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

М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть V

М о с к в а, 1971 г.

gost.e-ecolog.ru

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

Утверждено

Заместителем Главного санитарного
врача Союза ССР

Д.Н.Лоранским

1971 г.

М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть У.

Данные методики апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

М о с к в а
1971 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ДИКРЕЗИЛА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ[x)]

Характеристика препарата

Дикрезил – (смесь мета- и пара-крезиловых эфиров *N*-метилкарбаминовой кислоты) – представляет собой белое кристаллическое вещество с розоватым оттенком. Молекулярный вес 165,19. Температура плавления 43,5–45°С. Препарат хорошо растворяется в ацетоне, бензоле, хлороформе; в воде нерастворим.

Принцип метода

Метод основан на экстрагировании пестицида из исследуемых проб, хроматографическом разделении в тонком закрепленном слое окиси алюминия, гидролизе дикрезила щелочью до крезолов и соединении последних с диазотированным пара-нитроанилином.

Сочетание диазотированного пара-нитроанилина с продуктами щелочного гидролиза различных арил-*N*-метилкарбаматов (севин, дикрезил, мезурол) дает различную окраску, а хроматографическое разделение в подобранной системе растворителей – различную величину R_f, что обеспечивает специфичность метода. Так, севин и 1-нафтол на хроматограмме имеют величины R_f соответственно 0,5 и 0,29 и при проявлении окрашиваются в синий цвет. R_f мезурола соответствует 0,71 и он проявляется в виде желтого пятна. При проявлении хроматограмм дикрезил и его метаболиты обнаруживаются в виде оранжевых пятен. Величина R_f для дикрезила при

---

x) Разработан П.А.Сивохиным; Всесоюзный научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, Москва.

этом составляет 0,55–0,60, а для мета- и пара-крезилов (основные метаболиты) – 0,32–0,34. