

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

М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ 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

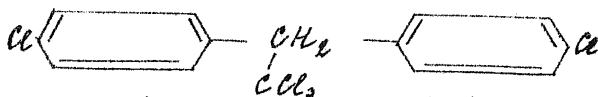
М о с к в а
1971 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДДТ, ГХЦГ, АЛДРИНА И ГЕКСА-
ХЛОРБЕНЗОЛА В ЛОПКОВЫХ ШРОТАХ, ОБОГАЩЕН-
НЫХ И НЕОБОГАЩЕННЫХ ЛЬЯИДАМИ

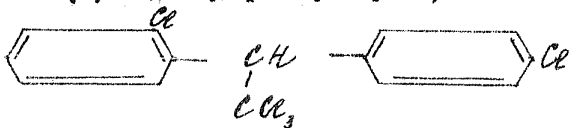
Характеристика препаратов

ДДТ

(4,4^I - дихлордифенилтрихлоретан)



(2,4 - дихлордифенилтрихлоретан)



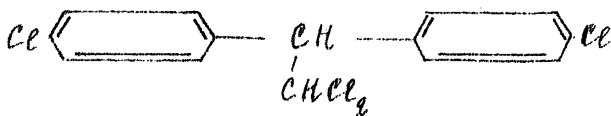
Мол.вес 354,51

Технический препарат ДДТ - кристаллическое вещество, маслянистое на ощупь, обладающее характерным запахом. Цвет от белого и серого до кремового. Технические препараты ДДТ, помимо 4,4^I - ДДТ (70-72%), содержат 2,4 - ДДТ (20-21%) и 4,4^I - ДДТ до 4,0%.

Химически чистый ДДТ - белое кристаллическое вещество. Температура плавления 108,5-109^oC. Летучесть - 27,10⁻⁷ мг/л при 20^oC и 760 мм рт.ст. Хорошо растворим в органических растворителях.

ДДД

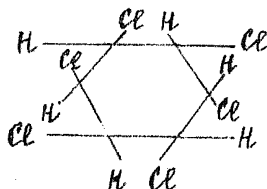
(4,4^I - дихлордифенилдихлороретан)



Мол.вес 320,06

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 109,4–110°C. Без запаха, хорошо растворим в органических растворителях. Менее токсичен, чем ДДТ.

ГХЦГ
(гексахлорциклогексан)



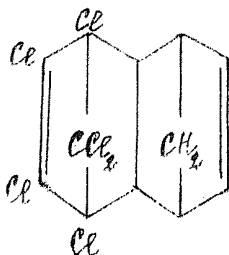
Мол.вес 290,96

Технический ГХЦГ – кристаллический, маслянистый на ощупь продукт, обладающий характерным запахом плесени. Хорошо растворим в органических растворителях.

Известно 8 изомеров гексахлорциклогексана (альфа, бета, гамма, дельта). Токсичным началом препарата является гамма-изомер, температура плавления 112°C, летучесть – $9,8 \cdot 10^{-5}$ мг/л при 20°C и 760 мм рт.ст.

Альдрин

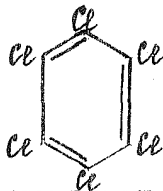
(1,2,3,4,10,10 – гептахлор – 1,4,4а,5,8,8а – гексаиндо 1,4 – андрокво – 5,8, – диметанонафталин)



Мол.вес 364,94

Белое кристаллическое вещество, почти без запаха. Температура плавления 104–104,5°C. Хорошо растворим в органических растворителях. Технический препарат – воскообразное вещество.

Гексахлорбензол



Белое кристаллическое вещество, температура плавления 226°C давление пара при 20°C $1,089 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Практически нерастворим в воде, хорошо растворим в бензоле, хлорбензоле, спирте и других органических растворителях.

Принцип метода¹⁾

Метод основан на извлечении ядохимикатов из исследуемой пробы с помощью n-гексана, очистке экстракта на колонке с окисью алюминия и последующем хроматографировании в тонком слое окиси алюминия.

Подвижным растворителем служит n-гексан. Пятна определяемых препаратов обнаруживают после опрыскивания пластинок раствором аммиака серебра в ацетоне с добавлением пергидроля и последующим облучением ультрафиолетовым светом. Количественное определение производят путем визуального сравнения полученных пятен с пятнами из стандартных растворов, вносимых в экстракт из минимальной навески исследуемого пробы, в которой ядохимикаты не обнаруживаются.

