МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

# ДЛЯ ОРГАНОВ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ ПО САНИТАРНОЙ ОХРАНЕ ВОДОЕМОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПЕСТИЦИДАМИ В СВЯЗИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИХ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Москва, 1971 г.

gost.e-ecolog.ru

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного
санитарного врача СССР
Д. ЛОРАНСКИЙ
17 апреля 1970 г.
№ 846-70

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

# ДЛЯ ОРГАНОВ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ ПО САНИТАРНОЙ ОХРАНЕ ВОДОЕМОВ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПЕСТИЦИДАМИ В СВЯЗИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИХ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ*

Широкое использование пестицидов в сельском хозяйстве, лесном и рыбном хозяйствах для защиты животных и растений от болезней, вредителей и сорняков, а также в борьбе с переносчиками заразных болезней, может привести к загрязнению внешней среды (почвы, воды; воздуха и пр.). Такие широко применяемые вещества, как: ДДТ, гексахлоран, полихлорпинен, гептахлор при систематическом их применении могут накапливаться в почве, воде, донных отложениях и, благодаря высокой устойчивости, сохраняться годами в этих объектах. Поэтому возникает необходимость усиления санитарной охраны подземных вод и поверхностных источников от загрязнения пестицидами, т. к. реки, водохранилища, озера используются населением в качестве источников водоснабжения (централизованного или децентрализованного), мест купания и отдыха, водопоя скота и пр. В Южных районах Советского Союза речная вода широко используется для лива сельскохозяйственных культур, что может привести к их загрязнению пестицидами при наличии последних в воде оросительно-обводнительных систем.

Временные методические указания предназначены для органов санитарно-эпидемиологической службы Министерст-

---

* Настоящие указания подготовлены Всесоюзным научно-исследовательским институтом гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс (канд. мед. наук К. К. Врочинский), Киевским научно-исследовательским институтом общей и коммунальной гигиены (канд. мед. наук С. Я. Найштейн), Узбекским научно-исследовательским институтом санитарии и профзаболеваний (канд. мед. наук Р. А. Якубова) и при участии Института общей и коммунальной гигиены им. А. Н. Сысина АМН СССР.

ва здравоохранения СССР в качестве руководства при осуществлении контроля и проведении мероприятий по санитарной охране водоемов от загрязнения пестицидами, в связи с применением их в сельском хозяйстве.

## I. Пути поступления пестицидов в водоемы

В водоемы пестициды могут попадать следующими основными путями:

1. С дождевыми и талыми водами (поверхностный сток), смывающими пестициды с растений и почвы.
2. При авиа- и наземной обработке сельскохозяйственных угодий и лесов.
3. При непосредственной обработке водоемов пестицидами.
4. С дренажно-коллекторными водами, образующимися в сельскохозяйственном производстве при выращивании хлопка и риса.
5. Со сточными водами, образующимися в сельском хозяйстве в результате применения пестицидов, и стоками предприятий, производящих их.

## I. Загрязнение водоемов пестицидами, поступающими с поверхностным стоком

Систематическое применение в больших объемах пестицидов на обширных территориях, значительная часть которых является водосборной площадью водоемов, приводит к тому, что сток талых и дождевых вод становится источником загрязнения открытых водоемов.

При обработке сельскохозяйственных культур значительная часть пестицидов не попадает на растения, а осаждается на почве. Оставшиеся на растениях пестициды в дальнейшем смываются атмосферными осадками и также попадают на почву. В Украинской ССР в стоках талых вод с полей сахарной свеклы обнаруживались ДДТ и ГХЦГ до 0,01 мг/л каждого пестицида. Такие крупные водоемы, как Днепр, Днестр, Прут на отдельных участках загрязняются хлорорганическими пестицидами в результате смыва их дождевыми и талыми водами. Количество ДДТ в воде этих водоемов колебалось от следов до нескольких сотых мг в 1 л воды. В Каховском водохранилище в ряде случаев обнаруживалось ДДТ до 0,04 мг/л, а в Краснознаменском оросительном канале — 0,02—0,07 мг/л. В отдельных водоемах (р. Сула, Крынка, Тисса) содержание хлорорганических пестицидов нередко превышало ПДК для воды водоемов.

## 2. Загрязнение водоемов при обработке сельскохозяйственных земель

Применение пестицидов в сельском хозяйстве может привести к загрязнению водоемов в период обработки сельскохозяйственных угодий в результате осаждения препарата на их поверхности.

Степень опасности сноса пестицидов зависит от способа применения и формы препарата. При применении наземной обработки опасность загрязнения водоемов меньшая, в то время как при авиаобработках препарат может сноситься потоками воздуха на сотни метров и осаждаться на необработанной территории и поверхности водоемов.

## 3. Загрязнение водоемов при внесении в них пестицидов

Пестициды вносятся в водоемы в целях борьбы с личинками кровососущих насекомых (ларвициды), с «цветением» водоемов (альгициды), для уничтожения несортовой рыбы (ихтиоциды), при санитарной подготовке ложа будущих водохранилищ (арборициды).

Применение таких ларвицидов, как ДДТ и гексахлоран на реках, прудах, болотах и мелководьях приводит к длительному загрязнению воды и ила пестицидами. По материалам Украинской ССР повторные обработки водоемов приводят к увеличению содержания пестицидов к концу летнего периода. Так, гексахлоран обнаруживался в воде прудов пригородов Киева в количестве 0,12—0,9 мг/л, балок Запорожской области — 0,15—0,8 мг/л. В иле ДДТ обнаружен через 10 месяцев после последней обработки.

Изучение возможности использования алдрина в качестве ларвицида в условиях Средней Азии показало, что пестицид накапливается в почве болот (0,05—0,2 мг/кг), в водных растениях — рогозе и других (0,07—0,2 мг/кг).

К альгицидам относятся производные 2,4 — дихлорфеноксиуксусной и 2, 4, 5 — трихлорфеноксиуксусной кислот, производные мочевины, монурон диурон; симматразинов — атразин, симазин и др. При их применении возникает опасность поступления остаточных количеств указанных соединений с питьевой водой в организм человека и животных.

## 4. Сточные воды, образующиеся при применении пестицидов в сельском хозяйстве и в промышленности, как источник загрязнения водоемов

Технология применения пестицидов в сельском хозяйстве обусловливает обязательное использование воды для следующих операций:

а) приготовление рабочих растворов препаратов;

б) мытье аппаратуры, тары, спецодежды, транспорта и пр.;

в) уборка территории и помещений складов, полевых аэродромов, площадок для заправки рабочими растворами.

Поэтому работники сельского хозяйства стремятся размещать пункты по приготовлению рабочих растворов, площадки для мытья тары, оборудования, транспорта и другие объекты вблизи источников воды. Это создает реальную опасность их загрязнения пестицидами. Кроме того, сточные воды от мытья тары, оборудования, транспорта могут содержать пестициды, которые при выпуске сточных вод в водо мы будут их загрязнять. Просачиваясь через водопроница мые породы, стоки могут проникать в подпочвенные воды. Мытье тары, оборудования, транспорта непосредственно в водоеме приводит к интенсивному его загрязнению пестицидами.

В среднеазиатских республиках Советского Союза дополнительным фактором загрязнения водоисточников является сброс в них воды из ям для отмочки кенафа и джута. Мочильные ямы джуто-кенафных заводов, водное зеркало которых составляет до 10 га на каждом заводе, являются местом выплода гнуса. В связи с этим, для уничтожения личинок кровососущих насекомых, они многократно обрабатываются ДДТ и ГХЦГ с мая по октябрь месяцы.

Со сточными водами предприятий, производящих пестициды, в водоемы могут поступать не только ядохимикаты, но и промежуточные и побочные продукты их синтеза.

Так, при производстве ДДТ образуются кислые, высокоминерализованные стоки, содержащие хлорбензол, хлораль, парахлорбензосульфокислоту, ДДТ. При производстве эфирсульфоната в сточные воды поступает большое количество фенолов, солей, различных хлорсодержащих соединений эфирсульфонат. Сточные воды синтеза гексахлорциклогекса на содержат продукты хлорирования; различные изомеры пестицида, обладают бактерицидными свойствами, кислой реакцией.

Всем сточным водам предприятий, производящих хлорсодержащие ядохимикаты, присущ специфический неприятный запах.

При получении динитроортокрезола в сточные воды поступают соляная и азотная кислоты, продукты нитрования и окисления, крезолдинок, стоки имеют яркожелтую окраску.

В результате синтеза фосфорорганических ядохимикатов также образуются воды сложного состава. Например, в про-

цессе получения тиофоса в сточные воды поступают диэтилхлортиосульфат, этилдихлортиосульфат, хлористый магний, спирт, паранитрофенол. Воды резко окрашены.

При получении меркаптофоса, кроме конечного продукта, в водах присутствуют алкилтиофосфорные кислоты, этиловый спирт, оксидиэтилсульфид и др.

Попадая в открытые водоемы, при недостаточной очистке или малом разбавлении, эти сточные воды оказывают нежелательное влияние на них.

## II. Профилактические мероприятия, направленные на предупреждение загрязнения водоемов пестицидами

### Контроль за содержанием пестицидов в воде

С целью выявления возможного неблагоприятного влияния пестицидов, попадающих в водоемы, устанавливается наблюдение за санитарным состоянием водоемов, их режимом. Для контроля выбираются створы на участках водоемов, используемых для хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых нужд населения. Пробы для исследования воды отбираются ежеквартально, а при необходимости чаще. В период применения пестицидов в сельском хозяйстве устанавливается наблюдение за качеством воды и санитарным режимом водоемов, находящихся в непосредственной близости от обрабатываемых полей. В этом случае пробы воды отбирают накануне первой обработки, после нее и после окончания работ с пестицидами. Систематически проводится контроль за содержанием пестицидов в дренажно-коллекторных водах (частота отбора проб устанавливается в зависимости от местных условий).

Одновременно с забором воды отбираются и исследуются пробы ила.

Правила отбора проб воды и ила изложены в приложении № 2. В пробах воды из открытого водоема определяются показатели, характеризующие санитарное состояние водоема и регламентируемые «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» (№ 372-61), а также наличие пестицидов в воде и иле. Полученные показатели сравниваются с установленными ПДК.

В пробах воды из артезианских скважин, колодцев, каптажей и т. д., ближайших к участкам, обрабатываемым пестицидами, а также на более отдаленных участках, где по местным условиям можно ожидать ухудшения качества воды, проводится анализ питьевой воды по общим показателям и делаются специфические определения на наличие пестицидов, используемых в процессе обработки.

## Мероприятия по санитарной охране водоемов от загрязнения пестицидами

При осуществлении санитарного надзора за применением ядохимикатов в сельском хозяйстве, в целях предупреждения загрязнения ими водоемов, необходимо добиваться полного исключения или ограничения применения стойких веществ, главным образом, из группы хлорорганических. Чередование или применение комбинированных препаратов уменьшает расход веществ. Это позволит исключить или свести к минимуму опасность поступления стойких пестицидов в водоемы.

Для предупреждения попадания стока ливневых и талы вод с сельскохозяйственных полей в водоемы, на участках используемых населением для хозяйственно-питьевых нужд, рекомендуется их одерновывать и обсаживать кустарником, а также оборудовать водоотводящие каналы для поверхностного стока.

