmet	21.89	160.0	50.9	38	160.0	76.9	22	160.0	133.0	10	170/110
Phosphamidon	13.47	127.0	94.9	16	127.0	109.0	12	264.1	127.0	12	380/100
Pirimicarb	13.08	166.1	55.0	18	166.1	96.0	12	238.1	166.1	10	120/230
Pirimicarb-p-desmetyl	13.36	152.1	42.0	25	152.1	96.0	10	224.1	152.1	10	230/120
Pirimiphosmethyl	14.37	290.1	125.0	20	290.1	233.0	8	305.1	180.1	8	60/70
Prochloraz	25.74	69.9	42.0	8	180.1	138.1	12	308.0	147.1	12	160/10
Procymidone	16.4	95.9	53.0	16	95.9	67.1	8	283.0	96.1	8	400/65
Profenofos	17.73	296.7	268.9	10	336.9	266.9	12	336.9	308.9	8	190/35
Propargite	20.97	135.1	77.1	26	135.1	107.1	12	150.1	135.1	8	310/110
Propiconazole	20.19	172.9	74.0	38	172.9	109.0	26	172.9	145.0	16	110/155
Propyzamide	12.5	172.9	74.0	38	172.9	109.0	26	172.9	145.0	14	105/190
Prothiofos	17.57	266.7	220.9	18	266.7	238.9	8	308.9	239.0	14	142/160
Pyraclostrobin	28.89	132.0	51.1	35	132.0	77.0	20	164.0	132.1	10	230/220
Pyridaben	25.62	147.1	117.1	20	147.1	119.1	8	147.1	132.1	12	55/58
Pyrimethanil	12.66	198.1	117.9	30	198.1	157.6	18	198.1	182.9	14	10/120
Pyriproxyfen	23.54	136.1	78.0	20	136.1	96.0	10	226.1	186.1	12	90/10
Quinoxifen	20.18	237.0	208.0	26	271.8	237.1	12	307.0	237.0	18	55/33
Spirodiclofen	25.09	156.9	73.0	20	156.9	86.7	32	312.2	259.0	8	60/105
Tebuconazole	20.85	125.0	89.0	16	125.0	99.0	16	250.0	125.0	20	50/110
Tebufenocide	22.58	145.1	117.0	10	160.1	145.1	12				8
Tebufenpyrad	22.58	276.1	171.0	10	318.1	131.1	14	318.1	145.1	14	43/31
Tebuthrin	12.79	177.0	127.0	14	177.0	137.0	16	197.0	141.1	10	34/40
Tetraconazole	15.18	100.9	51.0	10	159.0	123.4	16	336.0	204.0	28	8/100
Tetradifon	22.97	159.0	74.8	32	159.0	111.0	20	159.0	131.0	10	125/252
Tetrahydroph-thalimide (THPI)	9.96	151.0	77.1	30	151.0	79.9	6	151.0	122.1	8	140/80
Thiabendazole	16.36	174.0	103.0	18	174.0	130.1	10	201.0	174.0	14	110/700
Tolclofos-methyl	13.86	265.0	219.9	20	265.0	250.0	12	266.8	252.0	12	285/80

Tolyuanid	16.1	137.0	65.1	28	137.0	91.1	18	238.0	137.0	10	150/110
Triadimefon	15.17	208.0	111.0	20	208.0	126.7	12	208.0	180.8	8	65/120
Triadimenol	16.39	112.0	57.6	8	128.0	65.0	18	168.2	70.0	10	
Trioxystrobin	20.16	116.1	63.0	24	116.1	89.0	14	145.0	95.0	14	295/40
Triuralin	11.17	306.1	159.7	20	306.1	206.0	10	306.1	264.1	8	150/900
Triphenylphos- phate (TPP)**	21.01	215.0	168.1	16	326.1	168.6	28	326.1	325.3	10	6/62
Triticonazole	23.17	217.0	167.0	18	235.1	181.9	12	235.1	217.1	8	92/120
Vinclozolin	13.73	241.1	58.1	12	241.1	184.1	10	284.9	269.9	12	160