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

(ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ)

Часть I

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

(ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ)

Часть I

ИЗДАТЕЛЬСТВО «КОЛОС»
Москва — 1968

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

Гексахлоран 5

Полярографический метод определения гексахлорана (ГХЦГ) в продуктах питания растительного происхождения 5

Колориметрический метод определения гексахлорана в продуктах питания растительного происхождения . 7

Гептахлор 11

Определение гептахлора в продуктах питания растительного происхождения методом хроматографии на бумаге 11

Определение ГПХ, ГХЦГ и ДДТ в почве методом хроматографии на бумаге 14

ДДТ 18

Колориметрический метод определения ДДТ в продуктах питания растительного и животного происхождения и в воде 18

Хроматополярографический метод определения ДДТ в пищевых продуктах растительного происхождения . 25

Колориметрический метод определения дилдрина в плодах и овощах 29

Хроматоамперометрический метод определения полихлорпинена в продуктах урожая 31

Метод ускоренного определения ДДТ в продуктах растительного происхождения (капусте, картофеле, зерне пшеницы, огурцах и яблоках) 37

Приложения 39

Редакционная комиссия:

З. Н. Богомолова, Ф. П. Вайнтрауб, Ф. Г. Дятловицкая, М. А. Клисенко, Л. А. Стемпковская

Ответственный редактор *Е. С. Косматый*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое применение пестицидов в сельском хозяйстве оказывает очень большое влияние на уменьшение потерь урожая.

Потери от вредителей, болезней и сорняков в ряде стран в среднем составляют 30—40% урожая. Сейчас каждому специалисту известно, что даже при высокой культуре земледелия использование химических средств для защиты растений и урожая является необходимым и даже обязательным.

Пестициды — могучее средство в борьбе с вредителями, болезнями и сорной растительностью, однако они имеют и ряд существенных недостатков. Так, их остатки, находящиеся в продуктах питания, фураже, могут оказывать вредное действие на человека и животных. Для того чтобы избежать возможных вредных последствий, применение пестицидов должно быть строго регламентировано.

Большинство используемых в настоящее время пестицидов хорошо растворяется в жирах и воскоподобных веществах, поэтому они относительно легко проникают через кутикулу и кожные покровы в ткани растений и животных. Многие из них характеризуются высокой токсичностью и кумулятивностью, некоторые попадают в растения через корневую систему из почвы и воды и накапливаются в продуктах урожая. С кормом и водой пестициды попадают в организм животных и отлагаются в жире, мясе, молоке. Поэтому в некоторых случаях не только непосредственная обработка растений и животных, но и общее загрязнение природных сред пестицидами может представлять опасность для здоровья человека.

Время сохранения остатков пестицидов и их метаболитов в продуктах урожая определяется как физико-химическими свойствами токсического вещества, так и особенностями каждого вида растений, его ферментативной системой, pH клеточного сока и погодными условиями. В связи с этим для каждой сельскохозяйственной культуры установлены нормы допустимых остаточных количеств пестицидов и их метаболитов, время ожидания и другие ограничения, направленные на получение безвредных для человека и животных продуктов питания.

Изучение накопления пестицидов в растениях, урожае, фураже,

почве, воде и в организмах животных, а также контроль за качеством продуктов базируются на аналитических данных о содержании остатков пестицидов и их метаболитов.

Для решения этой задачи необходимо иметь весьма чувствительные и точные химические и физико-химические методы анализа, которые позволяли бы определять остатки в пределах допусков 0,1—0,001 мг/кг, т. е. до 1 р.р.

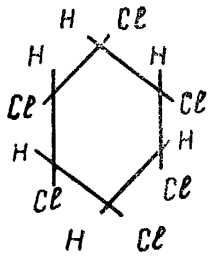
Методы рассмотрены, апробированы и одобрены экспертной группой при Государственной комиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР и утверждены Министерством здравоохранения СССР. Они являются официальными для лабораторий, занимающихся определением остатков пестицидов в продуктах питания, фураже и других средах.

Публикуемые методы включены в сборник, состоящий из двух частей:

I — хлорорганических пестицидов и II — фосфорорганических и других пестицидов.

ГЕКСАХЛОРАН

Гексахлоран (ГХЦГ, гексахлорциклогексан)



Мол. вес 290,86

Препарат ГХЦГ является смесью изомеров, которых сейчас известно восемь. Поэтому он не имеет точной физической характеристики. Из всех изомеров ГХЦГ только гамма-изомер ГХЦГ обладает токсическими свойствами. Чистый препарат гамма-ГХЦГ (линдан) имеет точку плавления 112,9°С. ГХЦГ практически нерастворим в воде, хорошо растворяется в н-гексане, петролейном эфире, серном эфире, бензоле, ацетоне, спиртах, четыреххлористом углероде и др. В присутствии щелочи ГХЦГ подвергается гидролизу, наиболее интенсивно бета- и гамма-изомеры его. Устойчив к действию сильных кислот и к действию света.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕКСАХЛОРАНА (ГХЦГ) В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Принцип метода *

Основан на извлечении ГХЦГ (сумма изомеров) из растительной пробы эфиром, дехлорировании его до бензола, нитровании последнего до мета-динитробензола и полярографировании его на фоне нитрующей смеси, состоящей из растворов азотнокислого аммония и серной кислоты.

Чувствительность метода — 1 мг/кг анализируемого продукта. Метод специфичен.

Реактивы и растворы

Кислота уксусная ледяная, х. ч.

Кислота малоновая, х. ч.

* Разработан Украинским н.-и. институтом защиты растений (Е. С. Косматый).

Цинковая пыль, х. ч.
Натрий сернокислый, х. ч.
Аммоний азотнокислый, х. ч., высушенный при 80°.
Кислота серная, уд. вес 1,84.
Кислота ортофосфорная, х. ч., уд.вес 1,83.
Натр едкий, 10%-ный раствор.
Натр едкий, 40%-ный раствор.
Эфир серный перегнанный.
Индикатор тропеолин «О», 0,1%-ный раствор.
Стандартный раствор гексахлорана в эфире, содержащий 200 мкг/мл.
Нитрующая смесь (5 г азотнокислого аммония растворяют в 50 мл серной кислоты, уд. вес 1,84).

Посуда и приборы

Колба коническая с притертой пробкой емкостью 750 мл.
Воронка диаметром 10—12 см.
Прибор для отгонки растворителя (соединения на шлифах).
Прибор для нитрования.
Микропипетка емкостью 0,1 мл.
Плитка электрическая.
Баня электрическая.
Воронка делительная на 100 мл.
Полярограф типа СГМ-8 (можно использовать полярограф любой марки).

Ход анализа

Измельченную (ножом или на мясорубке) анализируемую пробу 100—200 г перемешивают в ступке с безводным сернокислым натрием, переносят ее в коническую колбу с притертой пробкой и заливают эфиром. Последнего берут 2 мл на 1 г навески. Содержимое колбы периодически взбалтывают и оставляют на ночь. Эфирный экстракт отделяют от растительной массы фильтрованием через воронку с тампоном из ваты, затем переносят в прибор для отгонки растворителя и отгоняют на водяной бане досуха. Остаток растворяют в 5 мл ледяной уксусной кислоты и раствор количественно переносят в колбу прибора для нитрования. Затем прибавляют 1,5 г цинковой пыли и 2 г малоновой кислоты.

Широкое колено U-образной трубки для нитрования наполняют до половины стеклянными бусами и прибавляют 1 мл нитрующей смеси. Для герметизации шлифы в приборе смазывают концентрированной ортофосфорной кислотой. Колбу прибора для нитрования нагревают до кипения и кипятят на протяжении 2 часов при непрерывном пропускании воздуха через нитрующую смесь. Через 2 часа продукт нитрования из U-образной трубки переносят количественно в делительную воронку, промывая трубку примерно 5 мл воды, и прибавляют 10 мл 10%-ного раствора едкого натра. Объем

жидкости доводят до 50 мл и охлаждают. Далее м-динитробензол экстрагируют тремя порциями серного эфира по 15 мл каждая. Эфирные экстракты объединяют и промывают 10 мл 10%-ного раствора едкого натра. Затем промывают 2 раза водой: первый раз слегка взбалтывая, а второй — только споласкивая стенки воронки. Эфирный экстракт переносят в стаканчик для полярографирования. Эфир упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в полярографическом фоне. Для этого примерно 0,75 мл нитрующей смеси разбавляют дистиллированной водой до 4 мл и нейтрализуют 40%-ным раствором едкого натра по тропеолину «О», т. е. до pH 11—13. Раствор едкого натра прибавляют по каплям. После нейтрализации полярографируют. Предварительно из полярографического раствора удаляют кислород пропусканием водорода в течение 20 минут. Водород получают электролизом 28%-ного едкого натра.

Результаты анализа рассчитывают при помощи калибровочной кривой. С этой целью готовят раствор ГХЦГ (линдан) в эфире с содержанием его 200 мкг в 1 мл. Определенные количества этого раствора — 0,4; 0,5; 0,6; 1,0 и 1,2 мл вносят в колбу для дехлорирования и подвергают их тем же превращениям, что и опытные образцы.

Содержание ГХЦГ в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{g}{P}$$

где X — количество ГХЦГ в анализируемом продукте, мг/кг;
g — количество ГХЦГ, определяемое по калибровочной кривой, мкг;
P — навеска анализируемого вещества, г.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕКСАХЛОРАНА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Принцип метода *

Основан на экстракции гексахлорана из растительной пробы серным эфиром, на количественном превращении его в бензол путем дехлорирования, нитровании полученного бензола до метадинитробензола и колориметрическом определении последнего в эфирно-ацетоновом растворе в присутствии щелочи по характерной красно-фиолетовой окраске.

Метод специфичен, чувствительность — 0,2 мг в килограмме продукта.

---

* Разработан Институтом питания АМН СССР (А. И. Штейнберг, З. Н. Богомолова).

Реактивы и растворы

Эфир серный.
Кислота уксусная ледяная, х. ч.
Кислота серная, х. ч., уд. вес 1,84.
Кислота лимонная, х. ч.
Цинковая пыль.
Аммоний азотнокислый, высушенный при 80°С.
Кали едкое, х. ч., 50%-ный раствор.
Натр едкий, 0,5 н. раствор.
Кальций хлористый свежеприготовленный.
Нитрующая смесь: 10 г азотнокислого аммония растворяют в 100 мл серной кислоты, уд. вес 1,84.