Дренажно-коллекторные воды при наличии в них пестицидов в концентрациях выше предельно допустимых запрещается использовать повторно для орошения. Условия сброса дренажно-коллекторных вод в открытые водоемы должны согласовываться с органами санитарно-эпидемиологической службы с учетом «Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» № 372-61.

При выборе формы препарата с позиций санитарной охраны водоемов предпочтение должно отдаваться гранулированным формам, т. к. в этом случае значительно снижается опасность сноса препарата в водоем, обеспечивается постепенное поступление пестицида во внешнюю среду при разрушении гранул. Наименее благоприятными в этом отношении являются дусты, при использовании которых отмечается максимальный снос их в водоемы и интенсивное одномоментное попадание пестицидов во внешнюю среду.

Обработка пестицидами сельскохозяйственных территорий может быть разрешена при возможности соблюдения санитарно-защитного разрыва не менее 300 метров между угодьями и водоемами. В зависимости от местных условий (степень уклона сельскохозяйственных полей, характер и интенсивность травянистого или древовидно-кустарникового покрова) этот разрыв может быть увеличен в 2 раза по требованию органов санитарно-эпидемиологической службы.

Для уменьшения зоны рассеивания пестицидов при опыливании и опрыскивании растений с помощью наземной аппаратуры, при протравливании зерна на открытом воздухе эти работы разрешается проводить при скорости ветра не

более 3 м/сек. Авиаопыливание запрещается при ветре более 2 м/сек, мелкокапельное опрыскивание — более 3 м/сек., крупнокапельное — более 4 м/сек.

В соответствии с «Санитарными правилами по хранению, транспортировке и применению ядохимикатов в сельском хозяйстве» № 531-65, обработка участков, расположенных ближе 300 м от водоемов аэрозольными генераторами и авиахимическая обработка — не должны разрешаться. Поэтому при густой сети естественных водоемов и ирригационных каналов рекомендуется обработка наземной аппаратурой.

В тех местностях, где водоносные горизонты не защищены водонепроницаемыми перекрытиями (породами) необходимо ограничивать применение пестицидов, в первую очередь, стойких хлорорганических препаратов.

При использовании пестицидов в качестве ларвицидов должно быть запрещено применение таких стойких хлорорганических пестицидов, как: ДДТ, ГХЦГ, алдрин. В этом случае рекомендуется применять малостойкие в воде водоемов препараты (хлорофос, и др.), в количествах, не превышающих ПДК в воде. Эти препараты разрушаются в более короткий срок.

Так как обработка водоемов ларвицидами и гербицидами связана с прямым внесением препарата в водоем, применение пестицидов в этих целях подлежит обязательному согласованию в каждом отдельном случае с органами санитарно-эпидемиологической службы, органами по использованию и охране водных ресурсов, органами рыбоохраны.

Для предупреждения загрязнения почвы пестицидами и попадания их в водоем со стоком талых и дождевых вод, а также загрязнения подземных вод, заправка всей аппаратуры и машин, используемых для применения пестицидов, должна производиться на специально отведенных и оборудованных местах. После окончания работы аппаратура подвергается механической очистке и мытью с последующим обезвреживанием стоков.

Для этого можно рекомендовать фильтровальные площадки с последующим обезвреживанием фильтрата в соответствии с «Санитарными правилами по хранению, транспортировке и применению ядохимикатов в сельском хозяйстве» № 531-65.

Для районов, расположенных в жарком климате, могут быть рекомендованы испарительные площадки, имеющие водонепроницаемую основу. Испарительные площадки представляют собой железобетонные корыта размеров 12×4,5, ×0,3, устанавливаемые на бетонном основании и снабженные печью для сжигания остатков. Стоки от площадки, где

готовятся рабочие растворы и пр., поступают в приемный колодец емкостью 6 м³ и затем по трубопроводу направляются на испарительную площадку. По мере испарения воды на площадке, сгущенные остатки подаются на другую испарительную площадку. После окончательного испарения воды остатки направляются в муфельную электропечь типа МПВ-1 при помощи растворонасоса, где сжигаются.

Плотный остаток с испарительных площадок может быть также обезврежен одним из нижеописанных способов.

Остатки ядохимикатов (мышьяк и ртуть-содержащие препараты) по согласованию с органами санэпидслужбы, необходимо закапывать в почву, предварительно смешав с 10% раствором щелочи. В одном месте можно закапывать не более 100 г препарата. Никотин-сульфат и анабазин-сульфат смешивают с денатурированным спиртом 1 часть препарата + 10 частей спирта) и уничтожают путем сжигания на противне в количествах не более 10 г и затем закапывают в почву.

Соли синильной кислоты и цианплав обезвреживают суспензией железного купороса и гашеной извести из расчета 6 весовых частей купороса и 3 весовые части извести на каждую весовую часть соли синильной кислоты или цианплава.

Сероуглерод в количестве до 1 кг уничтожается путем осторожного выливания на почву в открытом месте на расстоянии не менее 1 км от жилья, источников водоснабжения, пастбищ, лесонасаждений.

Обезвреживание остатков ядохимикатов разрешается проводить указанными способами в том случае, если стояние грунтовых вод в месте закапывания не выше 2 м.

Станции (пункты) для приготовления рабочих растворов пестицидов и заправки аппаратуры, площадки для мытья транспорта и аппаратуры и пр., следует размещать по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы на расстоянии не менее 300 м от водоема. С учетом местных условий этот разрыв может быть увеличен.

## Предельно допустимые концентрации пестицидов в воде водоемов санитарно-бытового водопользования.

| Наименование вещества | Лимитирующий показатель вредности | ПДК в мг/л |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| 1. Гексанат | санитарно-токсикологический | 5,0 |
| 2. Гексоген | » | 0,1 |
| Гексахлорбензол | » | 0,05 |
| 4. Гептахлор | » | 0,05 |
| 5. ДДТ | » | 0,1 |
| 6. 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон | » | 0,25 |
| 7. Мышьяк | » | 0,05 |
| 8. Пентанат | » | 2,5 |
| 9. Полихлорпинен | » | 0,2 |
| 10. Формальдегид | » | 0,5 |
| 11. Этилмеркурхлорид | » | 0,0001 |
| 12. Медь (медный купорос) | общесанитарный | 0,1 |
| 13. Трихлорацетат натрия | » | 5,0 |
| 14. Авадекс | органолептический | 0,03 |
| 15. Алдрин | » | 0,002 |
| 16. Ацетофос | » | 0,03 |
| 17. Гексахлоран | » | 0,02 |
| 18. Гексахлорбутадиен | » | 0,01 |
| 19. Гексахлорбутан | » | 0,01 |
| 20. Гексахлорциклопентадиен | » | 0,001 |
| 21. Далапон | » | 2,0 |
| 22. Дикотекс | » | 0,25 |
| 23. Диурон | » | 1,0 |
| Дихлорэтан | » | 2,0 |
| 25. Диметилдихлорвинилфосфат (ДДВФ) | » | 1,0 |
| 26. Изопропилфенилкарбамат (ИФК) | » | 0,2 |
| 27. Изопропилхлорфенилкарбамат (Хлор ИФК) | » | 1,0 |
| 28. Карбин | » | 0,03 |
| 29. Карбофос | » | 0,05 |
| 30. Меркаптофос | » | 0,01 |
| 31. Метафос | » | 0,02 |
| 32. Метилдитиокарбамат (карбатион) | » | 0,02 |

| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| 33. Метилнитрофос | органолептический | 0,25 |
| 34. Метилсистокс | » | 0,01 |
| 35. Монурон | » | 5,0 |
| 36. Натриевая соль дихлорфеноуксусной кислоты (Na — 2,4) | » | 1,0 |
| 37. О-диметил-β-этилмеркаптоэтилдитиофосфат (М — 81) | » | 0,001 |
| 38. Пентахлорфенол | » | 0,3 |
| 39. Пентахлорфенолят натрия | » | 5,0 |
| 40. Прометрин | » | 3,0 |
| 41. Пропазин | » | 1,0 |
| 42. Севин | » | 0,1 |
| 43. Симазин (нерастворенный) | » | отсутствие |
| 44. 2-оксипроизводное симазина (нерастворенное) | » | отсутствие |
| 45. Тиофос | » | 0,003 |
| 46. Трихлорметафос-3 | » | 0,4 |
| 47. Фосбутил | » | 0,03 |
| 48. Фосфамид (Рогор) | » | 0,03 |
| 49. Фталофос | » | 0,2 |
| 50. Хлоропрен | » | 0,1 |
| 51. Хлорофос | » | 0,05 |
| 52. Хлорциклогексан | » | 0,05 |
| 53. Целатокс | » | 0,5 |
| 54. Эфирсульфонат | » | 0,2 |

**Примечание:** При загрязнении воды водоемов, служащих для бытового водопользования, комплексом веществ с одинаковыми лимитирующими показателями вредности: органолептическим (по запаху, привкусу, окраске), по влиянию на общий санитарный режим водоема (на процессы самоочищения от органического загрязнения), по санитарно-токсикологическому показателю — приведенные в таблице предельно допустимые концентрации для отдельных веществ должны приниматься с учетом одного из следующих указаний:

а) при осуществлении предупредительного санитарного надзора величина предельно допустимой концентрации каждого вещества, входящего в комплекс, должна быть уменьшена во столько раз, сколько вредных веществ с одинаковыми лимитирующими показателями предполагается к спуску со сточными водами или содержится в водоеме;

б) при осуществлении текущего санитарного надзора — сумма концентраций всех веществ, выраженная в процентах от соответствующих предельно допустимых концентраций для каждого вещества в отдельности, не должна превышать 100%.

## ОТБОР ПРОБ ВОДЫ И ИЛА

Обоснованный выбор места забора и правильный отбор пробы в значительной степени обусловливают ценность и достоверность полученных результатов.

**Подземные воды.** В процессе контроля за качеством подземных вод следует отбирать пробы из колодцев (шахтных и буровых), которые широко распространены в сельской местности как источники водоснабжения, а также из артезианских скважин.

Необходимо забирать воду из колодцев населенных пунктов, в первую очередь, расположенных в пойме рек, озер, на полевых станах и т. п.

**Открытые водоемы.** Пробы воды из малых (пруды, ручьи) и средних водоемов отбираются на расстоянии 5 м от берега. Рекомендуется отбирать пробы в местах впадения притоков, ручьев и потоков дождевых и талых вод.

Количество проб воды и ила зависит от ширины и глубины водоема. При ширине водоема до 15—20 м и глубине до 1 м отбирается 1 проба на середине водоема с глубины 0,5 м. При большей ширине и глубине водоема пробы отбираются батометром в 5 м от обоих берегов на глубине 0,5 м от поверхности и 0,5 м от дна. При контроле за загрязнением ядохимикатами крупных водоемов пробы могут отбираться в нескольких точках по створу и на 2-х указанных глубинах. При глубине водоема 10—15 м можно отбирать несколько проб воды по вертикали. Пробы ила отбираются в 2—5 м от берега.

**Водопроводы.** Вода отбирается в местах водозабора или из приемного колодца станции первого подъема, на выходе из резервуара чистой воды и в точках потребления (водоразборные колонки, краны).

Во всех случаях пробы воды отбираются в стеклянную посуду в объеме 2,0 л воды и 0,5 кг ила. При этом соблюдаются общепринятые правила отбора проб воды на химический анализ.

