

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

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

~~Часть 5~~

М о с к в а, 1971 г.

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.

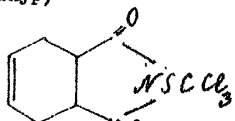
Данные методики апробированы и рекомендованы  
в качестве официальных группой экспертов при  
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с  
вредителями, болезнями растений и сорняками  
при МСХ СССР

М о с к в а  
1971 г.

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
КАПТАНА И ФТАЛАНА В ВИНЕ, ВИНОГРАДНОМ СО-  
КЕ, ЛИСТЯХ И ЯГОДАХ ВИНОГРАДА, В ПОЧВЕ  
И ВОДЕ<sup>1)</sup>

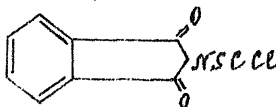
Характеристика препарата

Каптан (ванцид, меликур)



белое, кристаллическое вещество,  $t$  пл.  $172^{\circ}\text{C}$ , практически  
нерастворим в воде, плохо растворим в большинстве органи-  
ческих растворителей.

Фталан (фоппет, тиофал)



Белое кристаллическое вещество,  $t$  пл.  $177^{\circ}\text{C}$ , нераство-  
рим в воде, плохо растворим в обычных органических раствори-  
телях.

Принцип метода

Метод основан на извлечении каптана и фталана бензолом  
и определении либо качественно методом тонкослойной хрома-  
тографии, либо количественно по реакции с риварцином.

Реактивы и оборудование

Исходные растворы каптана и фталана в бензоле  
0,2 мг/мл.

Кремневая кислота для аминофоров.

1) Методика составлена Ф.П.Вайнтрауб, Л.П.Дрозь - ВНИИ  
биометода, Кишинев

Типо медицинский

Бензол х.ч.

Эфир серный

Кислота уксусная ледяная

Резорцин свежесублимированный

Реактив для проявления пластинок

Источник У.Ф. света

Фотоколориметр

Стеклопластиковые пластины

На одну пластинку 7,5 x 15,5 см расходуют I г кремневой кислоты для люминофоров, 0,1 г типа I и II, 3 мл воды. Встряхивают одну минуту. Наносят на пластинку, оставляют на 30 минут на воздухе и активируют 30 минут при температуре 75°C.

#### Методы извлечения и очистки

##### I. Вино и виноградный сок

100 мл вина или виноградного сока переносят в делительную воронку, однократно извлекают 20-30 мл бензола, встряхивая в течение 5 минут. Образующаяся при этом стойкая эмульсия удаляется при центрифугировании (дважды 3 и 5 минут при 7000 оборотах). После центрифугирования бензол сливают, пробирку дважды ополаскивают и бензол отгоняют на кипящей водяной бане до 0,3-0,5 мл. Последние следы удаляют током воздуха.

Затем сухой остаток растворяют в серном эфире и количественно переносят в пробирку.

Для качественного определения не требуется никакой очистки.

## 2. Ягоды и листья винограда

Из 50 граммов ягод или 20 граммов листьев препараты извлекаются бензолом при встряхивании на шутель-аппарате в течение 30 минут. Экстракты упаривают до небольшого объема и переносят количественно в патрон прибора для микросублимации в вакууме (рис. 1). Сублимацию проводят в течение 30 минут при 125-130°C (глицериновая баня) 2-3 мм Hg.

В этих условиях кантан полностью сублимируется, мешающие вещества возгоняются в очень незначительных количествах.

Для определения препарата на ягодах сублимированный кантан смывают серным эфиром (3-4 раза небольшим объемом), полученный раствор используют для качественного и количественного определения.

Для определения на листьях, кроме вакуумной сублимации необходима дополнительная очистка на колонке из окиси алюминия (7 г). Элюирование из колонки проводят 100 мл хлороформа.

## 3. Яблоки

Извлечение препаратов проводят также как из листьев и ягод. Используют целые плоды (аликвот соответствующий 20 г). Для качественного анализа достаточна очистка микросублимацией в вакууме. Для количественного определения необходима еще очистка встряхиванием смесью из активированного угля (КАД-молотый), целлюлита Б45 и сернокислого натрия (1:0,5:0,5).

## 4. Вода

Определение кантана в речной и колодезной воде проводят также, как в вине и виноградном соке. Для количественного определения в колодезной воде требуется очистка микросублимацией в вакууме.

## 5. Почва

Для качественной идентификации каптан на почве можно извлечь встряхиванием с бензолом в течение 30 минут. Для полного извлечения препаратов почву экстрагируют в аппарате Сокслета 8,0-8,5 часов.

### Качественное определение

Упаренные до небольшого объема экстракты наносят на пластинку. Рядом с исследуемой пробой с заданным количеством препаратов наносят "контрольный" образец и "свидетель", чистый препарат. Затем пластинку погружают в подвижный растворитель (бензол). Через 15-20 минут фронт растворителя достигает 10 см. Пластинку вынимают из хроматографического сосуда, оставляют на воздухе до удаления паров растворителя, проявляют аммиачным раствором азотнокислого серебра и облучают У.Ф. светом. При этом соединения проявляются в виде темнокоричневых пятен. *Rf* каптана 0,8-0,85, *Rf* фталана 0,55.

Обнаруживаемый минимум составляет 0,5 микрограмма.

Чувствительность качественного метода:

5 микрограммов - яблоки, почва и вода, 0,5 микрограммов вино и виноградный сок. ГХЦГ, ДДТ, тиодак, гептахлор и ГХБД не мешают определению.

