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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть УП

Москва - 1976 г.

gost.e-ecolog.ru

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В РЫБЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

Принцип метода*

Метод основан на минерализации проб продуктов, экстракции ртути раствором дитизона, реэкстракции бромидом калия, последующем хроматографическом определении ртути в виде дитизоната в тонком слое сорбента. Чувствительность метода - 0,5 мкг ртути в исследуемой навеске продукта. Воспроизводимость метода 70-75%. Минимально детектируемое количество ртути на пластинке составляет 0,I мкг.

Реактивы и растворы

Аммиак концентрированный ч.д.а. и 5%-ный водн. раствор

Ацетон, ч.д.а.

Бидистиллат. Получают повторной перегонкой дистиллированной воды в стеклянном приборе. Применяется для приготовления всех реактивов.

Буферный раствор. I50 г натрия фосфорнокислого двузамещенного (х.ч.) и 88 г углекислого калия (х.ч.) растворяют в бидистиллате в мерной колбе на I л.

н-Гексан, х.ч.

Гидроксиламин солянокислый, х.ч., 20%-ный водный раствор.

Дитизон, основной раствор. В делительной воронке растворяют в хлороформе 50 мг дитизона, прибавляют 200 мл дистиллированной воды и 5-I0 мл концентрированного раствора аммиака. Смесь энергично встряхивают 2 минуты. После разделения слоев хлороформный слой отбрасывают, водный раствор дитизона промывают 20 мл хлороформа.

---

* Метод разработан А.М. Шмигидиной, М.А. Клисенко, Э.П. Чурпий. ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, г. Киев.

Утверждено 22 сентября 1975 г., № 1350-75.

Трубку делительной воронки высушивают фильтровальной бумагой, прибавляют в воронку 200 мл хлороформа и разбавленную (I:I) серную кислоту до отчетливо кислой реакции. Смесь встряхивают до тех пор, пока дитизон не перейдет в хлороформ (слой хлороформа при этом окрашивается в темно-зеленый цвет, водная фаза обесцвечивается). Хлороформный слой отделяют в другую воронку и промывают водой трижды по 50 мл. Трубку воронки высушивают фильтровальной бумагой, полученный раствор дитизона в хлороформе сливают в темную склянку. Хранят его в темноте на холоду. Раствор устойчив в течение I месяца.

Рабочий раствор А. К одному объему основного раствора дитизона прибавляют 4 объема хлороформа. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

Рабочий раствор Б. К одному объему основного раствора дитизона прибавляют 49 объемов хлороформа. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

Калия бромид, х.ч., 40%-ный водный раствор.

Калия перманганат, х.ч., растирают в ступке.

Калия роданид., 0,I н. раствор. 9,72 г роданида калия, ч.д.а., растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до I л.

Кислота азотная концентрированная, х.ч.

Кислота серная концентрированная, х.ч., разбавленная (I:3) и 0,25 н. водный раствор.

Комплексон Ш (трилон Б), 0,I н. раствор. Растворяют 37,2 г комплексона Ш, ч.д.а., в воде и доводят водой до I л.

Натрий азотнокислый, х.ч.

Стандартные растворы нитрата ртути, дитизоната ртути.

Нитрат ртути. Растворяют 0,1668 г ртути $Hg(NO_3)_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (нитрата) в воде с добавлением 0,I мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой до I00 мл. Раствор содержит I мг ртути/мл.

Дитизонат ртути. В делительную воронку емкостью 50 мл помещают I0 мл рабочего раствора А дитизона, вносят 0,05 мл

стандартного раствора нитрата ртути и тщательно встряхивают содержимое воронки. После этого прибавляют 25 мл 5%-ного раствора аммиака и энергично встряхивают до получения прозрачного оранжево-красного нижнего слоя. Трубку делительной воронки высушивают фильтровальной бумагой. Хлороформный раствор дитизоната ртути (нижний слой) фильтрованием через небольшой слой обезжиренной ваты в трубке воронки переносят в темную склянку. I мл раствора содержит 5 мкг ртути. Хранят его в темноте на холоду. Раствор устойчив 5 дней.

Фильтры бумажные (красная лента).

Хлороформ перегнанный.

Приготовление хроматографических пластин с закрепленным слоем сорбента

3 г просеянной окиси алюминия для хроматографии тщательно растирают в ступке с 0,3 г сернокислого кальция, предварительно высушенного при температуре 180°С в течение 6 часов и просеянного, суспендируют в 5 мл воды и равномерным слоем наносят на стеклянную пластину размером 9X12 см. Сушат пластины при комнатной температуре в течение 17-18 часов, хранят в эксикаторе над слоем осушителя.