Каждая проба нумеруется и сопровождается направлением на анализ, где указывается дата и время отбора, насе-

ленный пункт, место отбора пробы (водоем, колодец и т. д.), точка взятия пробы (у берега, глубина и т. п.), температура воды в момент отбора пробы. В направлении указывается также, какие пестициды следует определить, куда направляется проба, кто отбирал пробу.

Результаты исследования регистрируются в журнале по такой форме:

| №№ п/п. | №№ пробы | Кем направлена проба | Дата отбора | Объект исследования (вода, ил) | Название водоема (нас. пункт) | Глубина отбора пробы |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | |

| Название ядохимиката | Его количество мг/л, мг/кг | Метод анализа | Примечание |
|---|---|---|---|
| | | | |

Определение в воде ДДТ, ДДЕ, ДДД, ГХЦГ, алдрина, гептахлора, гексахлорбензола, пертана, дилдрина, метоксихлора, кельтана, тедиона, симазина, монурона, диурона, Na-2,4D методом хроматографии в тонком слое.

М. А. Клисенко, З. Ф. Юркова (ВНИИГИНТОКС).

**Принцип метода.**

Метод основан на извлечении препарата из исследуемой пробы органическими растворителями (н-гексан, петролейный эфир, диэтиловый эфир, хлороформ) и последующем хроматографировании в тонком слое окиси алюминия или силикагеля.

Подвижным растворителем служит н-гексан. Пятна определяемых препаратов обнаруживают после опрыскивания пластинок раствором аммиаката серебра в ацетоне с последующим облучением ультрафиолетовым светом. Количественное определение производится путем визуального сравнения либо путем измерения площадей пятен проб и стандартных растворов.

**Физико-химические свойства**

ДДТ (4,4 — дихлордифенилтрихлорэтан, 2,4 — дихлордифенилтрихлорэтан) 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 — ДДТ (70—72%), содержат 2,4 — ДДТ (20—21%) и 4,4 — ДДД до 4,0%.

Химически чистый ДДТ — белое кристаллическое вещество. Температура плавления 108,5—109° С. Летучесть — $27 \cdot 10^{-7}$ мг/л при 20° С и 760 мм. рт. ст. Хорошо растворим в органических растворителях.

ДДД (4,4 — дихлордифенилдихлорэтан), мол. вес 320,06.

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 109,4—110° С. 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 и др.). Токсическим началом препарата является гамма изомер, температура плавления 112° С, летучесть — $9{,}8 \cdot 10^{-5}$ мг/л при 20°С и 760 мм. рт. ст.

ГЕПТАХЛОР (1, 4, 5, 6, 7, 8,8 — гептахлор — 4,7 эндометилен — 3а, 7, 7а — тетрагидроиндан). Мол. вес. 373,35.

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 92—96° С. Летучесть — $6 \cdot 10^{-3}$ мг/л при 20° С и 760 мм. рт. ст. Технический препарат имеет вид воскообразного вещества рыжевато-коричневого цвета. Обладает камфорным запахом Хорошо растворим в органических растворителях.

АЛДРИН (1, 2, 3, 4, 10, 10 — гептахлор — 1, 4, 4а, 5, 8, 8а — гексаиндо — 1,4 — эндоэкзо — 5,8 — диметанонафталин). Мол. вес 364,94.

Белое кристаллическое вещество, почти без запаха. Температура плавления 104—104,5° С, хорошо растворим в органических растворителях. Технический препарат — воскообразное вещество.

## Реактивы и растворы

Н — гексан (петролейный эфир с температурой кипения 40—70° С, диэтиловый эфир, хлороформ)

Ацетон х. ч.

Натрий сернокислый безводный х. ч.

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

Окись алюминия для хроматографии 2 степени активности или силикагель марки КСК-2 или КСК-2,5. Просеянные через сито в 100 меш. (размер отверстий 0,147 мм).

Кальций сернокислый ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) чда. Просушивают в сушильном шкафу при температуре 150° С в течение 6 часов. Хранят в банке с притертой пробкой.

Спирт этиловый

Проявляющий реактив. 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл аммиака уд. вес 0,9 и доводят объем раствора до 100 мл ацетона. Готовят в день употребления. На пластинку размером 9×12 см расходуется 8—10 мл раствора.

Стандартные растворы пестицидов 100 мкг/мл. (10 мг ДДТ х. ч. или другого пестицида растворяют в 100 мл диэтилового эфира или гексана). Хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке.

## Приборы и посуда

Пластинки для хроматографии. Стеклянную пластинку размером 9×12 см тщательно промытую содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенную, протирают этиловым спиртом и покрывают сорбционной массой. Сорбционная масса из окиси алюминия готовится следующим образом: 50 г окиси алюминия, просеянной через сито 100 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 18—20 часов и хранят в эксикаторе.

Для приготовления сорбционной массы из силикагеля берут 35 г силикагеля, 2 г гипса и 90 мл дистиллированной воды и готовят так, как описано для окиси алюминия. Силикагель для приготовления сорбционной массы предварительно очищают от примесей. Для этого его заливают на 18—20 часов соляной кислотой 1 : 1. Затем кислоту сливают, промывают силикагель водой и кипятят его в течение 2—3 часов с разбавленной азотной кислотой 1 : 1. Обработанный таким образом силикагель промывают проточной водопроводной, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат в сушильном шкафу при температуре 130° С в течение 4—6 часов. Дробят и просеивают через сито 100 меш. Хранят в склянке с притертой пробкой.

Делительные воронки на 100, 250, 500 мл.

Мерные колбы на 100 мл.

Колбы с притертыми пробками на 250, 500 мл.

Прибор для отгонки растворителей.

Колбы круглодонные на 50, 100 мл.

Пульверизаторы стеклянные для опрыскивания пластинок.

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

Камера для опрыскивания.

Медицинские шприцы на 1 мл с делениями до 0,02 мл для нанесения проб и стандартных растворов.

Бани водяные.

Прибор для встряхивания.

Ртутно-кварцевая лампа.

## Проведение анализа

### Экстракция препарата из пробы

Пробы воды отбирают только в стеклянную посуду. 200 мл пробы в колбе с притертой пробкой трижды экстрагируют в течение 15 мин. на приборе для встряхивания н-гексаном или петролейным эфиром по 30 мл или диэтиловым эфиром порциями по 40—50 мл. Экстракты объединяют. Насыпают в экстракт безводного сернокислого натрия (около 10 г) и оставляют на 15—20 мин. для удаления влаги. Экстракт переносят в прибор для отгонки растворителей и отгоняют растворитель до небольшого объема (около 0,1 мл)

### Хроматографирование

На хроматографическую пластинку на расстоянии 1,5 см от узкого края пластинки при помощи медицинского шприца наносят исследуемую пробу в одну точку так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см.

Колбочку с экстрактом 3 раза смывают небольшими порциями (0,2 мл) диэтилового эфира, которые затем также наносят на пластинку в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см наносят стандартные растворы исследуемых препаратов, содержащие 1, 5 или 10 мкг препарата. Для нанесения 1 мкг стандартный раствор следует разбавить в 10 раз.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в камеру для хроматографирования, на дно которой налит н-гексан за 30 мин 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 поднимается на 10 см, пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут для испарения растворителя. Далее, пластинку опрыскивают проявляющим раствором и облучают УФ светом в чение 10—15 мин (при пользовании ртутно-кварцевой лампы ПРК-4). Пластинки следует располагать на расстоянии 20 см от источника света. При наличии хлорорганических пестицидов на пластинке появляются пятна серо-черного цвета. Количественное определение производят путем сравнения размера пятна пробы с размером пятна стандартного раствора. Сравнение размеров пятен пробы и стандартов производят либо визуально, либо путем измерения их площадей. В последнем случае при расчете содержания пестицидов в пробе предполагают, что между количеством препарата в пробе и площадью его пятна на пластинке существует прямая пропорциональность.

## Обработка данных анализа

Расчет результатов анализа производят по формуле:

$$X = \frac{A}{Б} \text{ или } X = \frac{A_1 S_2}{S_1 . B}, \text{ где}$$

X — содержание препарата в пробе в мк/кг или мг/л
A — количество препарата, найденное путем визуального сравнения со стандартным раствором, мкг.
B — навеска исследуемой пробы в г или мл
$A_1$ — содержание препарата в стандартном растворе, мкг
$S_1$ — площадь пятна стандартного раствора, мм$^2$
$S_2$ — площадь пятна пробы, мм$^2$.

В том случае, когда неизвестно, какой из хлорорганических препаратов находится в пробе, параллельно с анализируемой пробой наносят стандартный раствор ДДТ. После проявления рассчитывают величину $R_f$ и $R_c$. $R_f$ это отношение расстояния от точки нанесения пробы до центра пятна к расстоянию от точки нанесения пробы до линии фронта растворителя. $R_c$ — отношение $R_f$ неизвестного препарата к $R_f$ ДДТ. По величине $R_f$ и $R_c$ идентифицирует исследуемое вещество.

Величина зависит от адсорбента, размера его частиц, количества и природы связующего материала, толщины слоя, природы подвижного растворителя, степени насыщения камеры для хроматографирования парами подвижного растворителя расстояния, пройденного растворителем, температуры, количества и природы коэкстрактивных веществ, поэтому следует производить определение с соблюдением перечисленных факторов. В таблице 1 приведены ориентировочные величины $R_f$ и $R_c$ некоторых хлорорганических препаратов.

На хроматограммах технических препаратов ДДТ (таблица 2) в тонком слое окиси алюминия обнаруживается 3 пятна, которые соответствуют 4,4 — ДДТ (основное пятно), 2,4— ДДТ и малоинтенсивное пятно, соответствующее 4,4 — ДДД. Пятно 4,4 — ДДД проявляется при содержании 4,4 — ДДТ в анализируемой пробе в количестве более 20 мкг.

Для расчета результатов анализа содержание изомеров ДДТ суммируют.

На слое силикагеля технический препарат ДДТ дает одно пятно, соответствующее сумме изомеров 4,4 и 2,4 — ДДТ. При количестве ДДТ более 20 мкг в пробе на хроматограмме также появляется слабое пятно, соответствующее 4,4 ДДД.

Технические препараты гексахлорана, помимо гамма-изомера, содержат другие изомеры гексахлорана. В таблице 2 приведены $R_f$ пятен на хроматограммах 1,5% дуста гекса-

хлорана. На хроматограммах проб пищевых продуктов, экстракты которых перед хроматографированием подвергались очистке насыщенным раствором сернокислого натрия в серной кислоте, из 6 пятен технического гексахлорана обнаруживаются чаще всего лишь пятна, соответствующие гамма — и альфа изомерам гексахлорана.

На слое окиси алюминия величина $R_f$ для 4,4 ДДД и линдана очень близки, на слое силикагеля эти препараты разделяются удовлетворительно.

На слое окиси алюминия и на слое силикагеля также близки величины $R_f$ 4,4 ДДЕ и гептахлора.

Чувствительность определения 0,0025 мг/л.

Необходимо отметить, что количественное определени хлорорганических пестицидов с надежной точностью можно проводить лишь до 20 мкг в пробе. При большем содержании затрудняется сравнение со стандартом. В этом случае для хроматографии следует использовать пропорциональные части исследуемых экстрактов.

В случае обнаружения методом хроматографии в тонком слое количеств хлорорганических препаратов, значительно превышающих допустимые, анализ следует повторить методом, основанном на другом принципе (колориметрический, полярографический и др.).

Таблица 1

**Величины $R_f$ хлорорганических ядохимикатов на различных адсорбентах, подвижный растворитель н-гексан**

| Препарат | Окись алюминия | | Силикагель | |
|---|---|---|---|---|
| | $R_f$ | $R_c$ | $R_f$ | $R_c$ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Гексахлорбензол | 0,9 | 1,47 | 0,76 | 1,52 |
| Алдрин | 0,83 | 1,36 | 0,68 | 1,36 |
| ДДЕ | 0,78 | 1,28 | 0,66 | 1,32 |
| Гептахлор | 0,76 | 1,25 | 0,65 | 1,30 |
| 2,4 ДДТ | 0,67 | 1,1 | 0,54 | 1,08 |
| 4,4 ДДТ | 0,61 | 1 | 0,50 | 1 |
| Пертан | 0,53 | 0,87 | | |
| Гамма-ГХЦГ (линдан) | 0,34 | 0,55 | 0,19 | 0,38 |
| ДДД | 0,30 | 0,49 | 0,40 | 0,80 |
| Дилдрин | 0,17 | 0,28 | | |
| Метоксихлор | 0,15 | 0,25 | | |
| Кельтан | 0,05 | 0,08 | | |
| Тедион | 0,03 | 0,05 | | |
| Симазин | 0 | | | |
| Монурон | 0 | | | |
| Диурон | 0 | | | |
| 2,4 Д | 0 | | | |

Таблица 2

**Величины $R_f$ пятен технических препаратов ГХЦГ и ДДТ на различных адсорбентах. Подвижный растворитель н-гексан**

| Препарат | | Величина $R_f$ на | |
|---|---|---|---|
| | | окиси алюминия | силикагеле |
| 5% дуст ДДТ: | 2,4 ДДТ | 0,65 | |
| | 4,4 ДДТ | 0,60 | 0,52 |
| | 4,4 ДДД | 0,30 | 0,41 |
| 1,5% дуст ГХЦГ: | | 0,62 | |
| | | 0,55 | 0,53 |
| | альфа | 0,45 | 0,34 |
| | гамма | 0,34 | 0,20 |
| | бета | 0,18 | |
| | дельта | 0,10 | |

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДДТ И ДРУГИХ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ

М. А. Клисенко и Н. И. Верблюдова (ВНИИГИНТОКС)

Полихлорпинен (ПХП) представляет собой продукт каталитического хлорирования хлористого борнила до содержания хлора — 63—65%.

Выпускается в виде 30—65% концентратов, содержащих, кроме действующего начала, веретенное масло и эмульгатор. Эти концентраты получают в виде коричневой или светложелтой сиропообразной жидкости, обладающей терпеновым запахом.

Химически ПХП представляет собой смесь пиненов с содержанием 6—10 атомов хлора и изомеров пинена.

ПХП плохо растворим в воде, хорошо растворим в органических растворителях.

### Принцип метода

Метод основан на извлечении пестицида из исследуемой пробы н-гексаном, очистке экстракта концентрированной серной кислотой, вымораживании холодным ацетоном — для продуктов, содержащих воска, осушки безводным сернокислым натрием и хроматографировании в тонком слое силикагеля марки КСК. Размер зерен силикагеля — 3—10 мк.

Фракционирование силикагеля производится путем седиментации его в сосудах с водой.

Подвижным растворителем служит смесь н-гексана, метилового спирта и аммиака в соотношении 10 : 4 : 0,3.

Проявляющим реактивом служит раствор дифениламина и хлористого цинка в ацетоне.

Количественное определение производится путем визуального сравнения интенсивности потемнения и размера пятен проб и стандартного раствора.

### Реактивы и растворы

Аммиак 25%-ный
Ацетон Х. Ч.
н-гексан (очищенный)
Дифениламин ч. д. а.
Натрий сернокислый безводный
Серная кислота уд. вес. 1,84
Метиловый спирт х. ч.
Цинк хлористый
Эфир диэтиловый

**Стандартный раствор** готовят растворением 0,025 г пестицида в 50 мл эфира или н-гексана. Раствор содержит 500 мкг/мл.

**Проявляющий раствор.** Взвешивают 0,5 г дифениламина и 0,5 г хлористого цинка и растворяют в 100 мл ацетона. Этот реактив необходим свежеприготовленный.

**Очистка н-гексана.** Заливают н-гексан на 17—20 час концентрированной серной кислотой. Нижний слой отбрасывают, а н-гексан заливают свежей порцией кислоты и встряхивают в течение часа на аппарате для встряхивания. Слой кислоты отбрасывают, а н-гексан промывают дистиллированной водой. После промывания засыпают щелочью — КОН на 17—20 час. Затем снова промывают дистиллированной водой. После промывания сушат безводным сернокислым натрием и перегоняют.

### Калибровка капилляров

Нанесение определенного количества пестицида производится с помощью микрошприца емкостью 10 мкл. Если его нет, необходимо произвести калибровку стеклянного капилляра.

Калибровка производится следующим образом: в корпус аналитических весов помещают термометр и оставляют на 30 мин. Затем взвешивают капилляр.

Втягивают в него воду и ставят метку. Снова взвешивают капилляр. Вычисляют вес воды в капилляре.

По ниже приведенной формуле рассчитывают количество пестицида, соответствующее данной метке:

$$X = \frac{1000\ A \cdot C}{B} \text{ мкг},$$

где A — вес воды в капилляре в г.

B — вес 1 л воды при температуре в корпусе весов в г.

C — концентрация стандартного раствора в мкг.

Для нанесения стандартных растворов используют растворы с концентрацией пестицида — 500 мкг/мл.

Таблица

| T | A | T | A |
|---|---|---|---|
| 15 | 997,94 | 22 | 996,80 |
| 16 | 997,81 | 23 | 996,58 |
| 17 | 997,67 | 24 | 996,36 |
| 18 | 997,51 | 25 | 996,14 |
| 19 | 997,35 | 26 | 995,90 |
| 20 | 997,18 | 27 | 995,65 |
| 21 | 997,00 | 28 | 995,40 |

T — температура (C), при которой взвешивается вода и калибрируется стеклянная посуда.

A — количество воды (в г), которое следует отвесить латунными разновесами при T и давлении 760 мм рт. ст., чтобы оно заняло в стеклянной посуде объем, который при 20° C вместит точно 1 л воды.

## Посуда и оборудование

Делительные воронки на 250 мл,
Цилиндры мерные на 5, 10, 100 мл,
Пипетки на 1—10 мл,
Микрошприц на 10 мкл,
Прибор для отгонки растворителя,
Колбы с оттянутым концом для отгонки растворителя
Капилляры для нанесения проб и стандартных растворов
Стеклянные пластинки размером 6×6 см
Камера для хроматографирования-батарейный стакан: H = 13 см, d=7 см.
Батарейные стаканы для фракционирования силикагеля: H = 20 см, d = 14 см.
Камера для опрыскивания пластинок — колпак стеклянный,

Стеклянный пульверизатор,
Сушильный шкаф.

Электрическая мельница для размола силикагеля.

Стеклянная крышка. Изготовляют следующим образом: к стеклянной пластинке размером 6×6 см приклеивают клеем БФ-6 с трех сторон стеклянные полоски размером 0,5×5,5 см.

### Фракционирование силикагеля

Гранулы силикагеля марки «КСК» промывают проточной водой, затем дистиллированной, подсушивают при T = 120° C и грубо размеливают ручной мельницей, а затем в течение 4—5 час более мелко шаровой мельницей (или электромельницей).

250 г измельченного силикагеля заливают 2,5 л дистиллированной воды в батарейном стакане (H = 20 см, d = 14 см). Высота слоя жидкости в стакане 19 см. Тщательно перемешивают содержимое стакана и оставляют на 1 мин. После этого надосадочную жидкость переливают во второй стакан аналогичного размера и доливают воду до уровня 19 см. В этом стакане суспензию отстаивают 2 мин., надосадочную жидкость сливают в третий стакан и отстаивают 4 мин и т. д. (16 мин., 30 мин., 60 мин., 120 мин). В седьмом стакане осядут частицы с радиусом 3—10 мк. Надосадочную жидкость выливают, а осадок собирают и высушивают при 130—140° C в течение суток.

Полученная таким образом однородная фракция силикагеля применялась для приготовления пластинок

Осадки в 1—6 стаканах собирают, высушивают, размалывают повторно и вновь используют для седиментации.

### Приготовление пластинок

Пластинки размером 6×6 см тщательно моют раствором хромовой смеси, затем кипятят в растворе моющего порошка, промывают проточной водой, затем дистиллированной. Пластинки сушат.

Взвешивают 0,3 г силикагеля (размер частиц 3—10 мк) и 0,015 г гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в течение 1—2 суток прокаливают при температуре 180° C и просеивают через сито (размер меш 150), растирают в фарфоровой ступке и прибавляют небольшими порциями дистиллированную воду (2,5 мл), тщательно растирая смесь. Полученную массу осторожно выливают на стеклянную пластинку и оставляют сохнуть до следующего дня Затем пластинку нагревают в шкафу при 140° C

в течение 20 мин. Хранят в эксикаторе над $CaCl_2$. Перед использованием пластинку нагревают вновь 20 мин при температуре 130—140° С и быстро наносят анализируемую пробу и стандартные растворы.

### Описание определения

100 мл воды экстрагируют н-гексаном трижды по 50 мл. Экстракты объединяют и промывают концентрированной серной кислотой (порциями по 25 мл) до тех пор, пока свежая порция кислоты перестанет окрашиваться и мутнеть. Слой кислоты отбрасывают, а н-гексан промывают дистиллированной водой два-три раза по 100—150 мл. Фильтруют экстракт через воронку, заполненную безводным сернокислым натрием и упаривают досуха. К охлажденному остатку приливают 0,1 мл н-гексана. С помощью микрошприца отбирают 20 мкл и наносят на пластинку. Затем производят хроматографирование.

Для нанесения проб и стандартных растворов применяют микрошприц или калиброванные капилляры Концентрация стандартного раствора — 500 мкг/мл. Расстояние точки нанесения от нижнего края пластинки составляет 8 мм, от бокового края — 13—14 мм. Расстояние между точками нанесения — 10 мм. Пробы и стандартные растворы наносят в количестве 5—10 мкг. После нанесения проб и стандартных растворов к пластинке (предварительно с трех сторон снимают слой силикагеля шириной 0,5 см) прикладывают стеклянную крышку и скрепляют резиновым кольцом. Опускают в камеру для хроматографирования. Подвижным растворителем служит смесь н-гексана, метилового спирта и аммиака в соотношении 10 : 4 : 0,3 (в мл). После поднятия подвижного растворителя на высоту 4 см, пластинку вынимают, сушат пластинку и опрыскивают 0,5%-ным раствором дифениламина и хлористого цинка в ацетоне. Затем пластинку нагревают в сушильном шкафу 10—15 мин при 140—150° С. При наличии полихлорпинена появляются голубовато-зеленые пятна, при наличии ДДТ — красные. Визуально сравнивают размер и интенсивность пятен стандартного раствора и пробы и определяют содержание пестицида в пробе. Расчет производится по формуле:

$$X = \frac{A}{B} \cdot \frac{C}{Д}$$

где X — неизвестное содержание в мг/кг,

A — экспериментально найденное количество пестицида в мкг,

В — количество пробы в г,

С — количество растворителя, прибавленного к сухому остатку в мл,

Д — количество вышеуказанного растворителя, отобранного для нанесения на пластинку в мл,

Если в пробе присутствует ПХП в количестве меньше, чем 10 мкг, то на пластинку наносят весь остаток. Расчет производится по формуле:

$$X = \frac{A}{B}$$ , где А, В, Х см выше.

