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

МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, ФУРАЖЕ, ПОЧВЕ И ВОДЕ

(ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ ПЕСТИЦИДЫ)

Часть II

Москва — 1968

gost.e-ecolog.ru

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

Утверждаю:
Заместитель Главного
санитарного врача СССР
Д. Н. ЛОРАНСКИЙ
23 августа 1967 г.

МЕТОДЫ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, ФУРАЖЕ, ПОЧВЕ И ВОДЕ

(ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ ПЕСТИЦИДЫ)

Часть II

ИЗДАТЕЛЬСТВО «КОЛОС»
Москва — 1968

Редакционная комиссия:

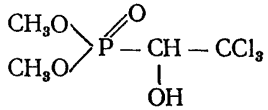
З. Н. Богомолова, Ф. П. Вайнтрауб, Ф. Г. Дятловицкая,

М. А. Клисенко, Л. А. Стемпковская

Ответственный редактор *Е. С. Косматый*

ХЛОРОФОС (диптерекс)

(0,0-диметил-2,2,2-трихлор-1-оксиэтил-фосфонат)



Мол. вес 257,45

Белое твердое вещество с точкой плавления 78—80° С, растворяется в воде при 25° до 15,4%, а также в хлороформе, бензоле, н-гексане, ацетоне, этиловом спирте и др.

В водных растворах хлорофос наиболее устойчив при pH 1—5. При pH выше 7 он быстро подвергается гидролизу с образованием ДДВФ (0, 0,-диметил-2,2-дихлорвинилфосфат), который при pH 8 интенсивно разлагается на продукты, не обладающие токсичностью.

ХРОМАТОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОФОСА В РАСТЕНИЯХ

Принцип метода *

Метод определения остатков хлорофоса (ХФ) основан на экстракции его из пробы хлороформом, очистке экстракта от примесей растительного происхождения и продуктов его распада.

Реактивы и посуда

Хлорофос очищенный.
Хлороформ медицинский очищенный.
н-Гексан перегнанный.
Этиловый спирт перегнанный.

* Разработан Украинским н.-и. институтом защиты растений (Е. С. Косматый, И. Б. Миронова, Л. Т. Бугаенко).

Стандартный раствор ХФ. Приготовляют ацетоновый раствор с содержанием ХФ 100 мкг/мл.

ДДВФ стандартный раствор в ацетоне, 100 мкг/мл.

Сернокислый натрий безводный.

Резорцин, 2%-ный раствор.

Карбонат натрия, х. ч. раствор.

Хлорид лития, 0,01 н. раствор.

Тетраметил-аммоний бромистый, 0,01 н. раствор.

Хроматографическая бумага марки «Б» Ленинградской фабрики.

Колбы конические 700 мл с притертой пробкой.

Воронки ∅ 12—14 см.

Аппарат для встряхивания.

Пульверизатор стеклянный.

Микропипетка на 0,1 мл с ценой деления 0,01 мл.

Камера для хроматографирования.

Электрическая водяная баня.

Полярограф.

Ход анализа

Навеску растения 100 г измельчают на терке или в фарфоровой ступке, переносят в коническую колбу и заливают хлороформом. Содержимое колбы встряхивают примерно около 1—1,5 часа на аппарате для встряхивания. Жидкость отделяют фильтрованием, экстракты соединяют и обезвоживают безводным сернокислым натрием. Растворитель отгоняют почти досуха на водяной бане. Остаток растворителя удаляют теплым воздухом (60°). Сухой остаток обрабатывают 4—5 раз дистиллированной водой (по 5—6 мл). Водные экстракты соединяют вместе, переносят в делительную воронку и промывают н-гексаном 3—4 раза, для чего последнего берут по 15 мл. Гексановый слой удаляют, а из водного слоя экстрагируют ХФ хлороформом 4—5 раз. Каждый раз хлороформа берут по 30—40 мл.

Хлороформенные экстракты соединяют, и растворитель на водяной бане отгоняют до объема 0,5 мл. Дальше остаток экстракта хроматографируют при комнатной температуре 4—5 часов. Подвижным растворителем служит петролейный эфир (температура кипения до 70°), насыщенный метанолом. На листок хроматографической бумаги, разделенный двумя прорезями на три полоски (7 см шириной и 48 см длиной), наносят параллельно две пробы — одну для количественного, а другую — для качественного определения ХФ; на третью полоску наносят стандартный раствор ХФ.

После хроматографирования полоски бумаги вынимают из камеры и сушат на воздухе до полного удаления паров подвижного растворителя. Затем по линиям прореза хроматограмму разрезают на три части. Одну из них оставляют для количественного определения ХФ, а вторую и третью проявляют для установления места положения ХФ на хроматограмме.

Проявителем служит смесь — 2%-ный водный раствор резорцина +1,0 М раствор карбоната натрия. После опрыскивания хроматограмму помещают в сушильный шкаф при температуре 50—55° на 10—15 минут. При этом на хроматограмме пятно ХФ окрашивается в розовый цвет.

В этих условиях можно хроматографировать смесь ХФ и ДДВФ. На хроматограмме проявляются два пятна: первое с $Rf=0{,}14$ для ХФ, а второе с $Rf=0{,}76$ для ДДВФ.

Для количественного определения остатков ХФ поступают следующим образом.

Пользуясь проявленной хроматограммой, на непроявленной хроматограмме черным карандашом отмечают участок отложения хлорофоса и вырезают его. Отрезанный кусочек бумаги разрезают на мелкие полоски, помещают их в пробирку с этиловым спиртом, нагревают до 35° на водяной бане и экстрагируют из них ХФ. Экстракт количественно переносят в стаканчик для полярографирования, упаривают его досуха, прибавляют в качестве фона 3 мл 0,01 н. водного раствора тетраметиламмонийбромида или 0,01 н. раствора хлорида лития и полярографируют.

Далее в электролизер прибавляют 0,1 или 0,2 мл стандартного раствора с известным содержанием ХФ и снова полярографируют. По разности между высотой волны для испытуемого раствора + + стандарт и высотой волны испытуемого раствора находят высоту волны для проявленного стандарта.

Полярографирование проводят на полярографе любой марки с выносным анодом, в качестве которого используют насыщенный каломельный электрод (потенциал его условно принимают за нуль). Анод с электролизером соединяют при помощи агар-агарового ключа, приготовленного на растворе хлористого калия. Кислород из раствора удаляют пропусканием водорода в течение 20 мин. Водород получают электролизом 28—30%-ного раствора едкого натра.

Измерение ведут при чувствительности гальванометра $= {}^1/_{10}$ или ${}^1/_{20}$. Волна ХФ на фоне 0,01 н. раствора тетраметиламмонийбромида появляется при потенциале 0,72 вольта.

Содержание хлорофоса в мг/кг пробы рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{h \cdot a}{(h' - h) \cdot P},$$

где

h — высота волны исследуемого раствора, мм;

h' — высота волны исследуемого раствора + стандартный раствор, мм;

a — количество ХФ, прибавленного со стандартным раствором, мкг;

P — навеска растительной пробы, г.

Определение ХФ в яблоках и картофеле может быть проведено

полярографическим методом без предварительного хроматографического выделения его.

При полярографическом определении ХФ его извлекают из растительных проб хлороформом, растворитель отгоняют почти досуха, а следы растворителя удаляют теплым воздухом.

Из сухого остатка ХФ извлекают водным 0,01 н. раствором тетраметиламмонийбромида или раствором 0,01 н. хлорида лития.

Раствор фильтруют через маленький бумажный фильтр. Фильтрат собирают и полярографируют, как описано выше.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАФОСА И ТИОФОСА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Принцип метода*

Метод определения метафоса и тиофоса в растительных пищевых продуктах основан на экстракции препарата серным эфиром; отделении п-нитрофенола, могущего присутствовать в экстракте, путем промывания экстракта водным раствором едкой щелочи; щелочном гидролизе препарата с последующим колориметрическим определением в виде п-нитрофенолята.