### Количественное определение

#### Построение калибровочного графика

В пробирки, содержащие 5, 10, 20, 30 мкг каптана или фталана добавляют 0,5 г реворцина, и выдерживают при температуре 135-138°C 20 минут. По истечении этого срока пробирки вынимают и, пока реворцин находится в расплавленном состоянии, добавляют несколько мл ледяной уксусной кислоты. Затем пробирки охлаждают под краном до комнатной температуры и доводят объем до 25 мл уксусной кислотой. Колориметрируют

окрашенный раствор через 5-10 минут при синем светофильтре (428 мкм) против уксусной кислоты в кювете с толщиной слоя 5 см. Окраска стабильна в течение часа.

При проведении анализа резорциновым методом необходимо обратить внимание на следующее:

1. Для работы пригоден такой резорцин, который при реакции "холостой" пробы дает оптическую плотность не более 0,06 (толщина слоя 5 см). Перекристаллизация продажного резорцина из воды и бензола не всегда удовлетворяет этим условиям. Наиболее чистый реактив получают при сублимации.

2. При использовании для смывания каптана серного эфира, его необходимо удалять досуха перед добавлением резорцина. В противном случае образуются интенсивно окрашенные в малиновый цвет продукты, природа которых еще нами не выяснена. При наличии остатка бензола это явление не наблюдается.

Анализ каптана и фталана в вине, виноградном соке и др. проводят аналогично построению калибровочного графика.

Извлечение и очистка меняются в зависимости от изучаемой культуры.

Так как каптан и фталан при взаимодействии с резорцином дают одни и те же продукты реакции, их можно определить при совместном присутствии только после разделения.

Для этой цели была использована тонкослойная хроматография.

При проявлении пластинки азотнокислым серебром тщательно закрывают ту часть, на которой нанесены пробы. Таким образом в У.Ф. свете проявляется только "свидетель". На непроявленной части пластинки отмечают зону, соответствующую *А* свидетелю. Осторожно при помощи ланцета снимают в пробирку слой кремневой кислоты этой зоны, добавляют 10-25 мл бензола и кипятят с обратным холодильником 15-20 минут. После охлаждения бензольный слой декантируют и 2-3 раза ополаскивают пробирку. Полученный раствор используют для проведения реакции с резорцином.

Процесс хроматографирования с последующим элюированием может заменить отдельные способы очистки перед колориметрированием (вместо очистки пропусканием через колонку с окисью алюминия, встряхивания с целлитом 545).

Результаты проверки точности предлагаемого метода сведены в таблице I.

Таблица I

Задача мкг чистого квантан	Виноградный сок		Вино		Яблоки		Почва
	без	с прим.	без	с прим.	без	с прим.	с прим.
	ТСХ	ТСХ	ТСХ	ТСХ	ТСХ	ТСХ	ТСХ
	% извлечения						
5,0	100,0	100,0	100,0	-	100,0	100,0	100,0
10,0	95,0	95,0	90,0	85,0	85,0	90,0	90,0
20,0	95,0	90,0	92,5	82,5	80,0	90,0	92,0
30,0	98,0	86,0	88,8	-	88,0	86,0	85,0

ТСХ - тонкослойная хроматография



## СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Методические указания по разработке газо-хроматографических методов анализа остаточных количеств пестицидов составлено Пивоваровым Г.А.	I
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ 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., Бркова Э.Ф.,	36
Определение ДДТ, ГХЦГ, алдрина и гексахлорбензола в хлопковых вратах, обогащенных и необогащенных липидами авторы: Белова А.Б., Новикова Л.В.	38
Определение ДДТ, ГПХ и $\gamma$ -ГХЦГ в почве, сахарной свекле и картофеле методом тонкослойной хроматографии авторы: Косматый Е.С., Грицаенко Н.Н.,	47

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

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

Определение остатков ГХ в растениях методом тонко- 68  
слойной хроматографии  
авторы: Косматый Е.С., Половская Ф.И., Тверская Б.М.

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

Определение эфирсульфоната в винограде, сое, воде 71  
вишне методом ТСХ  
авторы: Гослубев Т.И., Владимирова Л.Г., Колобродова Ю.М.

#### Фосфорорганические соединения

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

Определение бутифоса в продуктах промышленной перера- 80  
ботки хлопка-сырца и семян хлопчатника методом тонко-  
слойной хроматографии  
авторы: Талипов Ш.Т., Джианбаева Р.Х., Халимова У.Х.,  
Шейкина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Психрографический метод определения метилнитрофоса 86  
в растительной пробе и почве  
авторы: Патрашук Ф.И., Сорокская Л.Б.

Булачно-хроматографический качественный и колориметрический 90  
количественный методы определения метилнитрофоса в расти-  
тельной пробе и почве  
автор: Патрашук Ф.И.

Определение трихлорметафоса-3 в молоке и молочных продуктах с помощью тонкослойной хроматографии авторы: Молочников В.В., Серебряникова В.А., Мочалов В.И.	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 :: 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: Степиковская 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

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

#### Производные карбаматов

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

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

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

#### Прочие соединения

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

**Количественное определение дикамбы (дианата, банвена-Д) в растениях и в почве методом хроматографии в тонком слое** 179  
авторы: Березовский М.Н., Самосват Л.С., Никитин В.В.

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

**Колориметрический метод определения которана (пахтарона) в хлопковом масле** 186  
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошьян Т.В.

Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П.	193
Определение мельпрекса в воздухе авторы: Сорокина Л.В., Клисенго М.А.	199
Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое автор: Дроздова О.А.	203
Определение феназона в свекле, почве и воде авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А.	207
Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника авторы: Талилов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф.	213