По величине $R_f$ стандартного раствора и пробы идентифицируют исследуемое вещество. $R_f$ для ПХП (ПХК — полихлоркамфена) — 0,55±0,05. Для ДДТ — 0,65±0,04.

Чувствительность определения полихлорпинена — 2—3 мкг в пробе, ДДТ — 3—5 мкг.

Определению не мешает наличие ДДТ, ДДЕ, ДДД, алдрина, гексахлорана, гептахлора, т. к. пятна этих пестицидов окрашены в другие цвета и значение величины $R_f$ для них отличается от $R_f$ для ПХП.

По предложенной нами методике были выполнены задачи по определению заведомо известных количеств ПХП в присутствии и отсутствии ДДТ. Полученные результаты представлены в таблице.

| Внесено мкг | | Найдено мкг | | % определения | |
|---|---|---|---|---|---|
| ПХП | ДДТ | ПХП | ДДТ | ПХП | ДДТ |
| 5 | — | 4 | — | 80 | 2 |
| 5 | — | 5 | — | 100 | — |
| 10 | 10 | 10 | 10 | 100 | 100 |

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОЗАЛОНА, ФТАЛОФОСА, ФЕНКАПТОНА, ЦИДИАЛА И КАРБОФОСА В ВОДЕ

М. А. Клисенко, М. В. Письменная (ВНИИГИНТОКС)

### Принцип метода

Метод основан на извлечении препарата из исследуемой пробы органическим растворителем (н-гексаном, диэтиловым эфиром или хлороформом) и последующем хроматографировании в тонком слое силикагеля. Подвижным растворителем

при хроматографировании фенкаптона служит четыреххлористый углерод, при хроматографировании других указанных фосфорорганических пестицидов — хлороформ.

Пятна определяемых препаратов обнаруживаются после опрыскивания пластинок смесью растворов азотнокислого серебра и бромфенолового синего в ацетоне с последующим обесцвечиванием фона уксусной или лимонной кислотой. Количественное определение производится путем визуального сравнения интенсивности окраски размера пятен проб и стандартных растворов. Чувствительность определения 2 мкг в пробе, т е. 0,01 мг/л. Точность метода при определении до 5 мкг препарата в пробе равна 90±25, при определении свыше 7,5 мкг точность метода 95±5%.

### Реактивы и растворы

Н-гексан х. ч.

Хлороформ, перегнанный,

Диэтиловый эфир (отечественный),

Силикагель марки КСК, ШСК или КСС-3, предварительно очищенный от примесей. Для этого его промывают разбавленной 1 : 1 соляной кислотой, затем кислоту сливают, силикагель промывают водой и кипятят его в течение 2—3 часов с разбавленной 1 : 1 азотной кислотой на песочной бане в круглодонной колбе с обратным холодильником.

Обработанный таким образом силикагель промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат в сушильном шкафу при температуре 130° С в течение 4—6 часов, периодически помешивая. Силикагель дробят и просеивают через сито 100 меш (величина отверстия 0,147 мм). Хранят в склянке с притертой пробкой.

Уксусная или лимонная кислота х. ч.

Крахмал растворимый,

Бромфеноловый синий индикатор,

Азотнокислое серебро х. ч.

Проявляющий реактив: 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона и доводят до 100 мл 0,5% раствором азотнокислого серебра в растворе ацетона 3 : 1 (ацетон-вода).

Натрий сернокислый безводный х. ч., прокаленный,

Стандартные растворы пестицидов в эфире с содержанием препарата 100 мкг/мл.

## ПРИБОРЫ И ПОСУДА

**Пластинки для хроматографирования.** Стеклянную пластинку размером 9×12 см тщательно промывают содой, хромовой смесью, дистиллированной водой в вертикальном положении. Перед нанесением сорбционной массы пластинку протирают спиртом.

Станок для сушки пластинок.

Конические колбы на 250, 500 мл с притертыми пробками,

Делительные воронки на 250 мл,

Прибор для отгонки растворителей,

Шприц медицинский на 1 мл с ценой деления 0,02 мл для нанесения стандартных растворов,

Пипетки капиллярные для нанесения проб.

Камера для хроматографирования. Стеклянный сосуд с притертой крышкой. Можно использовать эксикатор.

Колбы мерные на 50, 100 мл

Пульверизаторы стеклянные,

Бани водяные,

Прибор для встряхивания,

Камера для опрыскивания пластинок.

### Приготовление пластинок с тонким слоем сорбента

Для приготовления сорбционной массы из силикагеля марки КСК или ШСК берут 40 г силикагеля, 1 г крахмала и 125 мл воды; для приготовления сорбционной массы из силикагеля марки КСС-3 берут 40 г силикагеля, 1,5 г крахмала и 110 мл воды. Заваривают крахмал в небольшом количестве воды (20 мл), доливают остальную воду, засыпают силикагель и хорошо перемешивают. 10 г сорбционной массы (2 чайных ложки) наливают на пластинку и, покачивая, равномерно распределяют по поверхности. Сушат в течение ночи при комнатной температуре. Хранят в эксикаторе.

### Описание определения

**Экстракция препарата из пробы.** Для анализа берут 200 мл воды. Из этой пробы препарат экстрагируют хлороформом или диэтиловым эфиром (для цидиала и фенкаптона можно проводить экстракцию н-гексаном) трижды порциями по 50, 30, 30 мл, каждый раз встряхивая пробу на аппарате для встряхивания по 15 мин.

Объединенные экстракты сушат безводным сернокислым натрием (7—10 г) в течение 15—20 мин, переносят в прибор для отгонки растворителей и отгоняют растворитель на водяной бане до небольшого объема (около 0,1—0,2 мл).

**Хроматографирование.** На хроматографическую пластинку на расстоянии 1,5 см от нижнего края при помощи капиллярной пипетки наносят на середину пластинки исследуемую пробу в одну точку так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Колбочку с экстрактом 2 раза смывают небольшими порциями (0,2—0,3 мл) диэтилового эфира, который также наносят на пластинку в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см от нее наносят стандартные растворы (шприцом), содержащие 5, 10 или 20 мкг препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в камеру для хроматографирования, в которую налит хлороформ, а в случае фенкаптона — четыреххлористый углерод. Край пластинки должен быть погружен в растворитель не более, чем на 0,5 см.

После того, как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут на воздухе до испарения подвижного растворителя. Далее пластинку опрыскивают раствором для проявления и помещают в сушильный шкаф на 10 мин. при температуре 35—40° С. После этого пластинку обрабатывают 5% раствором уксусной кислоты или 2% раствором лимонной кислоты. В присутствии указанных препаратов появляются синие пятна на желтом фоне. Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен проб с интенсивностью окраски и размером пятен стандартных растворов.

Расчет результатов анализа производят по формуле:

$$X = \frac{A}{B}, \text{ где}$$

— содержание препарата в анализируемой пробе в мг/л,

A — количество препарата, найденное путем визуального сравнения со стандартом, в мкг,

B — объем исследуемой пробы в мл.

По величине $R_f$ идентифицируют исследуемое вещество. $R_f$ — это отношение расстояния от старта до центра пятна к расстоянию от старта до фронта. Величина $R_f$ зависит от адсорбента, размера его частиц, количества и природы связующего материала, толщины слоя сорбента, природы подвижного растворителя, расстояния, пройденного растворителем, температуры; количества и природы коэкстрактивных веществ, поэтому следует производить определение с соблюдением постоянства перечисленных факторов.

В таблице приведены значения $R_f$ анализируемых пестицидов.

| Препарат | Подвижной растворитель | Марка силикагеля | | |
|---|---|---|---|---|
| | | КСК | ШСК | КСС — 3 |
| Фталофос | хлороформ | 0,47 | 0,56 | 0,36 |
| Карбофос | » | — | — | 0,59; 0,77 |
| Фозалон | » | 0,77 | 0,75 | 0,72 |
| Цидиал | » | 0,81 | 0,81 | 0,80 |
| Фенкаптон | » | 0,98 | 0,95 | 0,85 |
| Фенкаптон | четыреххлористый углерод | — | 0,50 | 0,42 |

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИХЛОРМЕТАФОСА-3 МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ

М. А. Клисенко, М. В. Письменная (ВНИИГИНТОКС)

### Принцип метода

Метод основан на извлечении препарата из исследуемой пробы органическим растворителем и последующем хроматографировании в тонком слое силикагеля. Подвижным растворителем при хроматографировании трихлорметафоса-3 служит хлороформ. Зоны локализации препарата обнаруживаются после обработки пластинки раствором азотнокислого серебра и аммиака в ацетоне с последующим облучением ультрафиолетовым светом. Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен проб и стандартных растворов. Чувствительность определения 2 мкг препарата в пробе, что составляет 0,02 мг/л.

### Реактивы и растворы

1. Хлороформ (перегнанный) или диэтиловый эфир.
2. Силикагель марки КСК-2, предварительно очищенный. Для чистки заливают силикагель на 18—20 часов разбавленной 1 : 1 соляной кислотой, затем кислоту сливают, силикагель промывают водой и кипятят в течение 2—3 часов с разбавленной 1 : 1 азотной кислотой на песочной бане в круглодонной колбе с обратным холодильником. Обработанный таким образом силикагель промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, проверяют промывные воды на наличие ионов хлора. При наличии ионов

хлора силикагель нужно прокипятить с дистиллированной водой и промыть еще водой до удаления хлора. Чистый силикагель сушат в сушильном шкафу при температуре 130° С в течение 4—6 часов, периодически помешивая. Силикагель дробят и просеивают через сито с величиной отверстия 0,147 мм. Хранят в склянке с притертой пробкой.

3. Крахмал растворимый, проверенный на наличие Cl иона

4. Азотнокислое серебро х. ч.

5. Проявляющий реактив: 0,5 г азотнокислого серебра растворяют в 5 мл дистиллированной воды, прибавляют 5 мл аммиака с уд. весом 0,9 и доводят ацетоном до 100 мл.

6. Стандартный раствор трихлорметафоса-3 в эфире с содержанием препарата 100 мкг/мл по действующему началу.

### Приборы и посуда

1. Пластинки для хроматографирования. Стеклянную пластинку размером 9×12 см тщательно промывают содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и сушат в вертикальном положении. Перед нанесением сорбционной массы пластинку протирают спиртом или эфиром.

2. Делительные воронки на 250 мл.

3. Мерные колбы на 100 мл.

4. Конические колбы на 500 мл с притертыми пробками.

5. Прибор для отгонки растворителей.

6. Пульверизатор стеклянный.

7. Камера для хроматографирования. Стеклянный сосуд с притертой крышкой. Можно использовать эксикатор.

8. Медицинский шприц с ценой деления 0,02 мл для нанесения стандартных растворов.

9. Капилляры для нанесения проб.

10. Баня водяная.

11. Прибор для встряхивания.

12. Кварцевая лампа ПРК-4.

### Приготовление пластинок с тонким слоем сорбента

Для приготовления сорбционной массы из силикагеля КСК-2 берут 40 г силикагеля, 1 г крахмала и 125 мл воды. Заваривают крахмал в небольшом количестве воды, доливают остальную воду, засыпают силикагель и хорошо перемешивают. 10 г сорбционной массы (2 чайных ложки) наливают на пластинку и, покачивая, равномерно распределяют по поверхности. Сушат в течение ночи при комнатной температуре и хранят в эксикаторе.

## Описание определения

**Экстракция:** Для анализа берут 100 мл воды. Из этой пробы препарат экстрагирует эфиром или хлороформом трижды порциями по 50, 30, 30 мл, каждый раз встряхивая на аппарате для встряхивания по 15 мин.

Объединенные экстракты сушат безводным сернокислым натрием (7—10 г) в течение 15—20 мин, переносят в прибор для отгонки растворителей и отгоняют растворитель на водяной бане до небольшого объема (0,2 мл).

**Хроматографирование:** На хроматографическую пласти ку на расстоянии 1,5 см от нижнего края при помощи капиллярной пипетки на середину пластинки наносят исследуемую пробу так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Колбочку с экстрактом 2 раза ополаскивают небольшим количеством (по 0,2 мл) диэтилового эфира, который затем также наносят в центр первого пятна. Слева и справа от пробы на расстоянии 2 см от нее наносят стандартные растворы, содержащие 10, 20 или любое количество до 30 мкг препарата.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в камеру для хроматографирования, на дно которой налит подвижный растворитель — хлороформ. После того, как растворитель поднимется по пластинке на 10 см от старта, пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут на воздухе до испарения растворителя. Для обнаружения зон локализации препарата пластинку опрыскивают проявителем, а затем облучают ультрафиолетовым светом в течение 10—15 мин, помещая пластинку на расстоянии 20 см от источника света. Трихлорметафос-3 технический проявляется в виде двух серочерных пятен с $R_{f_1} = 0{,}42$ и $R_{f_2} = 1{,}0$.

Количественное определение препарата производят по сумме пятен путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен в пробе и в стандартных растворах.

Расчет результатов анализа производят по формуле:

$$X = \frac{A}{B}, \text{ где:}$$

X — содержание препарата в анализируемой пробе, мг/л;

A — количество препарата, найденное путем визуального сравнения со стандартом в мкг;

B — объем исследуемой пробы в мл.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2, 4, 5-Т И ЕЕ БУТИЛОВОГО ЭФИРА В ВОДЕ

Клисенко М. А., Верблюдова В. И. (ВНИИГИНТОКС)

2, 4, 5-Т — 2 4, 5, — трихлорфеноксиуксусная кислота представляет собой вещество с температурой кипения 153° С. Ее растворимость в г/100 г растворителя составляет в воде — 0,0278; в метиловом спирте — 49,60; в этиловом спирте — 54,82; в диэтиловом эфире — 23,43; в н-гексане — 0,039; в толуоле — 0,732. Хорошо растворима в хлороформе, четыреххлористом углероде.

## Принцип метода

Метод основан на извлечении гербицида из исследуемой пробы серным (диэтоловым) эфиром, очистке экстракта щелочью с последующей ацетоновой очисткой, осушке экстракта безводным сернокислым натрием и хроматографировании в тонком слое силикагеля (или окиси алюминия).

Для определения 2, 4, 5-Т и ее бутилового эфира используют силикагель марки КСК-2 или КСС-4 с подвижным растворителем: смесью н-гептана и ацетона в соотношении 9 : 1. Для обнаружения пятен определяемых веществ служит раствор азотнокислого серебра и аммиака в ацетоне. После опрыскивания этим раствором и облучении ультрафиолетовым светом, количественное определение производится путем визуального сравнения интенсивности потемнения и размера пятен проб и стандартного раствора.

## Реактивы и растворы

Уксусная кислота (1 : 1), серный эфир (для наркоза), 5%-ный раствор NaOH, безводный сернокислый натрий х. ч., ацетон х. ч., н-гептан х. ч., аммиак, силикагель марки КСК-2 или КСС-4, сернокислый кальций ГОСТ № 3210-46, азотнокислое серебро, активированный уголь марки БАУ или АГН.

Раствор азотнокислого серебра. 0,42 г $AgNO_3$ растворяют в 2,5 мл дистиллированной воды, прибавляют 1,5 мл концентрированного аммиака и доводят ацетоном до метки в мерной колбе на 50 мл.

Стандартный раствор 2, 4, 5-Т готовят растворением 0,005 г гербицида в мерной колбе на 50 мл в эфире. Раствор содержит 100 мкг/мл.

Растворы азотнокислого серебра и 2, 4, 5-Т необходимо хранить в посуде из темного стекла.

## Приготовление пластинок

Стеклянные пластинки размером 9×12 см тщательно моют раствором соды, хромовой смесью, затем водой, сушат и протирают органическим растворителем (эфиром, ацетоном или спиртом). Силикагель размалывают на шаровой мельнице, просеивают через сито размером 100 меш. 14 г силикагеля и 1 г сернокислого кальция, предварительно просушенного при 150° С в течение 5 часов, смешивают в конической колбе, приливают 40 м дистиллированной воды и взбалтывают 20 мин. на аппарате для встряхивания. Приготовленную сорбционную массу равномерно наносят на пять пластинок. Сушат их при комнатной температуре в течение 17—18 часов и хранят в эксикаторе.

Пластинки, покрытые окисью алюминия, готовят следующим образом. Окись алюминия просеивают через сито размером 100 меш. 25 г окиси алюминия, 2,5 г гипса и 37 мл дистиллированной воды смешивают в конической колбе и взбалтывают 20 мин. на аппарате для встряхивания. Приготовленную сорбционную массу наносят на пять пластинок. Сушат при комнатной температуре в течение 17—18 часов в эксикаторе.

## Посуда и приборы

Мерный цилиндр на 100 мл, пипетки на 1, 2, 3 мл, микропипетки на 1 мл; делительная воронка на 250 мл; конусы стеклянные на 200 мл; прибор для отгонки растворителя; медицинский шприц емкостью 1 мл; стеклянные пластинки размером 9×12 см; воронка Бюхнера; камера для хроматографирования; химические стаканы на 200 мл; водяная баня; кварцевая лампа для облучения ультрафиолетовым светом; аппарат для встряхивания; мельница для размола силикагеля; стеклянный пульверизатор; сито размером 100 меш.

## Описание определения

1. Экстракция гербицидов из пробы и очистка экстракта. 100 мл воды подкисляют 1—2 мл уксусной кислоты (1 : 1) до кислой реакции по лакмусу (pH = 3). Экстрагируют тремя порциями серного эфира по 50 мл. Эфирные вытяжки соединяют и промывают в делительной воронке 30 мл 5% NaOH в течение 3—4 мин. Экстракт сушат безводным сернокислым натрием, затем переносят в колбу для отгонки растворителя. Сернокислый натрий промывают три-четыре раза эфиром по 20—30 мл и присоединяют к экстракту, который

упаривают до 3—4 капель. Остаток шприцем или микропипеткой наносят на пластинку, покрытую силикагелем.

2. Хроматографирование.

На хроматографическую пластинку на расстоянии 1,5 см от нижнего края при помощи шприца или микропипетки на 1 мл наносят исследуемую пробу в одну точку так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Колбочку с экстрактом два раза смывают небольшими порциями (0,1—0,2 мл) эфира, которые затем также наносят в центр первого пятна.

На расстоянии 2 см от места нанесения анализируемой пробы на пластинку наносят стандартный раствор гербицида и производят хроматографирование. Для этого пластинку на 0,5 см погружают в растворитель, налитый в камеру для хроматографирования.

В качестве сорбента используют силикагель марки КСК-2 или КСС-4 или окись алюминия, в качестве подвижного растворителя — смесь н-гептана и ацетона в соотношении 9 : 1.

После того как подвижный растворитель поднимется на высоту 10 см, пластинку вынимают из камеры, сушат на воздухе и опрыскивают раствором азотнокислого серебра. Пластинку снова сушат и облучают ультрафиолетовым светом до проявления пятен (5—10 мин.). При наличии гербицида на пластинке появляются черные пятна. Визуально сравнивают размер и интенсивность пятен стандартного раствора и пробы и определяют содержание гербицида в пробе (стандартный раствор наносят в количестве 10—20 мкг).

Расчет производится по формуле:

$$X = \frac{A}{B}, \text{ где:}$$

X — неизвестное содержание в мг/кг или мг/л;

A — экспериментально найденное количество гербицида в мкг;

B — вес пробы в г или мл.

По величине Rf стандартного раствора и пробы идентифицируют исследуемое вещество.

Значение величины Rf характерно на данном сорбенте и в данной системе растворителей. Это значение зависит от ряда условий: качества растворителей, количества нанесенного вещества, толщины слоя сорбента, степени насыщения камеры парами растворителя, линии пробега растворителя.

В сомнительных случаях идентификацию можно произвести также с помощью ультрафиолетовой спектроскопии. Для этого на пластинку наносят две параллельные пробы, одну из которых после хроматографирования закрывают темной

бумагой, а вторую опрыскивают раствором азотнокислого серебра и облучают ультрафиолетовым светом. Элюируют этиловым спиртом предполагаемое пятно 2, 4, 5-Т для первой пробы, фильтруют элюат и измеряют его спектр поглощения в ультрафиолетовой части спектра. При наличии 2, 4, 5-Т наблюдается максимум поглощения при $\lambda = 290$ мт.

Чувствительность метода — 5 мкг в анализируемом объеме или пробе, что составляет 0,005 мг/л или мг/кг.

Метод специфичен в присутствии ДДТ, 2, 4-Д и 2, 4, 5-трихлорфенокси-$\alpha$-пропиновой кислоты.

Если фон на пластинке темный, необходимо провести очистку силикагеля. Очистка производится следующим образом: силикагель заливают разбавленной соляной кислотой (1 : 1) на 18—20 час. Затем промывают водой и кипятят в течение 2—3 часов в разбавленной азотной кислоте (1 : 1) и промывают в течение часа проточной водопроводной водой до нейтральной реакции промывной воды и сушат в течение 4—6 часов при 130°С. Хранят силикагель в склянке с притертой пробкой.

По предложенной методике были выполнены контрольные задачи по определению известных количеств бутилового эфира 2, 4, 5-Т. Результаты определений представлены в таблице.

Таблица

| Наименование объекта | Внесено мкг | Найдено мкг | $R_f$ | % определения | Средний % определенея |
|---|---|---|---|---|---|
| Вода | 5 | 4 | 0,35 | 90 | |
| » | 10 | 8 | 0,36 | 80 | 87,7 |
| » | 20 | 20 | 0,35 | 100 | |
| » | 30 | 27 | 0,38 | 90,9 | |

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКРЕКСА И КАРАТАНА ПРИ РАЗДЕЛЬНОМ ПРИСУТСТВИИ

М. А. Клисенко, А. М. Шмигидина (ВНИИГИНТОКС)

### Акрекс (динобутон)

Действующее начало акрекса 2-фтор-бутил-4, 6-динитрофенилизопропилкарбонат, кристаллическое вещество желтого цвета, темп. плавления 60—61° С. Хорошо растворим в ацетоне, ксилоле, спирте. Растворимость в гексане составляет 1,9%. Выпускается препарат в виде 50%-ного смачивающегося порошка.

### Каратан (аратан, милдекс, динокап)

Действующим началом каратана является 2, 4-динитро-6-фтороксил-фенилкротонат. Химически чистый препарат — вязкая темная жидкость с темп. кипения 138—140° С при 0,05 мм рт. ст. Хорошо растворим в органических растворителях. Выпускается препарат в виде 22—25%-ного смачивающегося порошка.

### Принцип метода

Метод основан на экстракции пестицида из исследуемой пробы хлороформом, отгонке растворителя и последующем хроматографировании в тонком слое силикагеля КСК с цинковой пылью. Подвижной фазой служит система гексан-ацетон (4 : 1). Обнаружение пятен до аминосоединений непосредственно в тонком слое и проявления последних нингидриновым реактивом. Метод позволяет определять 3 мкг акрекса и 5 мкг каратана в пробе.

### Реактивы и растворы

1. Хлороформ, х. ч.
2. Диэтиловый эфир, х. ч.
3. н-Гексан, х. ч.
4. Ацетон. х. ч.
5. Спирт этиловый, ректификат.
6. Кислота соляная, 2н. раствор.
7. Уголь активированный.
8. Кислота уксусная конц., х. ч.
9. Нингидрин, 0,25% раствор в спирте. Перед приготовлением раствора нингидрин перекристаллизовывают. Для этого 5 г нингидрина растворяют в 25 мл 2 н. соляной кислоты и добавляют 1 г активированного древесного угля. Раствор с углем нагревают до кипения, горячий раствор фильтруют (стеклянный фильтр № 2—3). Полученный фильтрат оставляют для кристализации сначала на 4 ч. при комнатной температуре, затем на ночь в холодильнике. Кристаллы собирают на стеклянном фильтре, промывают холодной водой, высушивают на воздухе. Хранят в темной склянке.
10. Нингидриновый реактив. Перед употреблением 10 мл 0,25% раствора нингидрина смешивают с 1 мл конц. уксусной кислоты.
11. Кальций сернокислый ГОСТ 321046.
12. Натрий сернокислый безводный.

13. Силикагель КСК или КСК-2,5. Продажный силикагель измельчают, просеивают через сито 100 меш. Хранят без доступа влаги.

14. Цинк, пыль.

15. Натрий хлористый.

16. Вата медицинская, обезжиренная.

17. Стандартные растворы препаратов. Для приготовления стандартного раствора акрекса 50% порошок препарата дважды перекристаллизовывают из спирта. 10 мг перекристаллизованного акрекса (или 20 мг 50% порошка) растворяют в диэтиловом эфире или ацетоне в мерной колбе на 100 мл.

Стандартный раствор каратана готовят из 25%-ного порошка. 40 мг препарата растворяют также в мерной колбе на 100 мл в диэтиловом эфире или ацетоне. Полученные растворы содержат 100 мкг пестицида в 1 мл. Хранить их желательно в затемненном месте.

### Оборудование и посуда

1. Весы аналитические.
2. Весы технические.
3. Сушильный шкаф.
4. Мельница для размола силикагеля.
5. Баня водяная
6. Сито капроновое, 100 меш.
7. Колбы конические с пришлифованной пробкой, емк. 250 мл.
8. Воронки делительные, емк. 250 мл.
9. Колбы мерные емк. 100 мл.
10. Воронки химические.
11. Прибор для отгонки растворителей с набором грушевидных колб емк. 50—100 мл.
12. Ступка с пестиком.
13. Микропипетки.
14. Капиллярные пипетки.
15. Камера хроматографическая.
16. Эксикатор.
17. Стеклянные пластинки 9×12 см.
18. Цилиндры мерные.

### Приготовление хроматографических пластинок

Стеклянные пластинки размером 9×12 см моют раствором соды, хромовой смесью, водой, сушат, промывают органическим растворителем (эфир, спирт, ацетон) 14 г измель-

ченного и просеянного силикагеля смешивают в ступке с 1,5 г сернокислого кальция, предварительно просушенного при 180°С в течение 6 часов и просеянного, прибавляют 1 г цинковой пыли и суспендируют смесь в ступке в 40 мл дистиллированной воды. Периодически помешивая, полученную суспензию равномерно наносят на 6—7 пластинок (6 мл суспензии на пластинку). Сушат их при комнатной температуре в течение 17—18 часов, хранят в эксикаторе над слоем осушителя.

### Экстракция препаратов из проб

200 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку и экстрагируют ядохимикат 10 мл хлороформа, встряхивая в течение 2—3 мин. Полученный экстракт фильтрованием через слой безводного сернокислого натрия (5—6 г) в конической воронке переносят в колбу для отгонки растворителя. Экстракцию повторяют дважды. Экстракты объединяют. Слой сернокислого натрия в воронке промывают 2 раза 5 мл хлороформа, промывную жидкость объединяют с экстрактом и отгоняют растворитель на водяной бане до 0,5 мл. Остаток хлороформа удаляют продуванием воздуха.

### Хроматографирование

Содержимое колбы после отгонки хлороформа растворяют в 0,2 мл диэтилового эфира и при помощи капиллярной пипетки наносят на пластинку. Операцию повторяют 3—4 раза, каждый раз нанося раствор в центр первого пятна так, чтобы диаметр его не превышал 1 см.

Рядом с пятном пробы (слева и справа) на расстоянии 2 см наносят на пластинку стандартный раствор, содержащий предполагаемое в пробе количество пестицида. Пластинку с нанесенными веществами помещают в хроматографическую камеру с системой растворителей гексан — ацетон (4 : 1). После подъема фронта растворителя на высоту 10 см пластинку вынимают, помещают в вытяжной шкаф на 5—10 мин. для удаления паров растворителя, обрызгивают до влажного состояния нингидриновым реактивом и помещают в сушильный шкаф с температурой 100—150° С на 5—7 мин. в случае определения акрекса и на 7—8 мин, при определении каратана. При такой обработке на оранжево-желтом фоне пластинки проявляется яркое малиновое пятно акрекса $R_f$ 0,48±0,02 или сиреневое каратана $R_f$ 0,49±0,02. Количественное определение препаратов производят сравнением размера и интенсивности окраски пятна ядохимиката из пробы с пятнами стандартного раствора.

### Расчет результатов анализа

Количество акрекса или каратана в пробе в мг на кг рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A}{B}, \text{ где}$$

X — количество пестицида в пробе мг/кг,
A — количество пестицида, найденное в пробе путем сравнения со стандартом, мкг,
B — навеска продукта, взятая для анализа, или объем, г, мл.

Продолжительность анализа составляет:
для воды — 1 ч. 10 мин.

Таблица

**Результаты определения в воде известных количеств акрекса и каратана**

| № п/п | Объект исследования | Пестицид | Внесено мкг | Найдено мкг | % определения | Средний % определен. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Вода | Акрекс | 3 | 3 | 100 | |
| 2. | » | » | 5 | 5 | 100 | |
| 3. | » | » | 10 | 9 | 90 | 96 |
| 4. | » | » | 20 | 20 | 100 | |
| 5. | » | » | 50 | 45 | 90 | |
| 6. | » | Каратан | 3 | следы | | |
| 7. | » | » | 5 | 5 | 100 | |
| 8. | » | » | 10 | 10 | 100 | |
| 9. | » | » | 20 | 18 | 90 | 96 |
| 10. | » | » | 30 | 28 | 93 | |
| 11. | » | » | 50 | 48 | 96 | |

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАПТАНА И ФТАЛАНА В ВОДЕ

Ф. П. Вайнтрауб, Л. П. Дронь
(ВНИИ биологических методов защиты растений)

Каптан $C_9H_8Cl_3NO_2S$, белый кристаллический порошок с температурой плавления 172° С; плохо растворимый в воде и в неорганических маслах, растворяется в хлорированных растворителях до 1—2%.

Фталан $C_9H_4O_2NSCl_2$, белый порошок с температурой плавления 160—163° С, нерастворимый в воде, хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Предложенный метод основан на извлечении каптана и фталана бензолом и определении либо качественно методом тонкослойной хроматографии, либо количественно по реакции с резорцином.

### Реактивы и оборудование

1. Исходные растворы каптана и фталана в бензоле 0,2 мг/мл.
2. Кремневая кислота для люминифоров.
3. Гипс медицинский.
4. Бензол х. ч.
5. Эфир серный.
6. Кислота уксусная ледяная.
7. Резорцин свежесублимированный.
8. Реактив для проявления пластинок.
9. Источник У. Ф. света.
10. Фотоколориметр.
11. Стеклянные пластинки.

На одну пластинку 7,5×15,5 см расходуют 1 г кремневой кислоты для люминофоров, 0,1 гипса и 11,3 мл воды. Встряхивают одну минуту. Наносят на пластинку, оставляют на 30 минут на воздухе и активируют 30 минут при температуре 75° С.

### Методы извлечения и очистки

100 мл воды помещают в делительную воронку, однократно извлекают 20—30 мл бензола, встряхивая в течение 5-ти минут. Образующаяся при этом стойкая эмульсия удаляется при центрифугировании (дважды 3 и 5 минут при 7000 оборотов). После центрифугирования бензол сливают, пробирки 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. Для количественного определения в колодезной воде требуется очистка микросублимацией в вакууме.

### 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-ти 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 темно-коричневых пятен.

$R_f$ каптана 0,3—0,35, $R_f$ фталана 0,55.

Обнаруживаемый минимум составляет 0,5 микрограмма.

Чувствительность качественного метода:

5 микрограммов — ГХЦГ, ДДТ, тиодан, 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 резорцина, и выдерживают при температуре 135—138° С 20 минут. По истечении этого срока пробирки вынимают и, пока резорцин находится в расплавленном состоянии, добавляют несколько мл ледяной уксусной кислоты. Затем пробирки охлаждают под краном до комнатной температуры и доводят объем до 25-ти мл уксусной кислоты. Колориметрируют окрашенный раствор через 5—10 минут при синем светофильтре (428 м/к) 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 холодной 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.

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

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОМЕТРИНА МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ

О. А. Дроздова (ВНИИГИНТОКС)

### Физико-химические свойства препарата.

Прометрин-2-метилтио-4, 6-бис-изопропиламино-симм-триазин.

Химически чистый прометрин представляет собой белый порошок с температурой плавления 120—121° С. Хорошо растворяется в органических растворителях, в воде — 48 мг в литре.

### Принцип метода

Метод основан на экстрагировании прометрина из исследуемой пробы органическим растворителем (хлороформом, эфиром, н-гексаном), очистке экстракта и последующем хроматографировании в тонком слое окиси алюминия. Подвижным растворителем служит смесь гексана и ацетона или четыреххлористого углерода и эфира, взятых в соотношении 4 : 1. Пятна прометрина обнаруживаются на пластинке при опрыскивании проявляющим раствором бромфенолового си-

него и азотнокислого серебра. Количественное определение производится путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартных растворов.

Чувствительность метода для воды составляет 0,05 мг/л. Метод специфичен при отсутствии других серосодержащих органических веществ, дающих окраску с бромфеноловым синим и имеющих одинаковое с прометрином значение $R_f$.

### Приборы и посуда.

Пластинки для хроматографии: стеклянную пластинку размером 9×12 см тщательно вымытую содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенную, покрывают сорбционной массой. Для приготовления сорбционной массы на 22 пластинки смешивают 50 г окиси алюминия с 5 г сернокислого кальция (оба компонента должны быть просеяны через сито). Смесь помещают в колбу, добавляют 75 мл воды и встряхивают 15 минут на аппарате для встряхивания. Около 5 г массы (одну чайную ложку) наливают на пластинку и, покачивая, равномерно распределяют на поверхности. Сушат пластинки в течении ночи при комнатной температуре и хранят в эксикаторе.

Шкаф сушильный.

Аппарат для встряхивания.

Прибор для отгонки растворителя.

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

Камера для опрыскивания — стеклянный сосуд диаметром 17—18 см и высотой 15—16 см.

Пульверизаторы стеклянные.

Шприц медицинский туберкулиновый на 1 мл.

Колбы мерные на 50—100 мл.

Колбы емкостью 250—300 мл или 100—150 мл.

Воронки конические.

Пипетки с оттянутым концом.

Фильтры бумажные.

Баня водяная.

Сито металлическое с диаметром отверстий 2—3 мм.

### Реактивы и растворы.

Окись алюминия для хроматографии 2 степени активности по Брокману с размером частиц не более 100 меш.

Кальций сернокислый ч. д. а. ГОСТ 32 10—46. Просушивают в сушильном шкафу при температуре 150° С в течении 6 часов, хранят в банке с притертой пробкой.

Натрий сернокислый безводный ч. д. а. свежепрокаленный, хранят в банке с притертой пробкой.

Эфир медицинский для наркоза.

Хлороформ ч. д. а.

Четыреххлористый углерод ч. д. а.

Н-гексан ч. д. а.

Стандартный раствор прометрина в гексане с содержанием 100 или 200 мкг/мл.

Проявляющие реактивы: № 1 смесь равных объемов бромфенолового (0,4% ацетоновый раствор) и азотнокислого серебра (2% водный раствор).

№ 2 лимонная кислота (4% водный раствор).

№ 3 перманганат калия (0,25% водный раствор).

Вода дистиллированная.

### Экстракция из пробы.

200 мл воды помещают в делительную воронку и трижды экстрагируют прометрин хлороформом по 20 мл. Экстракты объединяют, фильтруют через коническую воронку с б/в $Na_2SO_4$ (5 г) в колбу прибора для отгонки растворителя и отгоняют хлороформ досуха (0,1 мл).

### Хроматографирование.

На середину хроматографической пластинки на расстоянии 1,5 см от края при помощи пипетки наносят исследуемую пробу в одну точку так, чтобы размер пятна не превышал 10—12 мм. Колбу с пробой трижды тщательно смывают небольшими порциями эфира (0,5 мл), которые наносят на пластинку в центр того же пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см наносят с помощью шприца стандартные растворы прометрина так, чтобы одно пятно содержало 5—10, а второе 10—20 мкг препарата.

Пластинку с нанесенными пятнами помещают в камеру для хроматографирования, в которую налита смесь четыреххлористого углерода и эфира для почвы или н-гексана и ацетона для воды в соотношении 4 : 1. Смесь может быть использована только однократно.

Край пластинки погружают в растворитель не более, чем на 0,5 см. После того, как фронт растворителя поднимется приблизительно на 10 см, пластинку вынимают из камеры, отмечают линию фронта и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения растворителя. Затем пластинку помещают горизонтально в камеру для опрыскивания, опрыскивают проявляющим реактивом № 1 и помещают ее в сушильный шкаф на 20 минут при температуре 50° С.

После охлаждения пластинку опрыскивают проявляющим реактивом № 2. В случае наличия прометрина в пробе на пластинке проявляется синее пятно, расположенное на одинаковом уровне и аналогичное пятнам стандартных растворов.

Для закрепления окраски пластинку опрыскивают затем реактивом № 3.

Количественное определение прометрина производится путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятна пробы с интенсивностью окраски и размером пятна стандартных растворов.

Расчет результатов анализа производится по формуле $X = \frac{A}{B}$.

где X — содержание прометрина в анализируемой пробе в мг/л или в мг/кг;

А — количество прометрина, найденное путем визуального сравнения пробы со стандартными растворами в мкг;

Б — навеска исследуемой пробы в г или мл.

Для оценки воспроизводимости анализа с помощью метода хроматографии в тонком слое были произведены определения известных количеств прометрина, внесенных в пробы воды и почвы. Найдено, что процент определения заданных количеств прометрина в почве и в воде составляет 70—80%.

Необходимо отметить, что количественное определение прометрина с надежной точностью можно проводить лишь до 50—60 мкг в пробе. При большом содержании препарата на пластинке получаются пятна интенсивно окрашенные и их трудно сравнивать со стандартными пятнами. В этом случае для анализа берут пропорциональную часть экстракта с последующим пересчетом.

Средняя величина $R_f$ составляет $0{,}5 \pm 0{,}04$ для подвижной фазы гексан: ацетон и $0{,}6 \pm 0{,}03$ для подвижной фазы четыреххлористый углерод: эфир, взятых в соотношении 4 : 1.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОПАНИДА В ВОДЕ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ

Л. С. Самосват (ВНИИГИНТОКС)

### Физико-химические свойства препарата.

**Пропанид** (стам Ф-34, рогью) $C_9H_9NOCl_2$, 3, 4-дихлоранилид пропионовой кислоты. Молекулярный вес 217,92. Очищенный пропанид представляет собой светлые «листочки» без запаха. Температура плавления 87—90°. Не растворим в

воде, хорошо растворяется в органических растворителях. Технический препарат окрашен в темный цвет.

### Принцип метода.

Метод основан на извлечении пропанида из исследуемой пробы органическим растворителем (хлороформ, эфир), очистке экстракта и последующем хроматографировании в тонком слое окиси алюминия. Подвижным растворителем служит смесь четыреххлористого углерода и эфира в соотношении 1 : 1. Пятна пропанида обнаруживаются на пластинке после проведения ряда последовательных операций:

1. Термическое разложение пропанида.
2. Диазотирование полученных ароматических аминов нитритом натрия.
3. Азосочетание солей фенилдиазония с альфа-нафтолом.

Количественное определение производится путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартных растворов.

Чувствительность составляет 10 мкг в 200 мл воды (0,05 мг/л).

### Реактивы и растворы

Окись алюминия для хроматографии. II степени активности размером частиц не менее 100 меш.

Кальций сернокислый, чда, ГОСТ 3210-46. Просушивают в сушильном шкафу 6 часов при 150° С, хранят в банке с притертой пробкой.

Натрий сернокислый, безводный, чда, прокаленный.

Эфир медицинский для наркоза.

Хлороформ, чда.

Четыреххлористый углерод, чда.

Кислота серная, хч, концентрированная.

Едкий натр, хч.

Н-гексан, хч.

Спирт метиловый, хч или этиловый, ректификат.

Стандартный раствор пропанида в спирте с содержанием 200 мкг/мл.

Проявляющий реактив № 1: к раствору 4 мл концентрированной соляной кислоты в 46 мл воды прибавляют 1 г нитрата натрия, хч.

Проявляющий реактив № 2: к раствору 2,8 г щелочи калия в 50 мл воды прибавляют 0,1 г альфа-нафтола, чда.

ПРИМЕЧАНИЕ: проявляющие реактивы применяют только свежеприготовленные, расход первого примерно втрое меньше, чем второго.

Вода дистиллированная.

### Приборы и посуда.

Пластинки для хроматографии. Стеклянную пластинку размером 9×12 см тщательно промытую содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенную, покрывают сорбционной массой. Для приготовления сорбционной массы на 11 пластинок смешивают 50 г окиси алюминия с 5 г сернокислого кальция (оба компонента просеивают через сито). Смесь помещают в колбу, перемешивают, добавляют 75 мл воды и встряхивают 15 мин на аппарате для встряхивания. Около 10 г массы (2 чайных ложки) наливают на пластинку и, покачивая, равномерно распределяют по поверхности. Сушат пластинки в течение ночи при комнатной температу и хранят в эксикаторе.

Шкаф сушильный.

Аппарат для встряхивания.

Прибор для отгонки растворителя.

Камера для хроматографирования,— стеклянный сосуд с притертой крышкой, можно использовать эксикатор.

Камера для опрыскивания,— стеклянный колпак.

Пульверизаторы стеклянные,

Шприц медицинский туберкулиновый, емкостью 1 мл.

Колбы мерные, емкостью 50 мл.

Колбы конические, емкостью 350 мл с притертой пробкой.

Воронки делительные, емкостью 300 мл.

Воронки конические.

Пипетки с оттянутым концом.

Фильтры бумажные.

Сито металлическое с диаметром отверстий 1—2 мм.

Баня водяная.

Сито капроновое 100—150 меш.

### Экстракция из пробы

200 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку и трижды экстрагируют хлороформом по 30 мл. Общий экстракт высушивают, пропуская через коническую воронку с безводным сернокислым натрием, помещают в колбу прибора для отгонки растворителя и отгоняют его досуха.

### Хроматографирование

На середину хроматографической пластинки на расстоянии 1,5 см от края при помощи пипетки наносят исследуемую пробу в одну точку так, чтобы размер пятна не превышал 10—12 мм. Колбу с пробой 3—4 раза тщательно ополаскивают небольшими порциями эфира, которые переносят на

пластинку в центр пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 20 мм наносят с помощью шприца стандартный раствор пропанида так, чтобы одно пятно содержало 10, а второе 20 мкг препарата.

Пластинку с нанесенными пятнами помещают в камеру для хроматографирования, в которую налита смесь четыреххлористого углерода и эфира в соотношении 1 : 1. Край пластинки погружают в растворитель не более, чем на 5 мм. После того, как фронт растворителя поднимется приблизительно на 10 см, пластинку вынимают, отмечают линию фронта и оставляют на несколько минут на воздухе для испарения растворителя. Затем пластинку помещают в сушильный шкаф, нагретый до 160—170° и выдерживают при этой температуре в течение часа. Вынутую пластинку помещают горизонтально в камеру для опрыскивания и опрыскивают проявляющим реактивом № 1 и сразу же реактивом № 2.

При наличии пропанида в пробе на пластинке появляется пятно оранжево-красного цвета, расположенное на одинаковом уровне и аналогичное по цвету пятнам стандартных растворов.

Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартных растворов.

Расчет результатов анализа производится по формуле:

$$X = \frac{А}{Б}$$

где X — содержание пропанида в анализируемой пробе в мг/л или мг/кг.

А — количество пропанида, найденное путем визуального сравнения пробы со стандартными растворами.

Б — навеска исследуемой пробы в мл или г.

Для оценки точности анализа с помощью метода хроматографии в тонком слое были проведены определения известных количеств пропанида, внесенных в пробы воды. Найдено, что точность определения заданных количеств составляет 70—80%.

Необходимо отметить, что количественное определение пропанида с надежной точностью можно проводить только до 30—40 мкг в пробе. При большем содержании препарата пятна на пластинке получаются размытыми, что затрудняет сравнение их со стандартами. В этом случае для анализа следует использовать пропорциональные части экстрактов с последующим пересчетом.

Средняя величина $R_f$ из 20 опытов составляет $0{,}32 \pm 0{,}05$.

Л 86813 от 18/XI-70 г. Зак. 1977 Объем 3,25 печ. л. Тир. 5000

Типография Министерства здравоохранения СССР

gost.e-ecolog.ru