Модельный экстракт и исследуемые пробы подвергаются очистке на колонке в идентичных условиях. Это позволяет

¹⁾ Разработан канд.тех.наук Беловой А.Б., ст.научным сотрудником Новиковой Л.Б. ВНИИЖир., Ленинград

приближать *af* чистых ядохимикатов в модельном экстракте и ядохимикатов, являемых из исследуемого шрота, а также избежать ошибки определения, связанной с частичной потерей ядохимикатов при очистке.

Реактивы и растворы

Н-гексан или петролейный эфир с температурой кипения 40-70°C.

Диэтиловый эфир

Ацетон х.ч.

Смесь диэтилового эфира с гексаном - 15:85

Натрий серноокислый безводный х.ч.

Насыщенный раствор безводного серноокислого натрия в серной кислоте уд.вес 1,84 (100 г безводного серноокислого натрия растворяют в одном литре серной кислоты).

Оксид алюминия для хроматографии 2 степени активности, просеянная последовательно через сита в 100 меш (размер отверстий 0,147 мм) и 150 меш (размер отверстий 0,104 мм). Для работы используют фракцию, остающуюся на сите в 150 меш.

Кальций серноокислый ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) чда. Просушивают в сушильном шкафу при температуре 180°C в течение 48 часов.

Хранят в банке с притертой пробкой.

Спирт этиловый

Стеклоочистительная вата, очищенная концентрированной серной кислотой и промытая дистиллированной водой, высушенная.

Проявляющий реактив. Готовят в день употребления. На пластинку размером 9x12 см расходуются 8-10 мл раствора.

0,1 г свежеперекристаллизованного азотнокислого серебра растворяют в 2 мл аммиака уд.вес 0,9 и доводят объем до 50 мл ацетоном. Затем добавляют 0,1 мл 30% пергидроля.

Для заполнения колонок. Окись алюминия для хроматографии II степени активности, просеянная через сита в 100-150 меш., пропитанная концентрированной серной кислотой в количестве 1 объем серной кислоты на 2 весовых части окиси алюминия.

В ступке окись алюминия заливает кислотой и тщательно перемешивают. Полученную массу в виде комочков вносят в колонку через воронку, заливает гексаном, почти не утрамбовывая.

Стандартный раствор пестицидов 1000 мкг/мл (10 мг ДДТ, и такое же количество алдрина, ГХЦГ и гексахлорбензола (все вместе) растворяют в 10 мл гексана. Хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке. Перед употреблением делают необходимое разведение до содержания 5 мкг в 10 мл.

Приборы и посуда

Пластинки для хроматографии. Стеклопластиковую пластинку размером 9x12 или 10x20 см тщательно промывают содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и высушивают, протирают этиловым спиртом и покрывают сорбционной массой. Сорбционная масса из окиси алюминия готовится следующим образом: 50 г окиси алюминия, просеянной через сита 100-150 меш., смешивают в фарфоровой ступке с 5 г сернокислого кальция, переносят в колбу, прибавляют 75 мл дистиллированной воды и встряхивают до образования однородной массы. 10 г сорбционной массы наливают на пластинку и, покачивая, равномерно распределяют по всей поверхности. Сушат пластинки при комнатной температуре 24 часа, затем при 110°C 25 минут, либо сушат на воздухе 20 минут и при 110°C - 45 минут. Хранят пластинки в эксикаторе, а перед употреблением обязательно активируют в течение 5 минут при 110°C.

Делительные воронки на 100, 250, 500 мл

Колбы с притертыми пробками на 100 и 250 мл

Прибор для отгонки растворителей

Колбы круглодонные на 50, 100 мл

Шкафы сушильные

Термометры контактные

Реле

Микрошприцы на 10 мл (0,01 мл) для нанесения стандартных растворов.

Стеклообразующие капилляры для нанесения проб или микрошпательки на 0,1 мл.

Термостат

Пульверизаторы стеклянные для опрыскивания пластинок

Камера для хроматографирования — стеклянный сосуд с притертой крышкой. Можно использовать аксигатор.

Камера для опрыскивания

Бани водяные

Прибор для встряхивания

Ртутно-кварцевая лампа ПРК-4

Пробирки с пришлифованными пробками емкостью 1 мл с отводами на 0,1 мл.

Стеклообразующие хроматографические колонки: диаметр 15 мм, длина 150 мм.

Приготовление колонки

Колонку сначала заполняют на 1 см стеклянной ватой, имеющей волокна 1-2 см. После внесения слоя через него пропускают небольшое количество смеси этилового эфира с гексаном. Затем колонку заполняют на 2,5 см окисью алюминия и также промывают смесью диэтилового эфира с гексаном. После этого колонку заполняют еще на 2,5 см окисью алюминия, пропитанной серной кислотой.