Чувствительность определения — 0,05 мг/кг.

Реактивы и растворы

Стандартный раствор п-нитрофенола. 0,02 г п-нитрофенола (х. ч.) растворяют в мерной колбе на 100 мл дистиллированной водой. 10 мл этого раствора переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят объем жидкости водой до метки. Стандартный раствор содержит 0,02 мг п-нитрофенола в 1 мл. Готовят его непосредственно перед употреблением.

Пергидроль, 30%-ный, х. ч.

Эфир серный, х. ч.

Натрий едкий, х. ч., 0,5%-ный и 20%-ный водные растворы.

Натрий сернокислый безводный, х. ч.

Осветляющая смесь. Ее готовят путем смешения 45 г хлористого натрия и 5 г углекислого натрия. Реактивы хорошо перемешивают в ступке.

Приборы и посуда

Прибор для гидролиза — колба емкостью 50 мл с пришлифованным обратным холодильником.

Делительная воронка емкостью 250 мл.

Пробирки колориметрические.

Пипетки, мерные колбы на 100 мл, конические колбы и т. п.

---

* Разработан Киевским н.-и. институтом гигиены питания МЗ УССР (М. А. Клисенко).

Баня водяная.
Стеклянные фильтры № 1.
Трубки резиновые, зажимы.
Овощная терка.

Описание определения

150—200 г исследуемого продукта измельчают и экстрагируют в делительной воронке серным эфиром в течение часа.

Эфирную вытяжку отгоняют до объема 50—75 мл и переносят в сухую делительную воронку. Приливают 25 мл 0,5%-ного раствора едкого натра и энергично встряхивают 3—4 минуты. После разделения жидкостей отделяют водный слой и вновь промывают эфирный экстракт 0,5%-ным раствором едкого натра до тех пор, пока щелочной слой не будет бесцветным. К оставшемуся в делительной воронке эфирному раствору прибавляют 7—10 г безводного сернокислого натрия, несколько раз встряхивают и оставляют на 5—10 минут. После этого количественно переносят эфирный раствор в колбу прибора для гидролиза и медленно испаряют эфир на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 4—5 мл пергидроля, присоединяют колбу к холодильнику и кипятят до тех пор, пока жидкость в колбе не обесцветится. Колбу охлаждают, вносят по каплям 2 мл 20%-ного раствора едкого натра и осторожно нагревают с обратным холодильником 20 минут. В присутствии тиофоса (метафоса) раствор окрашивается в желтый цвет. После охлаждения вносят осветляющую смесь в таком количестве, чтобы она выпала в осадок. Жидкость несколько раз встряхивают и фильтруют через стеклянный фильтр № 1 в колориметрическую пробирку. Фильтрат промывают дистиллированной водой, доводят объем фильтрата до 10 мл. Через 20 минут сравнивают интенсивность окраски со стандартными растворами.

Стандартную шкалу готовят параллельно с пробой.

В ряд колориметрических пробирок вносят 0; 0,1; 0,2; 0,3; 1 мл стандартного раствора п-нитрофенола. Объем жидкости во всех пробирках доводят до 8 мл, прибавляют по 2 мл 20%-ного раствора едкого натра и оставляют на 20 минут. Шкала устойчива в течение 3—5 дней.

Можно пользоваться фотоколориметром любой системы. В этом случае по полученной серии стандартов строят калибровочный график, используя для измерений синий светофильтр.

Расчет анализа проводят по формуле:

$$X = \frac{G \cdot K}{P},$$

где

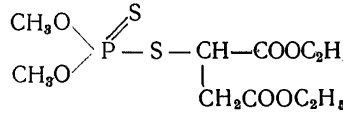
X — содержание тиофоса или метафоса в анализируемой пробе, мг/кг;

G — количество п-нитрофенола, найденное по стандартной шкале или калибровочному графику;
K — коэффициент пересчета п-нитрофенола, равный для метафоса 1,89 и для тиофоса 2,09;
P — навеска пробы, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОФОСА, МЕТИЛМЕРКАПТОФОСА, ПРЕПАРАТА М-81 И ТИОФОСА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

КАРБОФОС (малатион)

(1,2-дикарбэтоксиэтилдиметилдитиофосфат).

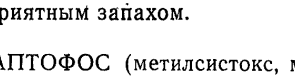


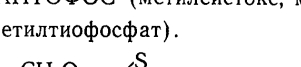
Мол. вес 330,37

Химически чистый дикарбэтоксиэтилдиметилдитиофосфат представляет собой маслянистую бесцветную жидкость со слабым неприятным запахом. Хорошо растворяется в органических растворителях, в воде нерастворим. Выпускаемый промышленностью препарат — густая жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета с сильным неприятным запахом.

МЕТИЛМЕРКАПТОФОС (метилсистокс, метилдеметон)

(β-меркаптоэтилдиметилтиофосфат).

Тионовый изомер 

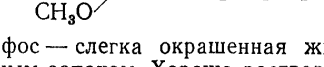
Тиоловый изомер 

Мол. вес 230,29

Метилмеркаптофос — слегка окрашенная жидкость со специфическим неприятным запахом. Хорошо растворим в органических растворителях. Растворимость в воде тионового изомера — 0,03%, тиолового — 0,3%.

ПРЕПАРАТ М-81 (интратион)

(0,0-диметил-β-этилмеркаптоэтилдитиофосфат).

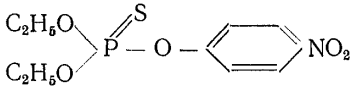


Мол. вес 246,36

Химически чистый препарат М-81 представляет собой прозрачную жидкость с неприятным запахом. Хорошо растворяется в органических растворителях.

ТИОФОС (паратион)

(0,0-диэтил-4-нитрофенилтиофосфат).



Мол. вес 291,27

Чистый диэтил-4-нитрофенилтиофосфат — слабожелтая жидкость, застывающая при 6,0° С. Хорошо растворим в спиртах, ацетоне, эфире и других органических растворителях. Препарат разрушается под действием солнечного света.

Технический тиофос — коричнево-красная жидкость с характерным запахом. Технический продукт содержит различные примеси, главным образом п-нитрофенол.

Принцип метода *

Фосфорорганические ядохимикаты извлекают из растительных пищевых продуктов органическими растворителями, отделяют путем хроматографии от мешающих примесей и фосфатидов, присущих самому растению, разрушают смесью минеральных кислот и марганцовокислым калием до неорганического фосфата и определяют по фосфору в виде синего фосфорно-молибденового гетерополикомплекса.

Чувствительность определения — 0,15 мг препарата в 1 кг анализируемого продукта.

Реактивы и растворы

Хлороформ химически чистый, перегнанный. Необходим для определения метилмеркаптофоса, препарата М-81 и тиофоса.

Диатомит — порошок Каменец-Подольского месторождения, необходим для определения препарата М-81.

Алюминия окись для хроматографии Ф-1, К-2, ТУМХП 2962—54, влажность 15%. Необходима для определения метилмеркаптофоса и карбофоса.

Алюминия окись, обработанная соляной кислотой, необходима для определения тиофоса. 200 г окиси алюминия химически чистой заливают 300 мл 2 н. соляной кислоты на 10—12 часов. Смесь периодически перемешивают. После этого адсорбент промывают

* Разработан Киевским н.-и. институтом гигиены питания МЗ УССР (М. А. Клисенко, Г. А. Исаева, К. К. Еношевская).

водой до нейтральной реакции по лакмусу промывных вод, рассыпают тонким слоем и сушат при комнатной температуре до влажности 15%.

Натрий сернокислый безводный, химически чистый.