Приборы и посуда

Весы аналитические
Воронки делительные емкостью 50, 500-1000 мл.
Камера хроматографическая.
Капиллярные пипетки.
Колбы конические емкостью 250 мл.
Колбы мерные емкостью 100,1000 мл.
Микропипетки.
Стеклянные пластины 9X12 см.
Ступка с пестиком.
Цилиндры мерные.
Чашки фарфоровые емкостью 50-100 мл.

Выделение ртути из проб

Рыба. Навеска продукта 25 г. Пробу измельчают, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, куда добавляют 20 мл

воды, I г азотнокислого натрия и постепенно (избегать сильного разогрева пробы) 25 мл концентрированной серной кислоты. Обработанную таким образом пробу выдерживают на кипящей водяной бане 7-10 минут, прибавляют к ней 50 мл бидистиллированной воды, охлаждают, фильтруют через складчатый фильтр (красная лента) в коническую колбу емкостью 250 мл. Колбу и фильтр промывают трижды разбавленной серной кислотой (1:3) порциями по 15 мл, в конце фильтрования промывают только фильтр (5 мл×3). К фильтрату в колбе постепенно, при перемешивании, в течение 30-40 минут, прибавляют 5 г растертого в ступке перманганата калия. После добавления последней порции перманганата пробу тщательно перемешивают и выдерживают 15 минут при комнатной температуре. Для обесцвечивания раствора прибавляют при перемешивании 12-15 мл 20%-ного раствора солянокислого гидроксиламина (полученный в результате раствор не должен содержать двуокиси марганца). Объем пробы доводят до 300 мл водой, переносят в делительную воронку, куда добавляют по 20 мл растворов комплексона Ш и роданида калия и осторожно экстрагируют дитизоном (рабочий раствор Б) порциями по 10 мл 4-5 раз. После отстаивания эмульсии дитизоновый экстракт переносят в другую делительную воронку. К объединенным в делительной воронке дитизоновым экстрактам прибавляют 50 мл 0,25 н. серной кислоты и 10 мл 40%-ного раствора бромида калия. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 1 минуты. После четкого разделения слоев органическую фазу отбрасывают, водную промывают 10 мл хлороформа, последний удаляют. Затем водную фазу обрабатывают буферным раствором (11-12 мл) до pH 5,5-6,0 (проверяют по универсальной индикаторной бумаге), прибавляют по 10 мл растворов комплексона Ш и роданида калия и извлекают ртуть дитизоном (рабочий раствор Б) дважды, порциями по 5 мл. Каждый раз пробу энергично встряхивают в течение 1 минуты. Дитизоновые экстракты переносят в делительную воронку, содержащую 40 мл 5%-ного раствора аммиака, по 10 мл растворов комплексона Ш и роданида калия и энергично встряхивают для удаления избытка дитизона (нижний слой приобретает желтоватую окраску). Трубку делитель-

ной воронки высушивают фильтровальной бумагой, органическую фазу переносят в фарфоровую чашку, растворитель испаряют на воздухе, остаток хроматографируют.

Молоко, простокваша. Навеска продукта 50 г. Образец помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют I г азотнокислого натрия и постепенно 25 мл концентрированной серной кислоты. Обработанную таким образом пробу оставляют на ночь. Затем осторожно, при перемешивании, прибавляют 50 мл воды (при разогреве пробу охлаждают) и фильтруют через складчатый фильтр (красная лента) в коническую колбу емкостью 250 мл. Дальнейший ход анализа аналогичен анализу проб рыбы.

Масло, сметана. Навеска продукта 25 г. Образец помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Масло расплавляют на водяной бане. К пробе прибавляют I г азотнокислого натрия и постепенно, избегая сильного разогрева, 25 мл концентрированной серной кислоты. Выдерживают пробу в течение I5 минут при комнатной температуре, прибавляют при перемешивании I5-20 мл воды и оставляют на ночь. Затем прибавляют еще 60 мл воды, охлаждают на ледяной бане, фильтруют. Дальнейший ход анализа аналогичен анализу проб рыбы, только после фильтрования пробы к ней постепенно приливают 4 г перманганата калия, затем - I0-I2 мл 20%-ного раствора солянокислого гидроксиламина.

В каждом случае параллельно с анализируемой пробой проводят анализ аналогичной навески "чистого" продукта - "холостая" проба.

Хроматографирование

Остаток в чашке после испарения растворителя наносят количественно на пластинку при помощи хлороформа. Все операции выполняют при затемненном (используют черную бумагу). Справа от зоны пробы наносят стандартный раствор дитизоната ртути, содержащий предполагаемое в пробе количество ртути, слева - "холостую" пробу. Пластинку помещают в затемненную камеру с системой растворителей гексан-ацетон (4:1). После подъема фронта растворителя на высоту 10 см хроматографирование прекращают. О наличии ртути в пробе свидетель-

ствует появление на хроматограмме оранжево-красного пятна дитизоната ртути, R_f 0,42-0,45.

Количество ртути определяют сравнением интенсивности окраски и площади пятен пробы и стандартных растворов.

Вычисление результатов анализа

Количество ртути в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot 1,4}{B}$$, где

X - количество ртути в пробе, мг/кг;

A - количество ртути в анализируемой навеске продукта, мкг;

B - навеска продукта, взятая для анализа, г;

1,4 - коэффициент, учитывающий воспроизводимость метода.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Метод определения ДДТ, его метаболитов и ГХЦГ в табочных изделиях способом хроматографии в тонком слое I
авторы: Л.Ф. Васьковская, Л.Е. Бурштейн

Определение остатков кельтана в молоке 7
авторы: В.В.Молочников, В.И.Мочалов.

Определение хлорорганических пестицидов в мясе, мясопродуктах и животных жирах хроматографией в тонком слое II
авторы: И.А.Шумкова,И.Н.Карпова,С.А.Ликунова,Л.Д.Рузанкова.

Определение остатков хлорорганических пестицидов в сырье для производства сухих детских молочных смесей I8
авторы: В.В.Молочников,В.И.Мочалов,Л.Н.Чудакова.

Определение остаточных количеств ЭФ-2 в зерне методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов- авторы:К.Ф.Новикова, Л.И.Лещинская. 24

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Определение антио и фосфамида в меде 29
автор: Р.Д.Петухов.

Газо-хроматографический метод определения валексона в молоке, органах и тканях животных 33
авторы: В.В.Лещев, Б.А.Королев.

Методика определения варбекса в молоке и тканях животных с помощью газ -жидкостной хроматографии 38
авторы: А.А.Непоклонов, К.Ф.Заболотный,.

Определение остаточных количеств ДДВФ в молоке и воде 42
методом газо-жидкостной хроматографии с термоионным детектором
авторы: Ф.Р.Мельцер, К.Ф.Новикова.

Методика определения дифоса(абата) в мясе, молоке и в воде 46
хроматографией в тонком слое
авторы: Н.П.Бирюкова, Ю.Ф.Моряков,А.А.Непоклонов.

Газо-хроматографический метод определения метафоса в капусте и карбофоса в зерне. 51
авторы: Д.Б.Гиренко, М.А.Клисенко

Методика определения метилнитрофоса в мясе,молоке и яйцах с помощью газо-жидкостной хроматографии 55
Автор: Т.Г.Аббасов

Газо-хроматографический метод определения рогора и антио в яблоках, сливе, смородине 59
авторы: Д.Б.Гиренко, М.А.Клисенко

РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Газохроматографический метод определения метил- и этилмеркурхлорида в пищевых продуктах,кулинарно обработанных суточных пищевых рационах,кормах и почве 62
автор: В.В.Ермаков

Хроматографический метод определения ртутьорганических пестицидов в кормах,овощах,продуктах животноводства и патматериале 68
автор: В.В.Ермаков

Хроматографический метод определения ртути в рыбе и молочных продуктах 75
авторы: А.М.Шмигидина, М.А.Клисенко, Э.П.Чурпий.

ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ гатнона в воде и некоторых продуктах растительного происхождения 81
авторы: В.Е.Кириченко,К.И.Пяткевич,И.Я.Постовский

Хроматографические методы определения остаточных количеств 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты(2,4-Д) в воде, растительном материале и продуктах питания 86
авторы: В.Д.Чмиль, Р.Д.Васянина, М.А.Клисенко

Определение сероуглерода в винограде 99
авторы: С.Л.Акоренко, М.Ш.Векштейн.

Определение остаточных количеств севина в молоке и молочных продуктах методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов 104
авторы: И.И.Маневич, В.В.Молочников, Н.И.Жаворонков

Колориметрический метод определения севина и 1-нафтола в тканях животного происхождения и моче 110
авторы: Н.И.Жаворонков, О.А.Малинин

Определение гербицидов эптама и тиллама в воде,почве,свекле и ее ботве методом газо-жидкостной хроматографии 116
авторы: А.М.Ботвиньева, А.Л.Перцовский

Печатный цех МСХ СССР тираж 2000 экз.заказ № 1134
Л- 87948 от 5.У-76 г.

gost.e-ecolog.ru