Описание определения

Экстракция препарата из пробы и очистка экстрактов

Навеску шрота (обогащенного 10 г, необогащенного 20 г) или лузги (20 г) делят на две равные части, помещают в колбы на 100-250 мл с притертыми пробками. Заливают пробы гексаном в количестве 8 объема гексана на одну весовую часть анализируемой пробы и встряхивают на аппарате для встряхивания 30 минут. Экстракт фильтруют через воронку Бюхнера, не перенося пробу на воронку. В ту же колбу заливают повторно такое же количество гексана, встряхивают еще 30 минут, фильтруют, количественно перенося пробу на воронку Бюхнера с помощью 30 мл гексана (3 раза по 10 мл). Полученный экстракт упаривают до объема около 30 мл и пропускают через колонку со скоростью 2 мл/мин. Промывают колбу и колонку 50 мл смеси диэтилового эфира с гексаном. Эту операцию необходимо проводить непрерывно, не оставляя на другой день. Очищенный экстракт полученный с 2-х параллельных колонок объединяют и упаривают до 1 мл на установке для отгонки растворителей. Затем количественно переносят в пробирку емкостью около 1 мл и осторожно выпаривают при температуре 50°C до конечного объема приблизительно 0,2-0,3 мл. Пробирку помещают на 15-20 минут в морозильную камеру холодильника, декантируют дважды небольшим количеством охлажденного гексана и затем упаривают гексан почти досуха (конечный объем 2-3 капли).

Параллельно с исследуемой пробой готовят 2 модельных экстракта каждый из которых получен из 1 г того же шрота (лузги 2 г).

Примечание: при анализе гранулированного шрота его необходимо размельчить.

Перед очисткой на колонке в модельные экстракты вносят определяемые ядохимикаты в количестве 10 мкг и 5 мкг (по 10 мкг модельных растворов). Дальнейший ход анализа аналогичен описанному для исследуемой пробы.

Хроматографирование

Упаренные экстракты (исследуемые и модельные) с помощью капилляра количественно наносят на пластинку на расстоянии 2 см от края, трижды обмывая пробирку 2-3 каплями гексана. Нанесение производят в одну точку так, чтобы диаметр пятна не превышал 0,5 см.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в термостатированную при 22⁰С камеру для хроматографирования, на дно которой налит n-гексан, за 30 минут до начала хроматографирования. Край пластинки с нанесенными растворами может быть погружен в подвижный растворитель не более, чем на 0,5 см.

После того, как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают из камеры и помещают в сушильный шкаф на 5 минут при температуре 30⁰С. Далее пластинку опрыскивают проявляющимся раствором, и облучают у.ф. светом в течение 10-15 минут. Пластинки следует располагать на расстоянии 20 см от источника света. При наличии хлороорганических пестицидов на пластинке появляются пятна серо-черного цвета.

Обработка данных анализа

При обнаружении пятен ядохимикатов в исследуемой пробе испытуемый шрот (лузга) бракуется для использования в рационах лактирующих животных и яйценоских птиц¹⁾.

Для определения возможности использования шрота (лузги) в рационах откормочных животных пятна, полученные при анализе исследуемого образца сравнивают с пятнами стандартных растворов. При этом учитывают что на моделях ядохимикаты располагаются в следующем порядке от линии старта:

-ГХЦГ, 4,4^I ДДТ (основное пятно), 2,4 ДДТ, алдрин и гексахлорбензол.

Шрот (лузга) считается пригодным для использования в рационах откормочных животных и птиц в том случае, если:

- 1) Временные предельно допустимые остаточные количества пестицидов в кормах для сельскохозяйственных животных от 5 ноября 1967 г.

а) пятно, соответствующее гексахлорану будет менее интенсивным, чем модельное пятно, содержащее 10 мкг указанного препарата в пробе;

б) пятно, соответствующее ДДТ будет слабее, чем модель, содержащая 5 мкг;

в) пятно, соответствующее на модели алдрину будет отсутствовать в исследуемой пробе.

Примечание: гексахлорбензол (самое верхнее пятно на хроматограмме) в кормах не нормируется

Чувствительность определения

Лузга -- 0,05 мг/кг

Щрот необогащенный липидами -- 0,05 мг/кг

Щрот, обогащенный липидами -- 0,1 мг/кг

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 γ -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 ПХ 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, соке, воде 71
вишне методом ТСХ
авторы: Гослубев Т.И., Владимировна Л.Г., Колобродова Ю.М.

Фосфорорганические соединения

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