Аммоний молибденовокислый 0,02 М раствор в 10 н. серной кислоте. 6,18 г реактива растворяют в 250 мл 10 н. серной кислоты. Раствор рекомендуется хранить в склянке из темного стекла.

Окисляющая смесь. Готовят путем растворения 0,5 г растертого в порошок марганцовокислого калия в 10 мл серной кислоты, уд. вес 1,84. Реактив хранят в склянке с притертой пробкой. Срок годности реактива 5 дней.

Гидразин сернокислый, 0,13%-ный раствор.

Калий фосфорнокислый однозамещенный, стандартный раствор, содержащий 0,001 мг фосфора в 1 мл. Готовят следующим образом: 0,2742 г однозамещенного фосфорнокислого калия растворяют в 250 мл дистиллированной воды, подкисленной несколькими каплями серной кислоты. Раствор годен в течение 2—3 недель. 1 мл его вносят в мерную колбу на 250 мл и доливают слегка подкисленной водой до метки. Раствор готовят непосредственно перед употреблением. 1 мл его содержит 0,991 мг фосфора.

Аппаратура и посуда

Установка для хроматографирования. Перед хроматографированием колонку (стеклянная трубка, зауженная книзу, 200×20 мм) заполняют адсорбентом. Для этого в узкий конец помещают небольшой ватный тампон и сверху наливают взвесь адсорбента в органическом растворителе в таком количестве, чтобы после оседания высота слоя его была 5 см. На слой адсорбента насыпают слой безводного сернокислого натрия.

Прибор для отгонки растворителя с пришлифованными колбами из термостойкого стекла на 100 мл и 15—20 мл.

Пробирки колориметрические.

Широкогорлые склянки с притертыми пробками.

Делительные воронки на 300—500 мл.

Пипетки, мерные колбы на 250 мл, мерный цилиндр на 100 мл.

Водоструйный насос или аспиратор.

Баня парафиновая.

Электроплитка.

Термометр на 200° С.

Трубки резиновые, зажимы.

Ход анализа

100 г измельченного на овощной терке продукта переносят в стеклянную банку с притертой пробкой или делительную воронку, добавляют 60—75 мл растворителя и энергично встряхивают в течение 25—30 минут. Экстракт сливают в колбу на 100—150 мл.

К исследуемой пробе продукта вновь прибавляют 20—25 мл растворителя и продолжают экстракцию еще 10—15 минут. Экстракты объединяют и хроматографируют через слой адсорбента и безводного сернокислого натрия, предварительно смоченные растворителем. При хроматографии фосфатиды растения задерживаются адсорбентом, инсектицид остается в элюате.

В таблице приведены растворители и адсорбенты, соответствующие определенным ядохимикатам.

Препарат	Растворитель	Адсорбент
Карбофос	Хлороформ	Окись алюминия
Метилмеркаптофос	Хлороформ	Окись алюминия
Препарат М-81	Хлороформ	Диатомит
Тиофос	Хлороформ	Окись алюминия, обработанная 2 н. соляной кислотой

После хроматографирования колонку промывают 15 мл растворителя. Фильтрат переносят в колбу перегонного аппарата на 100 мл и отгоняют на водяной бане растворитель до объема 10—15 мл. Оставшийся раствор количественно переносят в колбочку на 15—20 мл и испаряют досуха под небольшим разряжением водоструйного насоса. К сухому остатку добавляют 2,5 мл концентрированной азотной кислоты, 0,1 мл окисляющей смеси. Колбочку осторожно встряхивают и помещают в парафиновую баню, нагретую до температуры не выше 65—70°. Температуру бани медленно поднимают до 175—180° С *.

Исследуемый раствор нагревают до полного удаления паров азотной кислоты. После этого на электроплитке выпаривают оставшийся раствор досуха. Далее после охлаждения колбочки к сухому остатку прибавляют дистиллированную воду и раствор количественно переводят в колориметрическую пробирку, затратив на эту операцию 6—7 мл воды. Туда же вносят 1 мл 0,002 М раствора молибдата аммония. Пробирку встряхивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 минут. После охлаждения к раствору прибавляют 1,6 мл 13%-ного раствора сернокислого гидразина и доводят объем жидкости дистиллированной водой до 10 мл.

Пробирку вновь энергично встряхивают, нагревают на кипящей водяной бане 15 минут, охлаждают и сравнивают окраску исследуемого раствора с окраской растворов стандартной шкалы.

* При определении особое внимание следует обращать на температуру водяной бани при отгонке хлороформа и на начальную температуру парафиновой бани. При определении метилмеркаптофоса температура водяной бани при отгонке хлороформа не должна быть выше 65°. Вследствие летучести препарата повышение температуры водяной бани ведет к снижению процента определения до 40—45. Так же снижаются результаты определения, если начальная температура парафиновой бани выше 70°.

Стандартную шкалу готовят параллельно с пробой. Для приготовления ее в ряд колориметрических пробирок вносят 0; 1; 1,5 ... 5 мл стандартного раствора однозамещенного фосфорнокислого калия, что соответствует 0; 0,001; 0,0015 ... 0,005 мг фосфора. Объем жидкости во всех пробирках дистиллированной водой доводят до 7 мл, затем в пробирки со стандартными растворами вносят по 1 мл раствора молибдата аммония, пробирки встряхивают и помещают в кипящую водяную баню на 10 минут. После охлаждения растворов в каждую пробирку вносят 1,6 мл раствора сернокислого гидразина, дистиллированной водой объем жидкости доводят до 10 мл, пробирки энергично встряхивают и вновь помещают на 15 минут в кипящую водяную баню. По полученной серии стандартов строят калибровочный график, применяя при измерении величины светопоглощения красный светофильтр.

Количество препарата в мг/кг продукта вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot K}{P},$$

где

G — количество фосфора, найденное в пробе, мкг;

P — навеска продукта, взятая для анализа, г;

K — коэффициент пересчета фосфора на исследуемый препарат.

Значения K приведены в таблице.

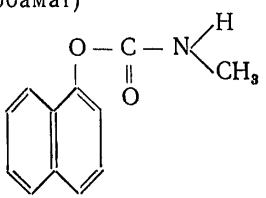
Карбофос	10,64
Метилмеркаптофос	7,43
Препарат М-81	7,94
Тиофос	9,39

Определение в вине и виноградном соке

50 мл вина или виноградного сока помещают в склянку с притертой пробкой или делительную воронку емкостью 200—300 мл, прибавляют 50 мл серного эфира и энергично встряхивают в течение 10—15 минут. Эфирный экстракт с целью удаления влаги фильтруют через слой сернокислого натрия. Фильтрат собирают в колбочку перегонного аппарата и отгоняют растворитель. Дальнейший ход анализа и расчет аналогичны описанным выше, т. е. к сухому остатку прибавляют 2,5 мл азотной кислоты и 0,1 мл окисляющей смеси и т. д.

СЕВИН

(1-нафтил-N-метилкарбамат)



Мол. вес 201,2

Химически чистый севин — кристаллическое вещество белого цвета со слабым запахом. Устойчив на свету при повышенных температурах (до 70°) и хранении. В щелочных растворах быстро гидролизуется. В воде нерастворим, растворим в большинстве органических растворителей.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕВИНА В ПЛОДАХ

Принцип метода *

Основан на экстракции севина петролейным эфиром или другим органическим растворителем, очистке экстракта от мешающих определению примесей, омылении раствором едкого натра до 1-нафтола и сочетании последнего в щелочной или кислой среде с диазотированным п-нитроанилином, в результате чего получается азосоединение синего цвета.

Чувствительность хроматографического метода меньше 1 мкг, а колориметрического — 0,03—0,1 мг/кг.

Реактивы и растворы

Эфир петролейный, точка кипения 40—90°, перегнанный (или бензол х. ч.).

Метанол х. ч.

Натрий хлористый х. ч.

Бензол перегнанный.

Бумага для хроматографии.

Ацетон х. ч.

Натрий едкий х. ч.

Спирт н-бутиловый х. ч.

п-Нитрофенилдиазоний солянокислый свежеприготовленный. К 0,02%-ному раствору п-нитроанилина в 0,1 н. соляной кислоте доливают в 10 раз меньшее количество 0,8%-ного раствора нитрата натрия. Раствор готовят в колбочке, погруженной в ледяную воду.

Стандартный раствор севина. 100 мг севина, х. ч., растворяют в мерной колбе в 100 мл петролейного эфира или бензола. 1 мл этого раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки тем же растворителем. 1 мл раствора содержит 10 мкг севина.

---

* Разработан Н.-и. институтом защиты растений юго-западных районов Молдавской ССР (Л. М. Фукельман).

Приборы и посуда

Сосуд для хроматографирования на бумаге.

Колбы круглодонные на 100—150 мл с пришлифованными нисходящими холодильниками.

Воронки делительные на 250 мл.

Пипетки емкостью 0,1 мл.

Колориметр.

Пульверизатор стеклянный.

Ход анализа

Навеску в 100 г (из средней пробы в 1 кг) заливают петролейным эфиром или бензолом. Через 24 часа эфир сливают и плоды ополаскивают тем же растворителем.

Экстракт отгоняют почти досуха на водяной бане. Остаток в колбе растворяют в 20 мл метанола, раствор переносят в делительную воронку емкостью 250 мл и к нему добавляют 30 мл дистиллированной воды. При этом выпадают воск и красящие вещества, которые удаляют взбалтыванием с 10 мл петролейного эфира в течение 2—3 минут. Взбалтывание проводят 3 раза общим количеством 30 мл петролейного эфира. Чтобы избежать образование эмульсии, в делительную воронку всыпают 2—3 г хлористого натрия. Затем воднометаноловый раствор трижды взбалтывают с 200 мл бензола: первый раз со 100 мл, а во второй и третий — с 50 мл. Севин переходит в бензол. Замеряют объем бензольного экстракта, сушат его безводным сернокислым натрием и используют для хроматографического или колориметрического определения.

Хроматографическое определение

$^1/_3$ бензольного экстракта упаривают на водяной бане до объема 0,3—0,5 мл и остаток в количестве 0,1 мл переносят пипеткой на полосу хроматографической бумаги в определенную точку. Затем колбу дважды промывают 0,2—0,4 мл бензола, который также наносят в ту же точку бумаги. Диаметр пятен на бумаге не должен превышать 1 см.

Исследуемые растворы наносят на бумагу в точки, находящиеся на расстоянии 3 см от нижнего края и 2,5 см от боковых краев. Между собой точки нанесения должны быть на расстоянии 3 см друг от друга. Затем полосу бумаги погружают в сосуд для хроматографирования в подвижный растворитель (80% дистиллированной воды и 20% ацетона) на глубину 1,2 см от нижнего края, и жидкости дают подняться на высоту 15—16 см, на что уходит приблизительно 2 часа. Затем бумагу из сосуда вынимают и растворитель испаряют на воздухе, после чего его опрыскивают 1,5%-ным раствором едкого натра в смеси метилового и н-бутило-

вого спиртов (1 : 1), в результате чего севин омыляется до 1-нафтола.

Хроматограммы проявляют после испарения спирта путем опрыскивания бумаги смесью 0,1%-ного раствора п-нитроанилина в 0,1 н. соляной кислоте с 4%-ным водным раствором нитрата натрия. Смесь указанных растворов готовят в отношении 10 : 1 в колбочке, помещенной в ледяную воду. В результате опрыскивания бумаги раствором хлористоводородной соли п-нитрофенилдиазония происходит сочетание с 1-нафтолом и появляются синие пятна в тех местах на бумаге, где находился севин.

При анализе чистого препарата пятна получаются в виде синих кружков. *Rf* для севина при 25° равен приблизительно 0,76, а для 1-нафтола — 0,5.

При анализе севина из растительной ткани или плодов получают синие полосы, идущие снизу вверх по длине полосы бумаги.

Колориметрическое определение

Полученный, как описано выше, бензольный экстракт упаривают на водяной бане и остаток растворяют в 5 мл метанола. К этому раствору доливают 1 мл 2%-ного водного раствора едкого натрия для омыления севина до 1-нафтола и охлаждают раствор ледяной водой.

В колбе, которая находится в ледяной воде, готовят раствор паранитрофенилдиазония: к определенному количеству миллилитров 0,02%-ного раствора п-нитроанилина в 0,1 н. соляной кислоте добавляют в 10 раз меньшее количество 0,08%-ного раствора нитрата натрия. К охлажденному в ледяной воде омыленному раствору севина прибавляют 1 мл свежеприготовленного раствора солянокислого паранитрофенилдиазония. В результате сочетания паранитрофенилдиазония с 1-нафтолом получается азосоединение синего цвета. В колбу вливают еще 5 мл метанола и оставляют на 2 часа в холодильнике до полного проявления окраски.

Параллельно с пробой строят калибровочный график. С этой целью к экстрактам контрольного образца, соответствующим 100 г определяемого продукта, прибавляют 0,25; 0,5; 1,5 мл стандартного раствора севина, что соответствует 2,5, 5,0, 10, 15 мкг севина, и проводят колориметрическое определение так, как описано ниже. Колориметрирование проводят с оранжевым светофильтром.

Количество севина в мг/кг вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G \cdot V}{P \cdot V_1},$$

где

G — количество севина, найденное по калибровочному графику, мкг;

P — навеска продукта, г;

V_1 — объем бензольного экстракта, взятый для колориметрического определения, мл;

V — общий объем бензольного экстракта, мл.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕВИНА В ЯБЛОКАХ, СЛИВАХ, ВИШНЯХ, КРЫЖОВНИКЕ, ЗЕМЛЯНИКЕ, ЧЕРНОЙ СМОРОДИНЕ И ПЛОДОВО-ЯГОДНЫХ КОНСЕРВАХ

Принцип метода *

Севин извлекают из растительных пищевых продуктов хлороформом. От примесей освобождают в метаноловом растворе добавлением водного раствора хлористого аммония с последующим фильтрованием через бумажный фильтр и хроматографированием через слой окиси алюминия.

Выделенный севин гидролизуют едким кали и образующийся 1-нафтол сочетают с хлористым п-нитрофенилдиазонием, в результате чего образуется азосоединение синего цвета, по которому и определяют количество севина в пробе.

Точность метода ± 5—10%.

Реактивы и растворы

Хлороформ х. ч.

Метанол х. ч.

Аммоний хлористый х. ч., 2%-ный водный раствор.

Смесь метанола и 2%-ного водного раствора хлористого аммония (1 : 1).

Алюминия окись для хроматографии II активности.

Натрий сернокислый безводный х. ч.

Калий едкий 0,1 н. раствор в метаноле.

Натрия нитрит х. ч., 0,8%-ный водный раствор.

п-Нитроанилин.

п-Нитрофенил хлористый, свежеприготовленный. К 0,02%-ному раствору п-нитроанилина в 0,1 н. соляной кислоте доливают в 10 раз меньшее количество 0,8%-ного водного раствора нитрита натрия. Раствор готовят в колбе, погруженной в ледяную воду.

Стандартный раствор севина: 10 мг севина, х. ч., растворяют в 100 мл хлороформа. 10 мл этого раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки хлороформом. 1 мл раствора содержит 10 мкг севина.

---

* Разработан Институтом питания АМН СССР (З. Н. Богомолова).