Эфирно-ацетоновая смесь: 30 мл эфира смешивают с 70 мл ацетона. Раствор хранится в склянке с притертой пробкой в темном месте.

Стандартный раствор гексахлорана: 10 мг препарата, х. ч., растворяют в серном эфире в мерной колбе на 100 мл, 10 мл полученного раствора переносят в другую мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки серным эфиром. 1 мл этого раствора содержит 10 мкг препарата.

Вышеперечисленные реактивы не должны содержать производных бензола.

Приборы и посуда

Установка для дехлорирования гексахлорана и нитрования бензола (рис. 1) состоит из колбы со шлифом *1*, сделанной из термостойкого стекла, холодильника *2* и нитрационного сосуда со шлифами *3*.

Делительные воронки емкостью 100 мл.
Пробирки с притертыми пробками на 10—15 мл.
Колбы конические со шлифом из термостойкого стекла.
Пипетки.
Баня водяная.
Плитка электрическая.
Ультратермостат.

Ход анализа

Извлечение гексахлорана из растительного продукта осуществляется с помощью серного эфира. Для этого навеску пробы 100 г тщательно измельчают, заливают эфиром и оставляют на 18—20 час. Полученный экстракт фильтруют через бумажный фильтр. Фильтрат помещают в колбу для отгона растворителей и удаляют эфир на водяной бане.

Сухой остаток переносят количественно в колбу, где будет происходить дехлорирование гексахлорана, используя для этого 2 мл

уксусной кислоты. Туда же помещают 1 г цинка и 2 г лимонной кислоты.

Одновременно в сосуд для нитрования наливают 4 мл нитрующей смеси и закрывают отверстие верхнего колена сосуда хлоркальциевой трубкой, заполненной прокаленным хлористым кальцием. Колбу с реакционной смесью присоединяют к аппарату для дехлорирования и нитрования. Шлифы прибора для герметичности следует смазать ледяной уксусной кислотой.

Вода в холодильнике предварительно нагревается до 80—90° С. Температура ее должна быть постоянной в течение всего процесса дехлорирования, что достигается использованием ультратермостата. При отсутствии ультратермостата для этой цели можно использовать электрическую спираль, обмотав ею холодильник.

Током углекислого газа, выделяющегося из лимонной кислоты, пары бензола увлекаются в сосуд для нитрования, где последний нитруется до метадинитробензола. Уксусная кислота при данных условиях конденсируется в холодильнике и таким образом предотвращается попадание ее в сосуд для нитрования.

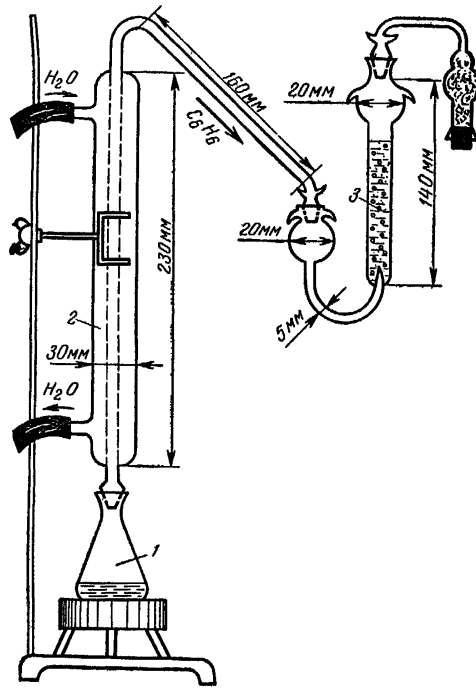


Рис. 1. Прибор для дехлорифинирования ГХЦГ и нитрования бензола.

Процесс дехлорирования гексахлорана и нитрования бензола длится 2—2,5 часа. По окончании его, во избежание переброса жидкости из сосуда для нитрования в реакционную колбу, сначала отсоединяют нитрационный сосуд и только после этого выключают электроплитку и разбирают установку.

Содержимое сосуда для нитрования переносят в делительную воронку, в которую предварительно наливают 10 мл ледяной дис-

тиллированной воды. Сосуд трижды ополаскивают небольшими порциями воды, которые сливают в ту же делительную воронку.

Экстракцию нитропродукта проводят хлороформом. В делительную воронку, содержащую раствор нитропродукта (метадинитробензола), добавляют 25 мл хлороформа и энергично встряхивают воронку в течение 3 минут. После расслоения жидкости нижний слой переносят в другую воронку и повторяют экстракцию с 15 мл хлороформа. Затем нижний слой отбрасывают, а хлороформенные экстракты объединяют и приступают к промыванию экстракта.

В делительную воронку с объединенными экстрактами вносят 5 мл 0,5 н. раствора едкого натра и встряхивают ее 2—3 минуты, затем дают жидкости расслоиться и сливают нижний хлороформенный слой в другую воронку и промывают еще раз щелочью, а затем 25 мл воды. Водный слой отбрасывают, а хлороформенный сушат безводным сульфатом натрия. Обезвоженный хлороформенный экстракт метадинитробензола помещают в колбу для отгона растворителя и отгоняют хлороформ на водяной бане при температуре воды не более 40° при разряжении, создаваемом водоструйным насосом. При этом необходимо учитывать, что чрезмерное нагревание и длительное продувание воздуха ведут к большим потерям метадинитробензола.

Сухой остаток растворяют в 9 мл эфирно-ацетоновой смеси, раствор переносят в пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 мл 50%-ного раствора едкого кали и энергично встряхивают в течение 1 минуты. При наличии гексахлорана в эфирно-ацетоновом слое образуется красно-фиолетовая окраска. Измерение оптической плотности полученного раствора проводят через 20 минут на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете рабочей длиной 20 мм. Контролем служит дистиллированная вода.

Построение калибровочного графика

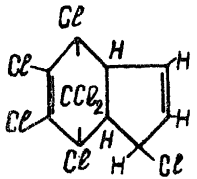
Для построения калибровочного графика в колбы вносят последовательно 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг гамма-изомера ГХЦГ в 1 мл. Растворитель отгоняют на водяной бане с помощью водоструйного насоса и далее поступают, как описано для определения гексахлорана в растительной пробе.

Расчет анализа проводят по формуле:

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

где X — количество гексахлорана в пробе, мг/кг;
g — количество гексахлорана, найденное по калибровочному графику, мкг;
P — навеска продукта, г.

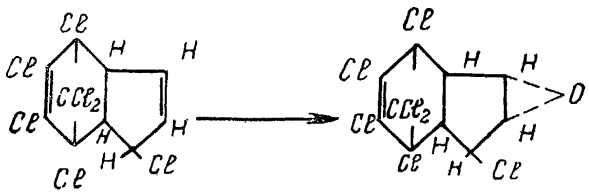
ГЕПТАХЛОР



Мол. вес 373,35

Чистый гептахлор (1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-гептахлор-4, 7-эндометилен-3а, 7, 7а-тетрагидроиндан) представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 92—96°С. Технический продукт напоминает собой воск и содержит 65—70% гептахлора. Температура плавления его 46—74°С. Он имеет запах камфоры. Гептахлор не растворяется в воде, хорошо растворяется в н-гексане, петролейном эфире, ацетоне, эфире, бензоле и др.

В почве, растениях и других биологических средах гептахлору свойственна:



реакция эпоксилирования, т. е. превращения его в эпоксид гептахлора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕПТАХЛОРА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Принцип метода *

Гептахлор (ГПХ) извлекают из анализируемой пробы органическим растворителем (бензолом, серным эфиром и др.), очищают экстракт на колонке с активированным углем марки АГ-3 с последующим определением его методом хроматографии на бумаге с обращенными фазами.

Чувствительность метода — 0,2 мг/кг. Метод специфичен для гептахлора.

* Разработан Украинским н.-и. институтом защиты растений (Е. С. Косматый).

Реактивы и растворы

Бензол или серный эфир перегнанные.

Уголь марки АГ-3.

Кали едкое, 2 н. раствор в метаноле.

Диэтаноламин, ч. д. а.

Хроматографическая бумага марки «Б» Ленинградской фабрики.

Реактив для проявления (смешивают диэтаноламин и 2 н. раствор едкого кали в метиловом спирте в соотношении 1 : 2 в день употребления).

Стандартный раствор гептахлора в ацетоне с содержанием 100 мкг в 1 мл.

Приборы и посуда

Колбы конические с пришлифованной пробкой на 750 мл.

Воронки ∅ 140 мм и 80 мм.

Камера для хроматографирования (стеклянный сосуд с ∅ 150 мм и высотой 450 мм с пришлифованной крышкой).

Вата медицинская, обезжиренная.

Колонка хроматографическая (стеклянная трубка ∅ 18—20 мм, высотой 170 мм, зауженная книзу). Перед заполнением колонки адсорбентом в узкий конец ее вкладывают тампон из ваты.

Пульверизатор стеклянный.

Микропипетка на 0,1 мл.

Чашки Петри.

Ход анализа

100 г растительного материала (свекла, капуста, горох, баклажаны) измельчают ножом и смешивают с небольшим количеством безводного сернокислого натрия. Далее смесь помещают в коническую колбу с притертой пробкой емкостью 500—700 мл и заливают бензолом (пробы, не содержащие пигменты, можно заливать серным эфиром). На 1 г навески берут 2 мл растворителя. Колбу помещают в аппарат для встряхивания и встряхивают 3 часа, периодически открывая колбу для уменьшения давления паров растворителя. Можно растительный образец заливать бензолом и оставлять на ночь.

Экстракт отделяют от растительной массы фильтрованием через бумажный фильтр или воронку с тампоном из ваты. Последняя должна быть обезжирена путем промывания ее эфиром с последующим кипячением в бидистилляте. Экстракт переносят в прибор для отгонки растворителя и отгоняют бензол на водяной бане до объема примерно 5—6 мл.

Для очистки экстракта от примесей его пропускают через хроматографическую колонку, заполненную углем марки АГ-3. Колонку заполняют следующим образом.

Уголь измельчают в тонкий порошок (муку) в фарфоровой ступке. Переносят его в химический стакан, заливают тем же растворителем, который употребляли для экстракции ГПХ, и оставляют стоять 20—30 минут. Далее взбалтывают и переносят в колонку. Для количественного перенесения экстракта в колонку колбу споласкивают примерно 5 раз бензолом, порциями по 4—5 мл.

Экстракт, полученный после пропускания через колонку, переносят в прибор для отгонки растворителя, и растворитель отгоняют примерно до 0,5 мл. Последний микропипеткой наносят на полоски хроматографической бумаги. Для этого хроматографическую бумагу (7,5 × 48 см) разделяют на три равные полоски продольными прорезями.

На среднюю полоску наносят исследуемый раствор, а на крайние — стандартные растворы ГПХ, из которых один с большим содержанием его, а другой — с меньшим.

При нанесении растворов на полоски бумаги пятна сушат теплым воздухом. Особо следует подчеркнуть, что высушивание нанесенных на полоски бумаги пятен (бензольный раствор) необходимо проводить при температуре 30—35°, в противном случае будут большие потери ГПХ.

Если в работе использовали серный эфир как растворитель, то высушивание пятен на хроматограмме следует проводить продуванием воздуха при комнатной температуре. При соблюдении указанных условий потерь ГПХ не наблюдается.

Полоски бумаги обрабатывают неподвижным растворителем, налитым в чашку Петри, быстро протягивают их от точки нанесения до конца полоски. В качестве неподвижного растворителя служит 3%-ный раствор касторового масла в эфире. Можно для этой цели использовать также 2%-ный раствор камфорного масла в эфире. После удаления паров эфира полоски бумаги помещают в хроматографическую камеру, куда за 1,5—2 часа до начала работы заливают подвижный растворитель с целью насыщения камеры парами подвижного растворителя.

Хроматографирование проводят при комнатной температуре в течение 15 часов (оставляют на ночь).

После хроматографирования полоски бумаги сушат на воздухе до полного удаления паров подвижного растворителя, так как при их наличии чувствительность метода уменьшается.

Хроматограмму проявляют, для чего опрыскивают ее из пульверизатора смесью диэтаноламина и 2 н. раствора едкого кали в метаноле в соотношении 1 : 2. Затем полоски бумаги помещают в сушильный шкаф на 10 минут при температуре 100°С.

При наличии в исследуемом растворе ГПХ на хроматограмме появляется пятно, окрашенное в интенсивный сиренево-фиолетовый цвет. Другие хлорорганические инсектициды не мешают определению ГПХ этим методом.

Количественное определение ГПХ в пробе производится по площади пятен для двух стандартов — одного с меньшим содержанием

ГПХ по сравнению с пробой, а другого — с явно большим содержанием его.

Площади пятен измеряют прямым подсчетом квадратов при наложении промасленной миллиметровой бумаги на пятно.

Содержание ГПХ в анализируемой растительной пробе вычисляют по формуле:

$$G = P_2 - \left[\frac{P_2 - P_1}{S_2 - S_1} \cdot (S_2 - S_x)\right],$$

где G — количество определяемого вещества, мкг;

P_1 — количество ГПХ, нанесенное на хроматограмму для меньшего стандарта, мкг;

P_2 — количество ГПХ, нанесенное на хроматограмму для большего стандарта, мкг;

S_x — площадь пятна испытуемого раствора, см^2;

S_1 — площадь пятна стандартного раствора с явно меньшим количеством вещества, см^2;

S_2 — площадь пятна стандартного раствора с явно большим количеством вещества, см^2.

Содержание (X) ГПХ в мг/кг вещества вычисляется по формуле:

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

где G — количество ГПХ в навеске, вычисленное по предыдущей формуле, мкг;

P — навеска растительного материала, взятого на анализ, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГПХ, ГХЦГ И ДДТ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

Принцип метода *

Метод определения гептахлора (ГПХ), ГХЦГ и ДДТ в почве основан на экстракции их органическими растворителями (ГХЦГ и ДДТ ** экстрагируют н-гексаном, а ГПХ — бензолом), очистке экстрактов ГХЦГ и ДДТ от мешающих примесей на колонке из окиси алюминия, а ГПХ на колонке с углем АГ-3 и идентификации их методом бумажной хроматографии.

Хроматографирование проводят при максимально стандартизированных условиях с применением двух стандартов — одного с явно меньшим, а другого с явно большим содержанием инсектицида по отношению к определяемому веществу. Количественное опреде-

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

** Характеристику ДДТ см. ниже.

ление инсектицидов производят по площади пятен, полученных в результате хроматографирования.

Чувствительность метода — 0,25 мг/кг почвы.

Реактивы

н-Гексан перегнанный.

Серный эфир.

Концентрированный аммиак, х. ч.

Окись алюминия для хроматографии II степени активности.

Уголь марки АГ-3.

Ацетон перегнанный.

Касторовое масло.

Пергидроль, 33%.

Формалин, 37%.

Азотнокислое серебро, 0,05 н. раствор в этиловом спирте.

Стандартные растворы ГПХ, гамма-ГХЦГ и ДДТ в ацетоне с содержанием каждого из них по 100 мкг/мл.

Раствор едкого кали в метаноле, 2 н.

Азотная кислота, х. ч., уд. вес 1,36.

Хроматографическая бумага марки «Б» Ленинградской фабрики.

Приборы и посуда

Колбы Эрленмейера на 700 мл с притертой пробкой.

Аппарат для встряхивания.

Вата медицинская обезжиренная.

Колонка хроматографическая (стеклянная трубка ∅ 25 мм, высотой 170 мм, зауженная книзу). Перед заполнением колонки адсорбентом в узкий конец вкладывают маленький тампон из ваты.

Пульверизатор стеклянный.

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

Камера для хроматографирования (стеклянный сосуд с ∅ 200 мм и высотой 450 мм с пришлифованной крышкой).

Лампа кварцевая типа ПРК-4.

Ход анализа

Навеску почвы 100 г измельчают в фарфоровой ступке, переносят в колбу Эрленмейера с притертой пробкой и заливают органическим растворителем (для извлечения ДДТ используют н-гексан, а в случае ГХЦГ или ГПХ применяют серный эфир или бензол). Однако в случае ГПХ лучше брать бензол. Растворителя берут 2 мл на 1 г почвы. Экстракцию инсектицидов проводят на шутель-аппарате в течение 3 часов. Экстракт отделяют от почвы фильтрованием через складчатый фильтр, предварительно обработанный соответствующим растворителем.

Почву на фильтре промывают 40—50 мл растворителя. Экстракт переносят в прибор для отгонки растворителя; отгоняют н-гексан и бензол до объема 3—5 мл, а эфир отгоняют досуха.

Остатки экстракта каждого инсектицида из колбы при помощи соответствующего растворителя переносят в колонку для очистки его от мешающих примесей. Колбу споласкивают 3—4 раза, для чего берут каждый раз по 3 мл соответствующего растворителя. Очистку гексановых экстрактов ГХЦГ и ДДТ от примесей производят на колонке из окиси алюминия (нейтральной), II степени активности, очистку раствора ГПХ — на колонке из угля АГ-3, измельченного до состояния муки. Высота рабочей части колонки во всех случаях равна примерно 2,5—3 см. Колонку с окисью алюминия промывают 3—4 раза (по 3 мл) н-гексаном, а колонку с углем — бензолом. Растворители отгоняют до объема примерно 0,5 мл и наносят их на специально приготовленные полоски хроматографической бумаги.

Хроматографическую бумагу применяют разделенную на три равные полоски продольными прорезями. На среднюю полоску наносят исследуемый раствор инсектицида, а на крайние полоски — стандартные растворы его. Причем на одну полоску наносят раствор с явно меньшим, а на другую с явно большим количеством инсектицида по сравнению с испытуемым раствором. Растворитель с бумаги удаляют теплым воздухом. Высушивание нанесенных на полоски бумаги капель бензолового раствора ГПХ следует проводить при температуре примерно 30° (в противном случае будут большие потери ГПХ). Если в работе использовали серный эфир, то его удаляют продуванием воздуха при комнатной температуре. При соблюдении этих условий потерь ГПХ не наблюдается.

Хроматографирование проводят с обращенными фазами. Неподвижным растворителем для ГХЦГ и ДДТ служит 3%-ный раствор касторового масла в эфире, а для образцов ДДТ применяют 2%-ный раствор.

Нанесение неподвижного растворителя на полоски бумаги осуществляют путем быстрого протягивания их от точки нанесения до конца полоски через неподвижный растворитель, находящийся в чашке Петри.

Через несколько минут после удаления паров эфира на воздухе полоски бумаги помещают в хроматографическую камеру, подвешивая их к специальному устройству, сделанному из стеклянной палочки.

В качестве подвижного растворителя применяют смесь ацетон — вода (7 : 3). Хроматографирование длится 15 часов (оставляют на ночь) при комнатной температуре. При этом камера должна быть насыщена парами подвижного растворителя. По истечении указанного времени хроматограммы вынимают из камеры и сушат под вытяжным шкафом до полного удаления паров подвижного растворителя. Следы подвижного растворителя на хроматограмме уменьшают чувствительность метода.

Хроматограммы проявляют одним из следующих методов:

а) хроматограммы для ГХЦГ и ДДТ опрыскивают со стороны нанесения пробы 0,05 н. раствором азотнокислого серебра в этиловом спирте и помещают в сушильный шкаф на 30 минут при температуре 37°С. Затем опрыскивают их концентрированным раствором формалина и после сушат на воздухе в течение 10—15 минут. Потом хроматограммы опрыскивают с двух сторон 2 н. раствором едкого кали в метаноле и помещают в сушильный шкаф на 30 минут при температуре 120—130°С. Далее хроматограммы опрыскивают с двух сторон смесью концентрированных перекиси водорода и азотной кислоты в соотношении 1 : 1.

Хроматограммы после высушивания на воздухе облучают ультрафиолетовым светом в течение 20 минут. При наличии в исследуемой пробе инсектицидов ГХЦГ и ДДТ на хроматограмме появляется сиренево-фиолетовое пятно;

б) растворяют 1,7 г азотнокислого серебра в 10 мл воды, прибавляют 5 мл концентрированного аммиака и ацетоном доводят раствор до 200 мл.

Хроматограммы опрыскивают указанным раствором и облучают их ультрафиолетовым светом в течение 10 минут (лампа ПРК-4).

При этом пятна инсектицидов окрашиваются в темно-сиреневый цвет.

Для обнаружения пятен ГПХ хроматограммы опрыскивают смесью диэтаноламина и 2 н. раствора едкого кали в метаноле (1 : 2). Затем полоски бумаги помещают в сушильный шкаф на 10 минут при температуре 100°С.

При наличии ГПХ в исследуемом образце на хроматограмме появляется пятно фиолетово-сиреневого цвета.

Хроматографирование исследуемых растворов следует проводить при максимально стандартизированных условиях.

Площадь пятна инсектицида измеряют прямым подсчетом квадратиков при наложении промасленной миллиметровой бумаги на пятно.

Содержание каждого инсектицида в анализируемой навеске вычисляют по формуле:

$$G = P_2 - \left[\frac{P_2 - P_1}{S_2 - S_1} \cdot (S_2 - S_x)\right], \qquad (1)$$

где G — количество определяемого инсектицида, мкг;

P_1 — количество ГПХ, нанесенного на хроматографическую бумагу для меньшего стандарта, мкг;

P_2 — количество ГПХ, нанесенного на хроматографическую бумагу для большего стандарта, мкг;

S_x — площадь пятна определяемого инсектицида, см^2;

S_1 — площадь пятна стандарта явно меньшего, см^2;

S_2 — площадь пятна стандарта явно большего, см^2.

Содержание (X) инсектицида в мг/кг почвы вычисляют по формуле:

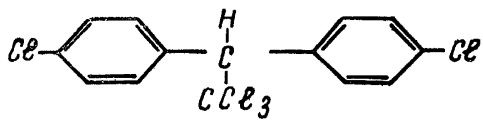
$$X = \frac{G}{P}, \qquad (2)$$

где G — количество инсектицида в навеске, вычисленное по формуле, мкг;

P — навеска почвы, г.

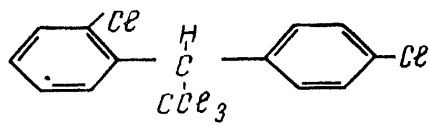
ДДТ

Технический препарат ДДТ состоит в основном из двух изомеров: п,п'-ДДТ (1, 1, 1-трихлор-2, 2-бис-(п-хлорфенил) этан):



Мол. вес 354,51

и о, п'-ДДТ (1, 1, 1-трихлор-2- (о-хлорфенил) 2-(п-хлорфенил):



Первого из них в техническом ДДТ содержится 75—80%, а второго — 20—25% и небольшое количество других продуктов.

п, п'-ДДТ в чистом виде представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 108,5—109° С и температурой кипения 185° С.

ДДТ практически не растворяется в воде, хорошо растворяется в н-гексане, петролейном эфире, четыреххлористом углероде, ацетоне, спиртах и др.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДДТ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И В ВОДЕ

Принцип метода

Основан на нитровании ДДТ до тетранитросоединения и получении окрашенного в синий цвет продукта при добавлении спиртового раствора едкого кали.

Чувствительность метода — 5—10 мкг в пробе. Гексахлоран и хлорорганические препараты диенового синтеза не мешают определению.

Реактивы

Углерод четыреххлористый, х. ч.
Петролейный эфир (фракция с температурой кипения 40—60°).
н-Гексан, х. ч.
Ацетон, х. ч.
Бензол, х. ч.
Эфир серный, х. ч.
Натр едкий, 5%-ный раствор.
Натрий сернокислый, х. ч., безводный.
Нитрующая смесь:
а) смесь азотной кислоты уд. веса 1,49—1,51 и серной кислоты уд. веса 1,84 (1 : 1);
б) раствор азотнокислого кали в концентрированной серной кислоте (2 г в 20—30 мл серной кислоты).

Азотную кислоту уд. веса 1,49—1,51 готовят перегонкой смеси азотной кислоты уд. веса 1,4 с серной кислотой уд. веса 1,84 (1 : 1). Из 400 мл смеси кислот отгоняют 80—85 мл азотной кислоты уд. веса 1,5. Перегонку кислоты можно производить в приборе для перегонки азотной кислоты, реторте или колбе Вюрца, которую закрывают плотно асбестовой пробкой. В качестве воздушного холодильника используют внутреннюю трубку холодильника Либиха. Азотную кислоту хранят в склянке из темного стекла с хорошо притертой пробкой.

Кали едкое, раствор в абсолютном этиловом спирте: 5 г едкого кали, х. ч., растворяют в 100 мл абсолютного спирта, добавляют 2 г мочевины и кипятят с обратным холодильником в течение 10 минут. Затем раствор охлаждают, фильтруют и хранят в хорошо закупоренной темной склянке. Мочевина предохраняет его от пожелтения.

Спирт этиловый, абсолютный. Получают обезвоживанием в течение ночи над прокаленной сернокислой медью с последующим отгоном или фильтрованием через ватный тампон.

Стандартный раствор ДДТ: 10 мг 4,4'-изомера ДДТ растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг ДДТ.

Для получения 4, 4'-изомера растворяют 10 г технического ДДТ в 75 мл этилового спирта, кипятят с обратным холодильником в течение 10—15 минут и дают постоять не менее 2 часов. Затем фильтруют и сушат перекристаллизовавшийся 4,4'-изомер при 80°. Температура плавления 4,4'-изомера ДДТ 108—109°С.

Вода дистиллированная.
Фарфоровые камешки размером 1 × 1 мм.
Вата медицинская, гигроскопическая, обезжиренная.

Приборы и посуда

Сосуды для экстракции.

Делительные воронки на 50, 100, 250 и 500 мл.

Аппарат для отгонки растворителя; состоит из нисходящего холодильника и круглодонной колбы емкостью 100—150 мл, на шлифах. В этих же колбах нитруют.

Ход анализа

1. Овощи, фрукты, сено, фураж, зерно, мука и другие пробы растительного происхождения *.

Навеску анализируемого продукта помещают в коническую колбу и заливают петролейным эфиром, четыреххлористым углеродом или н-гексаном. Для анализа муки или отрубей навеска должна быть не менее 50 г из средней растительной пробы не менее 1 кг; для овощей, фруктов, растений навеска должна быть 20—30 г из средней пробы 1 кг. Пробы гомогенизируют либо измельчают. Через 18—20 часов экстракт фильтруют через воронку со слоем безводного сернокислого натрия. В случае необходимости пробу встряхивают в течение 30—40 минут на аппарате для встряхивания. Пробы муки и отрубей фильтруют через воронку Бюхнера под уменьшенным давлением.

Раствор переносят в делительную воронку, приливают 5 мл серной кислоты и встряхивают в течение 5 минут. Очистку повторяют до получения бесцветной отработанной серной кислоты (5—7 раз).

Очищенный экстракт, содержащий ДДТ, переносят в прибор для отгонки растворителей и отгоняют растворитель досуха. Для ускорения отгонки в колбу вносят 1—2 фарфоровых камешка. Последние следы удаляют током воздуха. Колбу охлаждают и добавляют 4 мл охлажденной в холодильнике нитрующей смеси. Это необходимо, так как при окислении органических веществ («воска» и «парафин»), которые не удаляются при очистке, резко повышается температура. Это может привести к разложению ДДТ, происходящему при температуре выше 100°С. Разложение обнаруживается лишь в конце анализа при появлении нехарактерной оранжевой окраски.

Нитруют на кипящей водяной бане с азотной кислотой — 45 минут, с азотнокислым калием — 20 минут.

После окончания нитрования продукт переносят в делительную воронку, содержащую 15 мл ледяной воды. Колбу, в которой нитровали, трижды ополаскивают ледяной водой, сливая ее в делительную воронку. На этой стадии, если необходимо, анализ можно прервать и продолжить на следующий день.

Нитропродукт экстрагируют трижды порциями по 10 мл серного эфира. Первую экстракцию проводят в течение 10 минут, после-

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

дующие — 1—2 минуты. Затем эфирный раствор нитропродукта 3—5 раз встряхивают с 5 мл 5%-ного водного раствора едкого натрия до получения бесцветного водного слоя. Для предотвращения возможного разложения ДДТ необходимо, чтобы контакт эфирного раствора со слоем щелочи не был слишком продолжительным.

Экстракт фильтруют через слой безводного сернокислого натрия.

Обезвоженный эфирный раствор, содержащий тетранитропродукт, переносят в коническую колбу емкостью 50—100 мл. Делительную воронку трижды ополаскивают небольшим количеством серного эфира.

Эфир отгоняют и сухой остаток сушат в течение 30 минут в сушильном шкафу при температуре 80—100°С (следы воды мешают анализу).

Сухой остаток растворяют в 5 мл бензола, добавляют 2 мл спиртового раствора едкого кали. Появляется голубое окрашивание, интенсивность которого измеряют через 5 минут на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром и кювете с рабочей длиной 10 мм. Окраска колориметрируемого раствора устойчива 10—15 минут, после чего она ослабевает.

Построение калибровочного графика

В маленькие колбы вносят 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8 мл стандартного раствора ДДТ, что соответствует 10, 20, 30, 40, 60, 80 мкг ДДТ. Удаляют растворитель на водяной бане досуха, прибавляют нитрующую смесь и далее проводят определение так, как описано для пробы.

Количество ДДТ в мг на 1 кг продукта вычисляют по формуле:

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

где G — количество ДДТ, найденное по калибровочному графику мкг;

P — навеска продукта, г.

II. Молоко

1. Способ экстракции и очистки экстракта*. 50 мл молока упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до получения густой массы. После охлаждения измельчают остаток стеклянной палочкой, переносят в делительную воронку на 50—100 мл и ДДТ трижды экстрагируют порциями по 15 мл четыреххлористого углерода или н-гексана.

Экстракты объединяют и переносят в делительную воронку,

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

куда приливают 5—7 мл серной кислоты. После встряхивания и разделения слоев серную кислоту сливают. Процедуру повторяют несколько раз до получения бесцветной серной кислоты. Экстракты некоторых особо жирных сортов молока требуют более тщательной очистки. В этом случае экстракт дополнительно обрабатывают раствором перманганата калия, обработку которым (порциями по 5 мл) следует вести перед очисткой серной кислотой и второй раз перед обработкой последней порцией серной кислоты.

Очищенный экстракт переносят в колбу прибора для отгонки растворителя и отгоняют растворитель досуха.

2. Способ экстракции и очистки экстракта*. К 50 мл молока прибавляют концентрированную серную кислоту до полного почернения пробы (30—40 мл). После охлаждения до 10—15° исследуемый раствор переносят в делительную воронку и экстрагируют н-гексаном или четыреххлористым углеродом два раза порциями по 25 мл. Воронку встряхивают 1—2 минуты, после чего оставляют на 30 минут для разделения слоев. В случае образования эмульсии прибавляют 1—2 мл этилового спирта.

Экстракты объединяют и встряхивают с 10 мл серной кислоты. Эту операцию повторяют 2—3 раза, после чего экстракт сушат над безводным сернокислым натрием, переносят его в колбу прибора для отгонки растворителя и отгоняют растворитель досуха.