Приборы и посуда

Фотоэлектроколориметр.
Водяная баня.
Водоструйный насос.
Установка для хроматографирования, состоящая из колонки (стеклянная трубка, зауженная книзу, 17×400 мм) и колбы Бунзена. В колонку помещают ватный тампон, затем слой окиси алюминия 5—7 см и затем слой безводного сульфата натрия 1,5—2 см. Подготовленную колонку промывают хлороформом (10—15 мл).
Центрифуга.
Аппарат для встряхивания.
Воронки делительные емкостью 150—250 мл.
Колбы конические емкостью 50, 100 и 250 мл.
Цилиндры мерные на 25, 50, 250 и 500 мл.
Пипетки на 1, 5 и 10 мл.
Сосуды для экстракции емкостью 1,5—2 л.

Ход анализа

Пробу исследуемого растительного продукта весом 1—1,5 кг измельчают, тщательно перемешивают и навеску 100 г заливают хлороформом и оставляют на 16—18 часов. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр в колбу и отгоняют хлороформ при 35—40° С над кипящей водяной баней с помощью водоструйного насоса. Последние порции растворителя отгоняют без нагревания.

Для растворения сухого остатка в колбу приливают 10 мл метанола и осторожно ее подогревают, погружая в горячую воду, слегка потирая дно стеклянной палочкой. Затем добавляют 10 мл 2%-ного раствора хлористого аммония и помещают колбу в холодильник (лучше в замораживатель) на 20—30 минут.

При добавлении водного раствора хлористого аммония растворимость «воска» и пигментов в метаноле резко уменьшается и они выделяются в виде хлопьев. После охлаждения содержимое фильтруют через тройной бумажный фильтр. Фильтрование идет быстрее при использовании водоструйного насоса. Для этого стеклянную воронку с пробкой и плотно прилегающим фильтром (лучше двойным) вставляют в пробирку с отводом, который подключают к водоструйному насосу.

Содержимое колбы количественно переносят в воронку, споласкивая колбу дважды (по 3—5 мл) смесью метанола и 2%-ного раствора хлористого аммония (1 : 1), охлажденной до 0—5° С.

Фильтрат из пробирки переносят в делительную воронку и экстрагируют севин хлороформом, энергично встряхивая первый раз с 25 мл, второй — с 15 мл. Хлороформенный экстракт хроматографируют через колонку. Сначала пропускают первую порцию

экстракта 25 мл, затем вторую — 15 мл и промывают 15 мл хлороформа.

Полученный фильтрат количественно переносят в колбу и отгоняют хлороформ досуха, используя водоструйный насос. К сухому остатку прибавляют 5 мл 0,1 н. метанолового раствора едкого кали и, помешивая стеклянной палочкой, оставляют на 5 минут.

Полученный в результате гидролиза севина 1-нафтол определяют следующим образом.

В колбу, где протекал гидролиз севина, добавляют 1 мл солянокислого раствора п-нитрофенилдиазония, приготовленного перед употреблением, как указано в разделе «Реактивы и растворы». При взаимодействии в щелочной среде 1-нафтола и солянокислого п-нитрофенилдиазония образуется азосоединение синего цвета. В колбу доливают еще 5 мл метанола и помещают в холодильник на 30 минут. Затем раствор фильтруют через бумажный фильтр и колориметрируют при оранжевом светофильтре (длина волны 590 ммк) в кювете с толщиной слоя 10 мм.

В качестве холостой пробы при колориметрировании используется дистиллированная вода.

Расчет содержания севина производят по предварительно построенному калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в колбы вносят 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг севина в 1 мл хлороформа. Растворитель отгоняют на водяной бане с помощью водоструйного насоса и далее поступают, как описано для определения севина в растительной пробе с момента щелочного гидролиза.

Содержание севина в мг/кг продукта вычисляют по следующей формуле:

$$X = \frac{G}{P},$$

где

X — количество севина в продукте, мг/кг;

G — количество севина, найденное по калибровочному графику, мкг;

P — навеска исследуемого продукта, г.

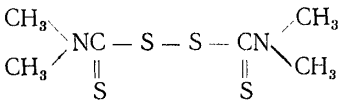
Определение севина в фруктово-ягодных компотах и маринадах

100 г исследуемой пробы (учитывать соотношение сиропа и ягод) после измельчения и тщательного перемешивания количественно переносят в колбу с притертой пробкой и заливают хлороформом с таким расчетом, чтобы покрыть навеску. Экстрагируют

севин путем встряхивания в течение 30 минут на аппарате для встряхивания. В случае образования стойкой эмульсии для разделения слоев следует воспользоваться центрифугой.

Центрифугирование проводят в течение 30 минут при 2500 об/мин. После центрифугирования удаляют верхний слой (сироп и ягоды) с помощью пипетки Мора и резиновой груши, а нижний, хлороформенный, сушат с помощью безводного сульфата натрия. Высушенный экстракт помещают в колбу для отгона растворителей и удаляют хлороформ на водяной бане с помощью водоструйного насоса. Дальнейший ход анализа аналогичен определению севина в сырых ягодах и фруктах.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАМЕТИЛТИУРАМДИСУЛЬФИДА (ТМТД) В ЗЕРНОПРОДУКТАХ



Мол. вес 240,44

Мелкокристаллический порошок желтовато-серого цвета, со специфическим запахом.

Температура плавления 155—156° С.

Практически нерастворим в воде, но растворим в большинстве органических растворителей (слабо — в этиловом спирте, несколько лучше — в эфире, хорошо — в ацетоне, хлороформе). Устойчив при хранении. Но подвергается разложению в кислой и щелочной средах, под действием сильных окислителей разрушается до серной кислоты и углекислого газа.

Принцип метода

Метод основан на образовании комплексного соединения — тиурамата меди, окрашенного в салатный цвет, при взаимодействии катиона меди с тетраметилтиурамдисульфидом в спиртовом растворе.

При содержании тетраметилтиурамдисульфида от 5 до 40 мкг в 1 мл раствора окраска подчиняется закону Ламберта — Бера.

Чувствительность метода — 5 мкг в 1 кг анализируемого продукта.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТМТД В ЗЕРНОПРОДУКТАХ

Реактивы и растворы

Спирт этиловый, 96%-ный.

Спиртовый раствор хлорида меди, 1,0%-ный.

Тетраметилтиурамдисульфид чистый, перекристаллизованный. 2—5 г ТМТД растворяют в 5 мл хлороформа, добавляют 5 мл этанола при помешивании, образующийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом и сушат при 100° С.

Стандартный спиртовый раствор ТМТД, 50 мкг/мл.

Приборы и посуда

Пробирки.
Колбы.
Микропипетки.
Фотоэлектроколориметр ФЭК-56.

Ход анализа*

Исследуемый образец весом 20 г помещают в колбу и заливают равным или двойным количеством этилового спирта, в зависимости от характера объекта, и экстрагируют в течение 30 минут при периодическом встряхивании. Экстракт фильтруют и замеряют объем фильтрата. К 5 мл экстракта добавляют 0,1 мл 1%-ного спиртового раствора хлорида меди, подогревают до 50—60° и фотометрируют через 20—30 минут при 440 ммк (синий светофильтр № 4), пользуясь кюветами шириной 10 мм. В качестве контроля используют экстракт, не обработанный хлоридом меди.

Для построения калибровочного графика в ряд пробирок вносят последовательно 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 мл стандартного раствора, что соответствует 5; 10; 15; 20; 30; 40 мкг ТМТД, доводят этиловым спиртом объем жидкости до 5 мл, затем добавляют в каждую пробирку 0,1 мл 1%-ного спиртового раствора хлорида меди, нагревают на водяной бане (50—60°) в течение 20 минут. Далее раствор фотометрируют в кювете с рабочей длиной 10 мм в сравнении с этиловым спиртом, к которому добавлен 0,1 мл 1%-ного спиртового раствора хлорида меди.

Расчет анализа производят по формуле:

$$X = \frac{G \cdot V}{P \cdot V_1},$$

где

X — количество ТМТД в анализируемом продукте, мг/кг;

---

* Метод разработан ВНИИЭВ (А. В. Николаев, Л. И. Устименко).

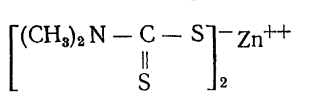
G — количество ТМТД, найденное по калибровочному графику, мкг;
P — навеска продукта, взятая для анализа, г;
V — общий объем экстракта, мл;
V_1 — объем экстракта, взятый для анализа, мл.

Метод может быть использован также для определения ТМТД в сливах, фруктах, не имеющих окраски.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРАМА, ЦИНЕБА, ПОЛИКАРБАЦИНА, ТИАЗОНА (МИЛОНА) И ЭДИТОНА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И БИОСРЕДАХ

ЦИРАМ

(Цинковая соль N,N-диметилдитиокарбаминовой кислоты)

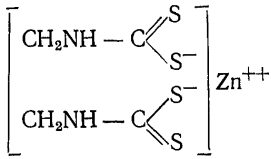


Мол. вес 305,79

Технический препарат представляет собой белый или серый порошок. Температура плавления чистого цирама 246° С, температура воспламенения 149° С. Очень плохо растворим в воде (65 частей на миллион); растворим в хлороформе, разбавленных щелочах, сероуглероде, ацетоне и совершенно не растворяется в спиртах и эфирах.

ЦИНЕБ

(Цинковая соль этиленбис-дитиокарбаминовой кислоты)

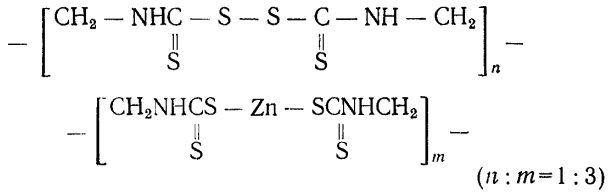


Мол. вес 275,73

Чистый препарат представляет собой белый, очень мелкий, легко пылящий порошок. Технический препарат — серовато-белого или желтовато-белого цвета. Температура вспышки 135—145° С. В воде практически нерастворим (10 частей на миллион). Растворим в пиридине и разбавленных щелочах.

ПОЛИКАРБАЦИН

(Комплекс полиэтилентиурамдисульфида цинка)

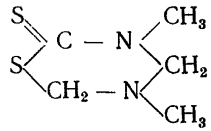


$(n : m = 1 : 3)$

Поликарбацин представляет собой твердое вещество светло-желтого цвета, плавится с разложением при температуре выше 120° С. В воде практически нерастворим. Растворим в диметилформамиде, пиридине и разбавленных щелочах.

ТИАЗОН (милон)

(3,5-диметил-1,2,3,5-тетрагидротиадиазин-2-тион).

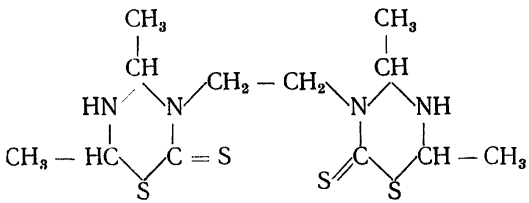


Мол. вес. 162,20

Препарат представляет собой кристаллическое вещество без запаха, цвет от белого до темно-серого. Температура плавления 99,5°С. Растворим в ацетоне, диоксане. Трудно растворим в воде, бензоле, метиловом и этиловом спиртах.

ЭДИТОН

(3,3-этилен-бис-4,6-диметилтетрагидро-1,3,5-тиадиазинтион-2)



Мол. вес 350,43

Эдитон — белый порошок с температурой плавления 140—144° С (с разложением). В воде нерастворим, трудно растворим в большинстве органических растворителей. Растворим в ацетоне, диметилформамиде, разбавленных щелочах.

Принцип метода

Метод * основан на кислотном гидролизе анализируемых фунгицидов цинеба и др., очистке выделяющегося сероуглерода от сопутствующих соединений, абсорбции сероуглерода спиртовым раствором диэтиламина, взаимодействии продукта реакции с ацетатом меди, колориметрическом определении образующегося дитиокарбамата меди, окрашенного в желто-коричневый цвет.

Чувствительность определения цирама, цинеба, тиазона и эдитона — 15 мкг в пробе, что составляет 0,03—0,08 мг/кг; чувствительность определения поликарбацина — 25 мкг в пробе, или 0,05—0,12 мг/кг продукта.

Реактивы и растворы

Кислота серная, 7 н. раствор для определения поликарбацина.

Кислота серная, 5 н. раствор для определения цирама, цинеба, тиазона и эдитона.

Свинец уксуснокислый, 10%-ный раствор.

Диэтиламин, 1,5%-ный спиртовый раствор.

Спирт этиловый.

Медь уксуснокислая, 0,05%-ный спиртовый раствор.

Стандартные растворы препаратов: 0,01 г препарата растворяют в 0,1 н. растворе едкого натра в мерной колбе емкостью 100 мл; 1 мл раствора содержит 100 мкг препарата.

Приборы и посуда

Широкогорлая колба с боковым отростком.

Отводная трубка, почти доходящая до дна колбы.

Холодильник Либиха.

Поглотительная колонка емкостью 300—500 мл, заполненная аскаритом или натронной известью и активированным углем.

Аспиратор.

Поглотители.

Мерный цилиндр на 100 мл.

Пипетки разные.

Описание определения

200—500 г измельченного продукта (яблоки, виноград, груши, огурцы и др.) или 5—10 г биоматериала (печень, кал и др.) помещают в широкогорлую колбу с боковым отростком (можно использовать колбу из прибора для перегонки кислот) и приливают 100 мл 5 н. раствора серной кислоты, при определении поликарба-

* Разработан Всесоюзным н.-и. институтом гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс (М. Ш. Векштейн, М. А. Клисенко, З. Л. Волощенко).

цина — 100 мл 7 н. раствора серной кислоты. Колбу соединяют с обратным холодильником. Отводную трубку, доходящую до дна колбы, соединяют с поглотительной колонкой. Отводную трубку холодильника последовательно соединяют с двумя поглотителями. Последний поглотитель присоединяют к аспиратору. В первый поглотитель наливают 5 мл 10%-ного раствора ацетата свинца, во второй — 5 мл 1,5%-ного спиртового раствора диэтиламина.

Содержимое колбы подогревают до кипения. После этого включают аспиратор и с небольшой скоростью (1 пузырек в сек.) протягивают воздух в течение часа, при определении цирама и цинеба — в течение 1,5 часа. Выделяющийся сероуглерод увлекается током воздуха и абсорбируется во втором поглотителе. Первый поглотитель служит для очистки сероуглерода от H_2S и других сульфидов. Затем содержимое второго поглотителя количественно переносят в пробирку и приливают 0,5 мл 0,05%-ного спиртового раствора ацетата меди (лучше свежеприготовленного). Общий объем раствора составляет 10 мл. В присутствии сероуглерода образуется окрашенный в желто-бурый цвет раствор дитиокарбамата меди. Через 2—3 минуты его колориметрируют на ФЭК-М с синим светофильтром в кюветах толщиной слоя 5 или 10 мм (в зависимости от интенсивности окраски). Количественную оценку полученных результатов производят по калибровочной кривой — оптическая плотность конечного колориметрируемого раствора — концентрация препарата. Для построения калибровочной кривой вносят определенные количества (10, 25, 50, 75, 100 ... 500 мкг) препарата в навеску продукта и проводят определение по вышеописанной методике.

Количество препарата в мг/кг продукта вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G}{P},$$

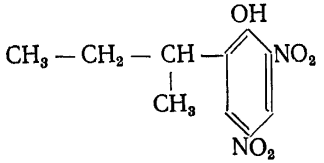
где

G — количество препарата, найденное по калибровочному графику, мкг;

P — навеска продукта, г.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНОСЕБА В ЛУКЕ

Действующим началом диносеба (бутофена, ДНБФ) является 2-втор-бутил-4,6-динитрофенол.



Мол. вес 240,0

Бутилдинитрофенол — кристаллическое вещество желтого цвета, плохо растворимое в воде (0,07%) и хорошо растворимое в органических растворителях.

Со щелочами бутилдинитрофенол образует окрашенные в ярко-желтый цвет соли — бутилдинитрофеноляты, хорошо растворимые в воде. В кислой среде препарат бесцветен.

Принцип метода *

Основан на экстракции препарата водным раствором щелочи, реэкстракции его из нейтрализованного раствора серным эфиром, отделении диносеба от экстрактивных веществ методом тонкослойной хроматографии и колориметрическом определении пестицида по желтой окраске образующегося в щелочной среде бутилдинитрофенолята.

Чувствительность метода — 0,1 мг/кг лука.

Реактивы и растворы

Стандартный раствор диносеба. 0,2 г диносеба, х. ч., растворяют в 100 мл 1,0 н. раствора едкого натра. 2,5 мл этого раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки 1,0 н. раствором едкого натра. 1 мл рабочего раствора содержит 5 мкг диносеба.

Едкий натр, 1,0 н. раствор.

Едкий натр, 0,02 н. раствор.

Соляная кислота, 5,0 н. раствор.

Серный эфир, х. ч.

Окись алюминия марки «для хроматографии» III степени активности.

Ацетон, х. ч.

Натрий сернокислый безводный, х. ч. (свежепрокаленный).

Смесь для осветления (5 г углекислого натрия и 45 г хлористого натрия тщательно растирают в фарфоровой ступке).

Индикаторная бумага.

Приборы и посуда

Камера для хроматографирования.

Стеклянные пластины (5×20 см) с незакрепленным тонким слоем окиси алюминия. Их готовят перед хроматографированием следующим образом. На пластинки наносят равномерный слой окиси алюминия (примерно 7 г), толщиной 1,0—1,5 мм. Слой адсорбента разравнивают с помощью стеклянной палочки, на кон-

---

* Разработан Киевским н.-и. институтом гигиены питания МЗ УССР (Л. А. Стемпковская).

цы которой надевают кусочки каучуковой трубки (палочку медленно двигают утолщенными концами по краям пластинки).

Делительные воронки, 250 мл.
Колбы конические с притертыми пробками, 250 мл.
Прибор для отгонки растворителя.
Пипетки разные, микропипетки.
Пробки колориметрические, с меткой 10 мл.
Фильтры стеклянные, № 2.
Фильтры бумажные беззольные.
Воронки стеклянные, ∅ 7—9 см.
Колбы мерные, 100 мл.
Фотоэлектроколориметр.

Ход анализа

50 г мелкоизмельченного очищенного от кожуры лука переносят в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 50—75 мл 0,02 н. раствора едкого натра и встряхивают в течение 20—30 минут. Полученный экстракт декантируют или фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку. Операцию повторяют трижды, прибавляя к анализируемой пробе по 15—20 мл 0,02 н. раствора едкого натра (продолжительность встряхивания 2—3 минуты). Объединенный в делительной воронке щелочной экстракт нейтрализуют (по индикаторной бумаге) 5 н. соляной кислотой и препарат трижды по 10 минут экстрагируют серным эфиром (по 10—15 мл в каждой порции). Эфирные экстракты объединяют и обезвоживают прибавлением 3—5 г свежепрокаленного безводного сернокислого натрия.

Экстракт сливают в круглодонную колбочку прибора для отгонки растворителя, осадок сернокислого натрия промывают небольшими порциями серного эфира и присоединяют к экстракту. Эфир отгоняют на водяной бане до объема примерно 5 мл.

Остаток экстракта переносят в пробирку (лучше центрифужную с делениями), колбочку споласкивают несколько раз эфиром и смывы сливают в пробирку. Эфир испаряют до объема примерно 0,5 мл и приступают к хроматографированию. Для этого на стартовую линию, отстоящую до 1,5—2,0 см от края пластинки, при помощи микропипетки или специально приготовленного капилляра наносят в одну точку упаренный экстракт. Экстракт наносят осторожно, так чтобы слой адсорбента при этом не нарушался.

Пробирку, в которой находился упаренный раствор, дважды ополаскивают серным эфиром примерно по 0,5 мл и его также наносят на слой окиси алюминия в ту же точку. После нанесения экстракта пластинку помещают в камеру для хроматографирования с подвижным растворителем ацетон-вода (7 : 3). Последний наливают в таком количестве, чтобы пластинка погружалась в жидкость на 5—10 мм.

Хромотаграфирование длится 20—30 минут, пока уровень растворителя поднимается примерно на 17 см. Выделенный диносеб (желтое пятно на хроматограмме) вместе с окисью алюминия собирают с пластинки с помощью ланцета в колбочку, заливают небольшим количеством (2—3 мл) 1,0 н. едкого натра, встряхивают 3—5 минут и щелочной раствор сливают. Обработку щелочью повторяют дважды. Экстракты объединяют, прибавляют осветляющую смесь в таком количестве, чтобы она выпала в осадок (примерно 2—3 г), содержимое встряхивают и раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 2 в колориметрическую пробирку. Осадок на фильтре промывают 1,0 н. раствором едкого натра, фильтруют и собирают в ту же пробирку (объем фильтрата доводят до 10 мл раствором 1,0 н. едкого натра).

Интенсивность окраски полученного раствора сравнивают со шкалой. Стандартную шкалу готовят параллельно с пробой.

В ряд колориметрических пробирок вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 ... 10,0 мл рабочего раствора диносеба, что составляет 0,0025; 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025 ... 0,05 мг диносеба и доводят 1,0 н. раствором едкого натра до 10 мл.

Для измерения интенсивности окраски исследуемых растворов можно пользоваться фотоэлектроколориметром. В этом случае предварительно по получении серии стандартных растворов строят калибровочный график, используя для измерений синий светофильтр и кювету толщиной 10 мм.

Количество диносеба в мг/кг лука вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G}{P},$$

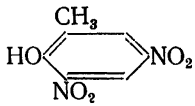
где

G — количество диносеба, найденное путем сравнения со стандартной шкалой или по калибровочному графику, мкг;

P — навеска продукта, г.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИНИТРООРТОКРЕЗОЛА В ПОЧВЕ

Динитроортокрезол (ДНОК) — кристаллическое вещество светло-желтого цвета, плохо растворимое в воде (до 0,03% при 25° С). Значительно лучше растворимы соли ДНОК (натрия, аммония), которые и применяются в сельском хозяйстве. В спирте при 25° ДНОК растворяется до 3,7%.



Мол. вес 198,13

Принцип метода *

Метод основан на восстановлении натриевой соли динитроортокрезола на ртутном капельном катоде при использовании в качестве фона боратного буфера pH 8,1—8,3.

В этих условиях получаются две четкие волны с потенциалом полуволны: для первой волны — 0,36—0,38 в и для второй волны — 0,62—0,64 в.

Чувствительность метода — 0,5 мг/кг почвы.

Реактивы

Эфир петролейный, фракция с температурой кипения 40—60° С.

Боратный буфер, pH 8,1—8,3. Смешивают 3 объема 0,05 М раствора буры (натрий тетраборнокислый) с двумя объемами 0,1 М соляной кислоты.

Натрия сульфит х. ч.

Соляная кислота, 0,1 М.

Стандартный раствор динитроортокрезолята натрия содержит 0,1 мг в 1 мл. Дважды перекристаллизованный из спирта динитроортокрезол растворяют в боратном буфере.

Приборы и посуда

Полярограф.
Делительные воронки, 0,5 л.
Воронки химические 10—12 см.
Фарфоровые чашки.
Бюретки, 50 мл.
Фильтры.

Ход анализа

Навеску почвы 200 г заливают 400 мл воды и энергично встряхивают в течение 1—2 минут. Фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат подкисляют соляной кислотой. Свободный ДНОК трижды экстрагируют петролейным эфиром (порциями по 50 мл), а из петролейного эфира — боратным буфером (до получения бесцветного боратного буфера). Замеряют объем боратного буфера, пошедшего на экстракцию, и для полярографирования берут 1 мл.

Построение калибровочного графика

В полярографическую ячейку берут 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 мл стандартного раствора ДНОК, доводят объем жидкости до 10 мл боратным буфером, добавляют 0,5 г сульфита натрия и через несколько минут полярографируют.

* Разработан Н.-и. институтом защиты растений юго-западных районов Молдавской ССР (Ф. П. Вайнтрауб).

Количество ДНОК в мг/кг почвы рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{V \cdot G}{P},$$

где

X — количество ДНОК, мг/кг почвы;

V — объем буферного раствора, необходимого для полной экстракции ДНОК из навески, мл;

G — количество ДНОК, найденное по калибровочной кривой, мкг/мл;

P — навеска почвы, г.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Утверждаю:
Зам. Главного санитарного врача СССР
31 октября 1967 г.
Д. ЛОРАНСКИЙ

Предельно допустимые остаточные количества ядохимикатов в продуктах питания*

Наименование химического средства	Наименование пищевого продукта	Допустимое остаточное количество (мг/кг)
Бромистый метил	Все пищевые продукты	Не допускается
Динитроортокрезол	Все пищевые продукты	Не допускается
Дихлоральмочевина	Все пищевые продукты	Не допускается
Дихлорэтан	Зерно	7,0
Дихлорэтан	Мука	5,0
Карбофос (малатион)	Зерновые культуры, овощи, фрукты и др. продукты	8,0
Картокс (окись этилена)	Мука	Не допускается
Меркаптофос (систокс)**	Зерно, хлопковое масло	0,35
Метилмеркаптофос (метилсистокс, метилдиметон)	Плоды	0,7
Метафос (вофатокс, метилпаратион) (негидролизованный)	Все пищевые продукты	Не допускается
Метафос (продукты разложения)	Все пищевые продукты	5,0
М-81 (интратион, экатин, тиометон)	Плоды	0,5
Мышьяксодержащие препараты	Мясо и растительные продукты	Не допускается (учитывается естественное содержание: плоды, овощи, мясо, молоко до 0,5 мг/кг, зерновые — до 1 мг/кг)
Натриевая соль гидразида малеиновой кислоты	Картофель, корнеплоды и лук	14,0

Продолжение

Наименование химического средства	Наименование пищевого продукта	Допустимое остаточное количество (мг/кг)
Нитрафен	Все пищевые продукты	Не допускается
Октаметил (шрадан)	Все пищевые продукты	Не допускается
Ртутьсодержащие препараты (гранозан, меркуран)	Все пищевые продукты	Не допускается
Севин (карбарил)	Плоды и ягоды	2,0
Сероуглерод	Сухофрукты	Не допускается
Тиазон (милан)	Картофель, огурцы и др. овощи	0,5 1,0
Тиофос (паратион) — негидролизованный	Все пищевые продукты	Не допускается
Тиофос (продукты разложения)	Все пищевые продукты	5,0
Трихлорметафос-3	Фрукты, овощи	1,0
Трихлорметафос-3	Зерно	0,5
Фосфамид (рогор, диметоат)	Фрукты, цитрусовые	1,5
Фосфористый водород	Зерно	0,01
Хлорофос (трихлорфон, диптерекс и др.)	Все пищевые продукты	1,0
Хлор ИФК	Морковь	0,05
Хлорпикрин	Мука	Не допускается
Хлорпикрин	Зерно для переработки	2,0

* Подготовлены Институтом питания АМН СССР и ВНИИГИНТОКС и одобрены 15 июня 1967 г. секцией гигиены Проблемной комиссии АМН СССР «Научные основы питания здорового и больного человека».

** В настоящее время производство и применение меркаптофоса в СССР запрещено.

Утверждено:
Главный государственный
ветеринарный инспектор СССР
А. ТРЕТЬЯКОВ
5 ноября 1967 г.

Согласовано:
Заместитель Главного
санитарного врача СССР
Д. ЛОРАНСКИЙ
21 октября 1967 г.

Временные предельно допустимые остаточные количества пестицидов в кормах для сельскохозяйственных животных (в мг/кг)

Наименование пестицидов	Наименование кормов	Лактирующие животные, яйценоские птицы	Откормочные животные и птицы
Фосфорорганические пестициды			
Карбофос	Все корма	3,0	3,0
Хлорофос	Все корма	2,0	2,0
Рогор (фосфамид)	Все корма	2,0	2,0
Трихлорметафос-3	Все корма	2,0	2,0
Метилмеркаптофос	Все корма	1,0	1,0
Тиофос	Все корма	Не допускается	Не допускается
Меркаптофос	Все корма	Не допускается	Не допускается
Октаметил	Все корма	Не допускается	Не допускается
Препарат М-81	Все корма	Не допускается	Не допускается
Мышьяксодержащие препараты			
Все препараты, содержащие мышьяки	Все корма	Не допускается	Не допускается*
Ртутьсодержащие препараты			
Гранозан	Все корма	Не допускается	Не допускается
Меркуран	Все корма	Не допускается	Не допускается
Производные карбаминовой кислоты			
Севин	Все корма	3,0	3,0
ТМТД	Все корма	Не допускается	Не допускается
Производные нитрофенола			
Динитроортокрезол (ДНОК)	Все корма	Не допускается	Не допускается
Нитрофенол	Все корма	Не допускается	Не допускается

Примечание. Корма, содержащие указанные остаточные количества препаратов, следует давать продуктивным животным при условии периодической (не реже чем через 2—3 недели) замены их кормами, не содержащими остатков ядов. Скармливать указанные корма откормочным животным можно при условии, если дача их будет прекращена за 1,5—2 месяца до убоя животных на мясо.

* Учитывается естественное содержание мышьяка в продуктах.

СОДЕРЖАНИЕ

Хлорофос 3
Хроматополярографическое определение хлорофоса в растениях 3
Определение метафоса и тиофоса в продуктах питания растительного происхождения 6
Определение карбофоса, метилмеркаптофоса, препарата М-18 и тиофоса в продуктах питания растительного происхождения 8
Карбофос 8
Метилмеркаптофос 8
Препарат М-81 8
Тиофос 9
Севин 12
Хроматографический качественный и колориметрический количественный методы определения севина в плодах . 13
Колориметрический метод определения севина в яблоках, сливах, вишнях, крыжовнике, землянике, черной смородине и плодово-ягодных консервах 16
Колориметрическое определение тетраметилтиурамдисульфида (ТМДТ) в зернопродуктах 19
Определение ТМТД в зернопродуктах 20
Колориметрический метод определения цирама, цинеба, поликарбацина, тиазона (милона) и эдитона в продуктах питания растительного происхождения и биосредах . . . 21
Цирам 21
Цинеб 21
Поликарбацин 22
Тиазон 22
Эдитон 22
Колориметрический метод определения диносеба в луке . . 24
Полярографическое определение динитроортокрезола в почве 27
Приложения 29

Редактор *И. А. Голубева*

Техн. редактор *А. А. Алферьева*

Подписано к печати 7/VIII 1968 г. Формат 60×90¹/₁₆.

Печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 1,81. Тираж 7000 экз. Заказ № 758.

Типография № 32 Главполиграфпрома. Москва, Цветной бульвар, 26.

gost.e-ecolog.ru