К сухому остатку, полученному как по первому, так и по второму способу экстракции, прибавляют нитрующую смесь и далее проводят определение так, как описано для овощей, фруктов и т. п. Построение калибровочного графика проводится путем добавления заданных количеств п, п'-изомера ДДТ к навеске молока.

III. Масло

1. Способ экстракции и очистки экстракта**. Для проведения анализа с применением нижеописанного способа очистки экстракта необходимы следующие реактивы и приборы.

Диатомит (из разработок Мурманской области). Для работы пригодна средняя фракция, проходящая через сито 0,15 мм и задерживающаяся на сите 0,08 мм. Для очистки диатомита от примесей его обрабатывают водным раствором соляной кислоты (2 + 1), перемешивают и оставляют на ночь. Отстоявшийся раствор сливают с осадка, и последний промывают на воронке Бюхнера дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора. Осадок просушивают в сушильном шкафу, а затем прокаливают в муфельной печи при 500—600° в течение 6 часов.

При отсутствии сит указанных номеров отбор нужной фракции диатомита может быть осуществлен путем взмучивания его в рас-

* Разработан Всесоюзным н.-и. институтом гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических материалов (З. Ф. Юркова).

** Разработан Н.-и. институтом гигиены питания АМН СССР (Н. В. Орлова, З. Н. Богомолова, Ю. И. Шиллингер).

творе соляной кислоты (2 : 1), а затем в дистиллированной воде. На Бюхнеровскую воронку переносят взвесь диатомита, не содержащую крупных частиц.

Олеум, х. ч., 30%-ный раствор. Приготовляют путем разбавления концентрированной серной кислотой.

Стеклянная вата. Обрабатывают 10%-ным раствором углекислого натрия в концентрированной серной кислоте, отмывают водой до нейтральной реакции по лакмусу и высушивают в сушильном шкафу при 110°.

Вата хлопчатобумажная гигроскопическая, обезжиренная серным эфиром в аппарате Сокслета в течение 4 часов. Для удаления эфира вату помещают под тягу, а затем просушивают в сушильном шкафу при 110°.

Колонка для хроматографии, диаметр 1,5 см, длина 27 см. Колонку заполняют в следующем порядке: рыхлый тампон обезжиренной гигроскопической ваты, слой стеклянной ваты толщиной в 2 мм, 4 г диатомита, 6 г диатомита, обработанного смесью концентрированной серной кислоты и олеума (6 : 6), слой стеклянной ваты 2 мм. Диатомит вносят небольшими порциями и слегка утрамбовывают стеклянной палочкой с расширением на конце. Заполненную колонку промывают 30 мл четыреххлористого углерода.

Для определения 3 г масла растворяют в 40 мл подогретого до 60° четыреххлористого углерода. Затем колбу погружают в ледяную воду и к эмульсии масла очень осторожно приливают сернокислотную смесь, состоящую из концентрированной серной кислоты и олеума (по 4,5 мл каждого реактива). Содержимое колбы охлаждают, тщательно перемешивают и оставляют до разделения слоев. Отстоявшийся в колбе верхний прозрачный слой переносят в колонку. Оставшуюся на дне колбы темную массу промывают 5 раз порциями по 30 мл четыреххлористого углерода, каждый раз пропуская прозрачный слой через колонку.

Очищенный экстракт упаривают на водяной бане досуха, прибавляют к сухому остатку нитрующую смесь и далее проводят определение так, как описано для овощей, фруктов и др.

2. Способ экстракции и очистки экстракта*. К 20 г растопленного в круглодонной колбе масла приливают 45—50 мл ацетона, колбу встряхивают до полного растворения жира, приливают 7—8 мл ледяной дистиллированной воды и после кратковременного осторожного встряхивания и охлаждения на ледяной бане (жир при этом осаждается на стенках колбы в виде плотной массы) сливают водно-ацетоновый раствор в другую колбу. Указанную процедуру повторяют еще 2 раза. Из объединенного водно-ацетонового экстракта ацетон отгоняют на водяной бане, а ДДТ трижды экстрагируют из водного раствора н-гексаном или четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл. Экстракты объединяют,

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

переносят в делительную воронку, приливают 7—8 мл раствора серной кислоты. После осторожного кратковременного встряхивания и разделения слоев кислоту сливают. Эту операцию повторяют несколько раз до получения бесцветной отработанной серной кислоты.

Переносят экстракт в прибор для отгонки растворителей и отгоняют растворитель досуха. К сухому остатку прибавляют нитрующую смесь и проводят анализ так, как описано для овощей, фруктов и др.

Построение калибровочного графика

К 20 г жира прибавляют 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 мл стандартного раствора ДДТ, что соответствует 10, 20, 40, 60 и 80 мкг ДДТ и проводят определение, как описано для пробы.

IV. Мясо *

25 г пробы измельченного исследуемого мяса помещают в коническую колбу со шлифом, заливают 50 мл четыреххлористого углерода, несколько раз встряхивают и оставляют на ночь. Экстракт сливают в делительную воронку емкостью 300 мл; колбу с исследуемым образцом мяса дважды ополаскивают 25 мл растворителя, сливая его в ту же делительную воронку.

Приливают к экстракту небольшими порциями 50 мл концентрированной серной кислоты, воронку встряхивают в течение 5 минут. После расслоения нижний слой сливают и отбрасывают, а экстракт очищают серной кислотой, как описано выше.

Очищенный экстракт переносят в прибор для отгонки растворителей и далее проводят определение так, как описано для овощей, фруктов и др.

V. Вода **

250 мл воды экстрагируют 30 мл бензола в течение 5 минут. Бензольную вытяжку переносят в прибор для отгонки растворителей и отгоняют растворитель досуха. Остаток количественно переносят несколькими порциями абсолютного этилового спирта в пробирку, куда предварительно вносят 0,2 г нитрата калия. Спирт упаривают на водяной бане досуха. К сухому остатку прибавляют 3 мл концентрированной серной кислоты и нитруют 45 минут на кипящей водяной бане. Дальнейший ход анализа проводят согласно вышеописанному для овощей, фруктов и т. д.

---

* Разработан Институтом питания АМН СССР (Г. П. Вавилина).

** Разработан Киевским н.-и. институтом общей и коммунальной гигиены МЗ УССР (Ф. Г. Дятловицкая).

ХРОМАТОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДДТ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Принцип метода *

Основан на извлечении ДДТ из пищевых продуктов органическими растворителями. Мешающие определению ДДТ примеси из экстрактов удаляют путем ацетонитрильной очистки и хроматографированием на колонке из нейтральной окиси алюминия II степени активности.

Идентификацию ДДТ из очищенных экстрактов выполняют методом хроматографии на бумаге с обращенными фазами. Обнаружение пятен на хроматограмме заключается в следующем.

ДДТ и другие хлорорганические инсектициды при нагревании до 120—130° в присутствии спиртового раствора щелочи отщепляют хлор. В свою очередь на бумаге азотнокислое серебро с едким кали образует окись серебра, которая в присутствии формалина восстанавливается до металлического серебра. Последнее под воздействием смеси пергидроля и азотной кислоты снова переходит в азотнокислое серебро, которое в тех местах, где есть ионы хлора, образует белый осадок хлористого серебра. Хлористое серебро под влиянием света восстанавливается до коллоидного серебра. Оно-то и окрашивается в сиренево-фиолетовый цвет.

ДДТ элюируют из бумажной хроматограммы этиловым спиртом. И, так как ДДТ восстанавливается на ртутном капельном электроде, то его определяют полярографическим методом на фоне 0,01 н. раствора тетраметиламмонийбромида в 80%-ном этиловом спирте. На указанном фоне оба изомера ДДТ, т. е. изомер п, п'-ДДТ и изомер о, п'ДДТ, дают одну полярографическую волну. Потенциал полуволны ДДТ на 0,01 н. растворе тетраметиламмонийбромида в 80%-ном этиловом спирте равен 1,16 вольта. Чувствительность определения — 0,1 мг/кг.

Реактивы и растворы

н-Гексан (для экстракции можно применять серный эфир или ацетон, ч. д. а.).

Натрий сернокислый безводный.

Ацетонитрил, х. ч.

Стандартный раствор ДДТ в этиловом спирте с содержанием ДДТ 100 мкг/мл.

Масло касторовое очищенное. 0,5%-ный раствор в серном эфире (неподвижный растворитель).

Эфир серный, ч. д. а.

---

* Разработан Украинским н.-и. институтом защиты растений (Е. С. Косматый, С. И. Шляпак).

Ацетон, х. ч., для приготовления подвижного растворителя ацетон—вода (7 : 3).

Спирт этиловый перегнанный.

Бумага хроматографическая марки «Б» Ленинградской фабрики.

Вата, очищенная повторным кипячением в дистиллированной воде.

Серебро азотнокислое, 0,05 н. раствор в этиловом спирте.

Формалин, 37%-ный раствор.

Кали едкое, 2 н. раствор в метиловом спирте.

Пергидроль медицинский.

Кислота азотная, х. ч., уд. вес 1,36.

Тетраметиламмоний бромистый, 0,01 н. раствор в 80%-ном этиловом спирте.

Окись алюминия для хроматографии нейтральная, II степени активности.

Водород (получают электролизом 30%-ного раствора едкого натра).

Приборы и посуда

Воронки диаметром 10—12 см.

Прибор для отгонки органического растворителя (соединения на шлифах).

Колонка высотой 170 мм, ∅ 20 мм, оттянутый конец трубки ∅ 2 мм.

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

Камера для хроматографирования (стеклянный сосуд ∅ 20 см, высотой 50 см, с пришлифованной крышкой с пазом вверху для подвешивания хроматограмм).

Полярограф СГМ-8 (можно использовать другой марки).

Прибор для получения водорода.

Пульверизатор стеклянный.

Ход анализа

Для получения ДДТ из образцов пищевых продуктов, как сырых, так и сухих, используют н-гексан.

Навеску растительного материала 100 г (яблоки, картофель, капуста и др.) измельчают, перемешивают с безводным сернокислым натрием, помещают в колбу, заливают н-гексаном, периодически взбалтывая, после чего оставляют на ночь. Далее экстракт переносят в колбу прибора для отгонки органического растворителя. Для полного извлечения ДДТ образец заливают новой порцией н-гексана и экстрагируют его в течение 30 минут. Такое экстрагирование проводят 2—3 раза. Экстракт объединяют в колбе прибора для отгонки растворителя и отгоняют н-гексан до объема примерно 1—1,5 мл. Последний сушат в сушильном шкафу при температуре 70°С досуха.

ДДТ можно также экстрагировать из растительного материала эфиром или ацетоном. Из полученного экстракта эфир (ацетон) отгоняют досуха. Сухой остаток подвергают очистке ацетонитрилом следующим образом.

В колбу с сухим остатком прибавляют 20 мл ацетонитрила (при анализе кожицы яблок или капусты ацетонитрила берут больше) и ставят на кипящую водяную баню. Когда ацетонитрил закипит, колбу энергично встряхивают до полного растворения осадка, затем охлаждают раствор под краном холодной водой, не взбалтывая. Выпавший воскоподобный осадок отфильтровывают через складчатый фильтр в другую круглодонную колбу.

В первую колбу добавляют еще 15—20 мл ацетонитрила и проводят очистку так же, как и в первом случае. Затем охлаждают и фильтруют через складчатый фильтр. В зависимости от содержания в экстракте липоидов, жиров, воскоподобных и других веществ, процесс очистки повторяют примерно 3—4 раза. Фильтраты соединяют вместе, и ацетонитрил отгоняют на глицериновой бане, нагретой до 110°С.

После отгонки ацетонитрила в колбочке остается желтый вязкий осадок, который сушат в сушильном шкафу при температуре примерно 100°С досуха. Осадок дополнительно очищают на хроматографической колонке из окиси алюминия II степени активности. Для этого сухой остаток растворяют в 10—15 мл н-гексана и переносят в колонку.

Хроматографическую колонку приготовляют так: 5 г окиси алюминия II степени активности смешивают в стаканчике с н-гексаном и переносят в колонку. Перед внесением окиси алюминия оттянутый конец плотно закрывают тампоном из очищенной ваты.

Для количественного перенесения экстракта в колонку колбочку промывают 3—4 раза н-гексаном, каждый раз по 10 мл. Промывные порции н-гексана также пропускают через колонку. Экстракт собирают в колбочку прибора для отгонки растворителя, колбочку помещают на водяную баню и отгоняют н-гексан до объема примерно 0,5 мл.

Далее ДДТ из этого раствора идентифицируют методом бумажной хроматографии. Полоски хроматографической бумаги (7×48 см) предварительно разделяют на три равные полоски продольными прорезями и наносят параллельно две пробы: одну для количественного, другую для качественного определения ДДТ, а на третью полоску наносят стандартный раствор, содержащий 25 мкг ДДТ. Далее полоски бумаги обрабатывают неподвижным растворителем — 0,5%-ным раствором касторового масла в эфире, находящегося в чашке Петри, быстро протягивая их от точек нанесения до конца полоски *. Через несколько минут после удаления

* В случае качественного определения ДДТ для неподвижного растворителя лучше брать 3%-ный раствор касторового масла в эфире или 3%-ный раствор рафинированного подсолнечного масла в эфире.

паров эфира полоски бумаги помещают в хроматографическую камеру с подвижным растворителем ацетон — вода (7 : 3).

Хроматографирование проводят при комнатной температуре в течение 15 часов (оставляют на ночь), после чего полоски бумаги сушат на воздухе в течение примерно 30 минут до полного удаления паров подвижного растворителя.

Затем по линии прореза хроматограмму разрезают на три части. Одну из них оставляют для количественного определения ДДТ, а две других проявляют для точного установления места положения ДДТ (суммы изомеров) на хроматограмме.

Хроматограммы проявляют соответствующими реактивами в такой последовательности.

Хроматограмму со стороны нанесения опрыскивают 0,05 н. раствором азотнокислого серебра в этиловом спирте, помещают на 30 минут в сушильный шкаф при температуре 37°С. Потом ее опрыскивают концентрированным раствором формалина со стороны нанесения пробы и сушат на воздухе в течение 15 минут. Дальше хроматограмму опрыскивают с двух сторон 2 н. раствором едкого кали в метаноле и помещают в сушильный шкаф на 30 минут при температуре 120—130°С. Затем отбеливают ее, опрыскивая с двух сторон смесью концентрированных пергидроля и азотной кислоты (1 : 1).

При большом содержании ДДТ в пробе окраска в виде четкого сиренево-фиолетового пятна на белом фоне появляется сразу же после отбеливания. При малом содержании ДДТ пятно проявляется через некоторое время после освещения хроматограммы ярким светом. Так как проявление основано на реакции иона хлора с ионом серебра, то при работе необходимо следить за тем, чтобы бумага не была загрязнена хлоридами.

Полярографическое определение ДДТ проводят 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, находящегося в электролизере, перед началом измерения удаляют пропусканием водорода на протяжении 30 минут.

Для количественного определения остатков ДДТ в пищевых продуктах поступают следующим образом.

Пользуясь проявленной хроматограммой, черным карандашом на непроявленной хроматограмме точно отмечают участок отложения яда и вырезают его. Вырезанный кусочек бумаги разрезают на маленькие полоски, помещают их в пробирку и экстрагируют из них ДДТ этиловым спиртом, нагретым до 40°С на водяной бане.

Экстракт переносят в сосудик для полярографирования, упаривают его до 0,5 мл, прибавляют 2,5 мл 0,01 н. раствора тетраметиламмонийбромида в 80%-ном этиловом спирте и полярографируют. Далее в этот же сосудик прибавляют 0,1 мл стандартного раствора с известным содержанием ДДТ и снова полярографируют. По раз-

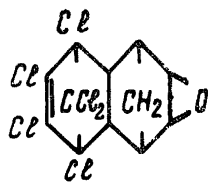
ности между высотой волны для испытуемого раствора + стандарт с высотой волны испытуемого раствора находят высоту волны прибавленного стандарта.

Содержание ДДТ в пробе рассчитывают по следующей формуле:

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

где X — количество ДДТ в анализируемом продукте, мг/кг;
h — высота волны испытуемого раствора, мм;
G — количество ДДТ в стандартном растворе, прибавленном к испытуемому раствору в электролизере, мкг;
h' — высота волны испытуемого раствора + стандартный раствор ДДТ, мм;
P — навеска растительной пробы, г.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИЛДРИНА В ПЛОДАХ И ОВОЩАХ



Мол. вес 373,35.

Технический дилдрин — кристаллическое вещество белого, иногда кремового цвета.

Химически чистый дилдрин — белое кристаллическое вещество, стойкое при воздействии кислот и щелочей. Температура плавления 175—176°С. Хорошо растворим в органических растворителях.

Принцип метода *

Основан на экстракции дилдрина петролейным эфиром, на хроматографировании экстракта через колонку с активированной окисью алюминия и взаимодействии дилдрина с дифениламином и хлористым цинком с образованием окрашенных в синий цвет продуктов реакции, которые после растворения в концентрированной уксусной кислоте колориметрируют.

Чувствительность метода — 0,1 мг в 1 кг анализируемого продукта.

Метод позволяет определять дилдрин в томатах, баклажанах и перцах, а также в яблоках и листьях яблони и кукурузы.

*, Разработан Молдавским филиалом ВИЗР (Г. Ф. Вылегжанина).

Определению мешает эпоксид гептахлора. Другие хлорсодержащие инсектициды, как ДДТ, ДДД, ГХЦГ, не дают цветной реакции.

Реактивы и оборудование

Эфир петролейный. Его очищают многократным взбалтыванием с концентрированной серной кислотой до получения светлого сернокислотного слоя и затем отгоняют над сухим едким натрием. Используют фракцию с температурой кипения до 63°.

Эфир серный. Обрабатывают встряхиванием с 5%-ным раствором сернокислого закисного железа для восстановления перекисей до тех пор, пока проба его с раствором йодистого калия перестанет окрашиваться в желтый цвет. Затем эфир промывают водой, сушат над безводным сернокислым натрием, перегоняют и хранят в склянке из темного стекла.

Алюминия окись для хроматографии квалификации Ф-2.

Дифениламин — 0,25%-ный раствор в петролейном эфире (перед употреблением его необходимо несколько раз перекристаллизовать из петролейного эфира).

Цинк хлористый — 0,25%-ный раствор в серном эфире. Реактив необходимо готовить каждый день перед анализом, так как он нестабилен. Перед употреблением взбалтывают.

Кислота уксусная ледяная, х. ч.

Стандартный раствор дилдрина. 20 мг перекристаллизованного дилдрина растворяют в мерной 100-миллилитровой колбе в петролейном эфире. 5 мл раствора переносят во вторую мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки петролейным эфиром. 1 мл раствора содержит 20 мкг дилдрина.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М.

Баня масляная для нагревания пробирок с реактивами до 205—210°.

Пробирки.

Колбы конические емкостью 250 и 100 мл.

Колонки для хроматографии (1,2 × 20 см).

Термометр.

Ход анализа

Навеску растительного материала весом 100 г заливают петролейным эфиром и оставляют на 16—18 часов. Экстракт сливают, пробу ополаскивают 2—3 раза небольшими количествами петролейного эфира и упаривают на водяной бане до небольшого объема (около 5 мл), остаток переносят в хроматографическую колонку, содержащую 5—7 г окиси алюминия для хроматографии.

Через колонку предварительно пропускают 10—15 мл чистого петролейного эфира. Дилдрин элюируют 50 мл петролейного эфира, отгоняют почти досуха. Остаток количественно переносят в пробирку, ополаскивая колбу тремя небольшими порциями петролей-

ного эфира. Петролейный эфир из пробирки упаривают при помощи насоса, продувая воздух через тонкую стеклянную трубку. Затем в пробирку доливают 2 мл 0,25%-ного раствора дифениламина и 2 мл 0,25%-ного раствора хлористого цинка в серном эфире. Пробирку осторожно нагревают на водяной бане до полного испарения растворителей, помещают в масляную баню, предварительно нагретую до 205—210°, точно на 3 минуты. Затем ее вынимают из бани и охлаждают сначала на воздухе, а затем под проточной водой. Окрашенные продукты реакции растворяют в 3 мл ледяной уксусной кислоты. Если темный осадок плохо растворяется, пробирку слегка подогревают на водяной бане. Через 10—15 минут раствор фильтруют через плотный фильтр в кювету и колориметрируют на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром.

Для колориметрирования используют кювету с расстоянием между гранями 5 мм.

Пробы экстрактов, не содержащие дилдрин, дают слабое окрашивание, соответствующее 5—10 мкг. Поэтому необходимо при определении дилдрина в продуктах вычитать результаты контрольных проб из анализируемых.

Для построения калибровочного графика в ряд пробирок вносят 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 и 140 мкг дилдрина. Растворитель упаривают на водяной бане досуха. Затем в каждую пробирку приливают 2 мл 0,25%-ного раствора дифениламина и 2 мл 0,25%-ного раствора хлористого цинка в серном эфире. Далее поступают, как описано выше для определения дилдрина в растительной пробе.

Количество дилдрина в мг/кг вычисляют по формуле:

$$X = \frac{G - G_1}{P},$$

где X — количество дилдрина, мг/кг;
G — количество дилдрина, найденное по калибровочному графику, мкг;
G_1 — количество дилдрина в контрольной пробе, мкг;
P — навеска исследуемого продукта, г.

ХРОМАТОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИХЛОРПИНЕНА В ПРОДУКТАХ УРОЖАЯ

Полихлорпинен — продукт темнового каталического хлорирования, предварительно гидрохлорированной пиненовой фракции скипидара.

Как инсектицид хорошо известен полихлорпинен — 65%-ный концентрат. По ГОСТу он содержит органически связанного хлора 42,9%. Полихлорпинен хорошо растворяется в обычных растворителях (гексан, билл, ацетон и др.).

Принцип метода *

Основан на экстракции полихлорпинена (ПХП) из растительной пробы (сахарная свекла, горох, картофель и др.) органическими растворителями.

Очистку экстрактов от примесей, мешающих определению ПХП, производят на колонке с окисью алюминия. Идентификацию ПХП осуществляют методом хроматографии на бумаге с обращенными фазами.

Количественное определение ПХП после сожжения его в ламповом приборе проводят амперометрическим титрованием.

Чувствительность метода — 0,12 мг/кг анализируемого продукта. Метод не избирателен в присутствии ДДТ.

Реактивы

н-Гексан, перегнанный, или петролейный эфир, фракция с температурой кипения до 70°С.

Натрий сернокислый безводный.

Медь сернокислая, 10%-ный раствор.

Окись алюминия для хроматографии, II степени активности.

Касторовое масло.

Раствор азотнокислого серебра в этиловом спирте, 0,05 н.

Этиловый эфир перегнанный.

Раствор едкого кали в метаноле, 2 н. раствор.

Пергидроль, 30-%ный раствор.

Формалин, 37%-ный раствор.

Ацетон перегнанный.

Едкий натр, 30%-ный; 0,1 н. и 0,05 н. растворы.

Азотнокислая одновалентная ртуть, 0,004 н. раствор.

Хроматографическая бумага марки «Б» Ленинградской фабрики.

Азотная кислота концентрированная, х. ч., уд. вес 1,36.

Стандартный ацетоновый раствор полихлорпинена, содержащий 20 мкг/мл.

Приборы и посуда

Колбы конические с пришлифованной пробкой, 750 мл.

Воронки ∅ 140 мм и ∅ 80 мм.

Лампа кварцевая типа ПРК-4.

Пробирки обыкновенные.

Камера для хроматографирования (стеклянный сосуд ∅ 200 мм и высотой 500 мм с пришлифованной крышкой).

Вата медицинская гигроскопическая обезжиренная.

---

* Разработан Украинским н.-и. институтом защиты растений (Е. С. Косматый).

Колонка хроматографическая (стеклянная трубка ∅ 20 мм и высотой 170 мм, зауженная книзу). Перед заполнением колонки адсорбентом в узкий конец его вкладывают маленький тампон из ваты.

Пульверизатор стеклянный.

Микропипетка на 0,1 мл.

Чашки Петри.

Плитка электрическая.

Вакуум-насос.

Полярограф.

Прибор для электрического получения водорода.

Прибор для сожжения хлорорганических пестицидов.

Ход анализа

Навеску — 100 г измельченной растительной пробы (горох, сахарная свекла, картофель, яблоки и др.) помещают в коническую колбу и заливают н-гексаном или петролейным эфиром. Берут две навески образца: первая из них служит для качественного обнаружения ПХП, а вторая — для количественного определения. Содержимое колбы несколько раз взбалтывают и оставляют на ночь. Экстракт отделяют от растительной массы фильтрованием через бумажный фильтр. Фильтрат сушат безводным сернокислым натрием. Натрий сернокислый из экстракта удаляют фильтрованием через воронку с тампоном из ваты.

Экстракт переносят в прибор для отгонки растворителя. Отгоняют н-гексан до объема 7 мл и пропускают его через колонку из окиси алюминия II степени активности. Для количественного перенесения экстракта в колонку колбочку ополаскивают примерно 3—4 раза 7—8 мл н-гексана.

Экстракт, полученный после пропускания через колонку, переносят в колбочку прибора для отгонки растворителя и отгоняют его примерно до объема 0,3—0,5 мл. Далее экстракт наносят на хроматографическую бумагу (7 × 48 см), предварительно разделив ее на три равные полоски продольными прорезями.

На первые две полоски наносят микропипеткой экстракты ПХП, на третью полоску — стандартный раствор его. Нанесенные капли раствора ПХП на бумагу высушивают теплым воздухом.

Затем полоски бумаги обрабатывают неподвижным растворителем (2%-ным раствором касторового масла в эфире), налитым в чашку Петри, и быстро протягивают их от точек нанесения до конца полоски. Через несколько минут после удаления паров эфира полоски бумаги помещают в хроматографическую камеру с подвижным растворителем ацетон — вода (7 : 3).

Хроматографирование проводят в течение 15 часов. После этого полоски бумаги сушат на воздухе до полного удаления паров растворителя.

Затем по линии прореза отрезают одну полоску бумаги, на которой был нанесен испытуемый раствор ПХП, и оставляют ее для количественного определения ПХП. Две другие полоски (на одну из них нанесен стандартный раствор ПХП, а на другую — исследуемый) проявляют для точного установления места нахождения пятна ПХП на хроматограмме.

Проявление проводят одним из следующих способов:

а) хромотограммы со стороны нанесения пробы опрыскивают 0,05 н. раствором азотнокислого серебра в этиловом спирте и помещают их на 30 минут в сушильный шкаф при температуре 37°С. Затем их опрыскивают концентрированным раствором формалина со стороны нанесения пробы и сушат на воздухе в течение 10—15 минут. Далее с двух сторон полоски бумаги опрыскивают 2 н. раствором едкого кали в метаноле и помещают их в сушильный шкаф на 30 минут при температуре 120—130°С. Затем хроматограммы отбеливают, т. е. опрыскивают их с двух сторон смесью концентрированных перекиси водорода и азотной кислоты (1 : 1) и дают им просохнуть на воздухе.

При содержании ПХП в пробе около 20 мкг и выше на хроматограммах появляются пятна, окрашенные в сиренево-фиолетовый цвет сразу же после отбеливания, $Rf = 0{,}21$. Если концентрация ПХП в пробе ниже 20 мкг, то пятна на хроматограммах появляются через некоторое время после освещения их ультрафиолетовым светом;

б) растворяют 1,7 г азотнокислого серебра в 10 мл воды, прибавляют 5 мл концентрированного аммиака и ацетоном доводят раствор до 200 мл. Хроматограммы опрыскивают указанным раствором и облучают их ультрафиолетовым светом в течение 10 минут (лампа ПРК-4). При этом пятна инсектицида окрашиваются в темно-серый цвет.

При сопоставлении полученных результатов хроматографирования исследуемого и стандартного раствора судят о наличии или отсутствии ПХП в анализируемой пробе растений.

Для количественного определения ПХП поступают следующим образом.

Пользуясь проявленной хроматограммой, на непроявленной хроматограмме точно отмечают черным карандашом участок отложения ПХП и вырезают его. Вырезанный кусочек бумаги разрезают на мелкие полоски, помещают их в пробирку с этиловым спиртом, нагретым до 40° на водяной бане, и экстрагируют из них ПХП.

Спиртовой экстракт переносят в колбочку и сжигают в приборе для сжигания хлорорганических инсектицидов. Пробирку промывают несколько раз небольшими порциями спирта, которые также сжигают в приборе.

На рисунке 2 показан прибор для сжигания хлорорганических пестицидов.

Лампа прибора для сжигания органических веществ соединена с четырьмя поглотительными склянками. В первые три поглотитель-

ные склянки с пробками на шлифах вводят по 2,5 мл 0,05 н. раствора едкого натра и 10—12 капель 3%-ной перекиси водорода. Четвертую поглотительную склянку оставляют пустой. Она служит для улавливания проскакивающих капель раствора. Во время работы прибора воздух в него вводится при помощи вакуумного или водоструйного насоса. После сожжения содержимое поглотительных склянок переносят в химический стаканчик на 100 мл. Поглотитель-

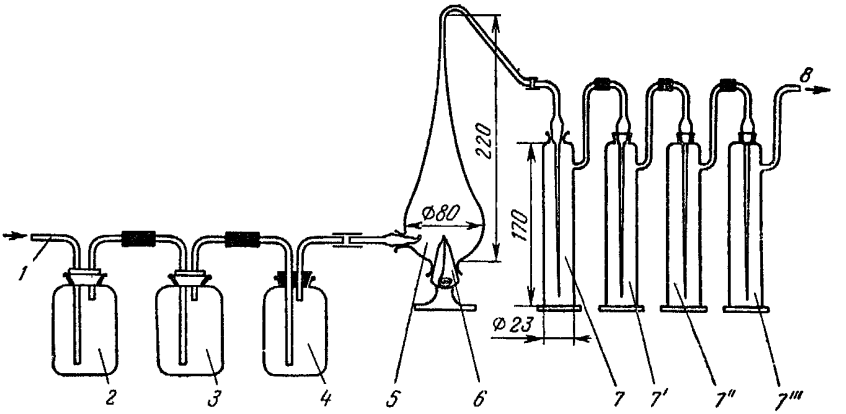


Рис. 2. Усовершенствованный прибор для сжигания остатков хлорорганических инсектицидов:

1—ввод для воздуха; *2*—30%-ный раствор NaOH (склянка, V=500 мл); *3*—10%-ный раствор $CuSO_4$ (склянка, V=400 мл); *4*—склянка для уравнивания давления (V=500 мл); *5*—колокол лампы (220 мм) для сжигания со шлифом (Ø 80 мм); *6*—резервуар лампы со шлифом, куда вводится раствор сжигаемого вещества; *7*, *7'*, *7''*, *7'''* — склянки Дрекселя; *8*—резиновая трубка, которую соединяют с насосом.

ные склянки споласкивают трижды бидистиллятом, для чего каждый раз берут его по 3 мл.

Объединенный раствор упаривают до небольшого объема и (осторожно) нейтрализуют его концентрированной азотной кислотой; последнюю прибавляют по каплям пипеткой. Затем раствор слегка подкисляют также азотной кислотой и упаривают досуха. Сухой остаток смачивают несколькими каплями концентрированной азотной кислоты до прекращения выделения пузырьков газа (CO_2). Затем небольшим количеством воды (дважды перегнанной) содержимое стаканчика переносят в электролизер для амперометрического титрования.

Амперометрическое титрование проводят на полярографе любой марки или на простой установке, которую легко собрать в лаборатории.

В качестве анода применяют насыщенный каломельный электрод, соединенный с титруемым раствором агар-агаровым ключом, приготовленном на азотнокислом калии. Все измерения проводят при комнатной температуре. Размеживание раствора в электроли-

зере производят пропусканием водорода. Последний получают электролизом 28—30%-ного раствора едкого натра. Его можно получать также по хорошо известному способу в аппарате Киппа.

Измерения ведут при чувствительности $S = {}^1/_{25}$. Титрование ионов хлора проводят при нулевом потенциале 0,004 н. раствором азотнокислой одновалентной ртути. Для этого приготовляют 0,1 н. раствор ее на 0,2 н. азотной кислоте. Далее приготовленный раствор помещают в темную склянку с притертой пробкой и прибавляют в него небольшое количество металлической ртути (3—5 капель). Из этого раствора приготовляют, например, 0,0045 н. раствор азотнокислой одновалентной ртути на 0,1 н. азотной кислоте. Дальше точно устанавливают титр его амперометрически по раствору хлористого натрия марки х. ч. Перед началом работы титр рабочего раствора каждый раз проверяют. Отдельно готовят 1%-ный раствор желатины.

Раствор, полученный после сожжения экстракта с ПХП, переносят в электролизер, подкисляют кислотой с таким расчетом, чтобы раствор был кислый, примерно 0,1 н. азотной кислоты. Далее прибавляют 8 капель 1%-ного раствора желатина для устранения влияния диполяризации коллоидной каломели на капельном электроде, а также для устранения резко выраженного максимума на волне восстановления одновалентной ртути. Раствор хорошо перемешивают пропусканием водорода. Определяют потенциал, равный нулю, и прибавляют из микробюретки по каплям точно установленный раствор соли азотнокислой одновалентной ртути. После прибавления каждой порции титранта раствор в электролизере перемешивают током водорода и через 15—20 секунд после установления постоянной величины силы тока отмечают высоту волны.

Поправки на разведение вносят, пользуясь формулой:

$$i_{\text{исп}} = i_{\text{эксп}} \cdot \frac{V + v}{V},$$

где V — первоначальный объем титруемого раствора, мл;

v — объем прибавленного раствора в какой-нибудь точке, мл.

В том случае, когда концентрация титранта в 10—15 раз больше концентрации анализируемого вещества, поправки на разведение можно не вносить.

На основании полученных данных строят график зависимости высоты волны от прибавляемого объема титранта и находят по графику объем рабочего раствора, который соответствует точке эквивалентности.

На основании кривых амперометрического титрования находят эквивалентную точку и рассчитывают содержание хлора в мг/кг анализируемой пробы по формуле:

$$X = \frac{0{,}1775 \cdot (V\,T) \cdot 10^6}{P},$$

где P — навеска, г;

T — титр раствора соли азотнокислой одновалентной ртути, г;
V — объем раствора соли азотнокислой одновалентной ртути, израсходованного на титрование ионов хлора, мл;
10^6 — коэффициент пересчета.

При таком расчете результаты анализа выражены количеством хлора в мг/кг сырой массы. Принимая во внимание, что полихлорпинен представляет собой 65%-ный концентрат и содержание в нем хлора по ГОСТу составляет 42,9%, следует для пересчета результатов анализа на ПХП найденное количество хлора умножить на коэффициент 1,5.

МЕТОД УСКОРЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДДТ В ПРОДУКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (КАПУСТЕ, КАРТОФЕЛЕ, ЗЕРНЕ ПШЕНИЦЫ, ОГУРЦАХ И ЯБЛОКАХ)*

Для проведения анализа по данному методу необходимы дополнительно следующие адсорбенты.

Окись алюминия, обработанная соляной кислотой. 200 г окиси алюминия для хроматографии заливают примерно 300 мл 2 н. HCl и оставляют на 12—15 часов при периодическом перемешивании смеси. Затем адсорбент промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора (с азотнокислым серебром), отсасывают на воронке Бюхнера, рассыпают тонким слоем и сушат при комнатной температуре до влажности 12—14%.

Уголь активированный марки БАУ, КАД-йодный, дробленый, растертый в фарфоровой ступке до диаметра зерна 0,25—0,5 мм.

Колонки для хроматографии: стеклянная трубка, суженная книзу, с внутренним диаметром 1,5 см и высотой 15—20 см. Колонку заполняют следующим образом: в узкий конец трубки помещают небольшой ватный тампон, поверх которого насыпают слой соответствующего адсорбента нужной высоты. При этом необходимо следить, чтобы слой адсорбента был плотным, без щелей и пустот. Скорость протекания хроматографируемого раствора должна быть порядка 2—3 мл/мин.

Для определения 25—50 г исследуемого продукта измельчают **, помещают в колбу с притертой пробкой и экстрагируют 25—50 мл петролейного эфира при энергичном встряхивании на протяжении 30—40 минут. Экстракт сливают, замеряют его объем и при необходимости фильтруют ***.

Экстракт очищают следующим образом:

а) для картофеля, зерна пшеницы, капусты, огурцов

Полученный экстракт хроматографируют через слой окиси алю-

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

** Зерно не измельчают. При анализе яблок следует использовать только кожуру, снятую с продукта толщиной 3—4 мм.

*** Остатки экстракта с фильтра тщательно смывают петролейным эфиром.

миния высотой 5—6 см, предварительно промытый 20—25 мл петролейного эфира. После хроматографирования адсорбент снова промывают 20—25 мл растворителя, фильтраты объединяют и отгоняют петролейный эфир в приборе для отгона растворителя;

б) для яблок

Из экстракта удаляют растворитель и ДДТ из сухого остатка, извлекают 25 мл ацетона, внося последний в колбочку дробно по 5—6 мл. Объединенный ацетонный экстракт хроматографируют через слой активированного угля высотой 3—5 см, предварительно промытый 20—25 мл ацетона. После хроматографирования адсорбент промывают 40—50 мл ацетона, фильтраты объединяют и отгоняют растворитель на водяной бане досуха.

К полученному после очистки экстракта сухому остатку вливают 2 мл охлажденной (в холодильнике) нитрующей смеси, содержимое перемешивают и колбу погружают на 15—20 минут в кипящую водяную баню. В течение этого времени колбу периодически встряхивают. После нитрования в остывший нитропродукт вносят 5 мл ледяной воды, хорошо взбалтывают и содержимое переносят в делительную воронку емкостью 25 мл. Колбу трижды споласкивают небольшим количеством (примерно по 2 мл) ледяной воды, смывы сливают в делительную воронку. Из воды нитропродукт экстрагируют 4 мл бензола в течение 1,5—2,0 минут и после разделения слоев водный слой отбрасывают. Стенки делительной воронки смывают оставшимся в ней бензолом, удаляют остатки воды и через горлышко воронки бензол переносят в круглодонную колбу емкостью 50 мл. Делительную воронку споласкивают 1 мл бензола, присоединяют его к основному раствору, добавляют 2 мл этанольного раствора едкого кали, перемешивают и через 5—8 минут измеряют оптическую плотность окрашенного раствора на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 10 мм. Контрольным раствором служит бензол.

Содержание ДДТ в пробе определяют по калибровочной кривой, для построения которой берут от 0,1 до 1,0 мл стандартного раствора ДДТ в этаноле с содержанием 100 мкг/мл.

Расчет содержания ДДТ в продукте в мг/кг производят по формуле:

$$X = \frac{G \cdot V_1}{V_2 \cdot P},$$

где G — количество ДДТ, найденное по калибровочному графику, мкг;

V_1 — объем экстрагента, мл;

V_2 — объем слитого экстракта, мл;

P — вес пробы продукта, г.

Примечание. При получении окрашенного в желтый цвет бензольного слоя его следует 1—2 раза промыть 5%-ным раствором NaOH (порциями по 1,5—2 мл).

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

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ ОСТАТОЧНЫЕ КОЛИЧЕСТВА ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ЯДОХИМИКАТОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ*

Наименование химического средства	Наименование пищевого продукта	Допустимое остаточное количеество (мг/кг)
Алдрин	Все пищевые продукты	Не допускается
Гексахлоран (гексахлорциклогексан)	Молоко, мясо, масло, яйца	Не допускается
	Все остальные пищевые продукты	1,0
Гамма-изомер гексахлорциклогексана (линдана)	Молоко, мясо, масло, яйца	Не допускается
Гептахлор	Все пищевые продукты	Не допускается
ДДД	Зерно	3,5
ДДД	Овощи, фрукты	7,0
ДДТ	Овощи, фрукты	0,5
ДДТ	Все остальные пищевые продукты, в том числе молоко, масло, мясо, яйца, клубника, малина	Не допускается
Металлилхлорид	Зерно	3,5
Метоксихлор	Все пищевые продукты	14,0
Пертан	Зерно	7,0
	Овощи и фрукты	14,0
Полихлорпинен	Все пищевые продукты	Не допускается
Эфирсульфонат	Плоды	5,0

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

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 птица
Хлорорганические пестициды			
ДДТ технический	Концентрированные корма	Не допускается	0,5
То же	Грубые корма (сено, солома)	Не допускается	0,5
» »	Сочные корма (силос, корнеплоды и т. п.)	Не допускается	0,5
Гексахлоран технический	Концентрированные корма	Не допускается	1,0
То же	Грубые корма (сено, солома)	Не допускается	1,0
» »	Сочные корма (силос, корнеплоды и т. п.)	Не допускается	0,5
Полихлорпинен и полихлоркамфен (токсафен)	Концентрированные корма	Не допускается	1,0
То же	Грубые корма	Не допускается	1,0
» »	Сочные корма	Не допускается	0,5
Алдрин	Все корма	Не допускается	Не допускается
Гептахлор	Все корма	Не допускается	Не допускается

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

Редактор *И. А. Голубева*
Техн. редактор *А. А. Алферьева*

Подписано к печати 7/VIII 1968 г. Формат 60×90¹/₁₆.
Тираж 7000 экз. Заказ № 757

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

gost.e-ecolog.ru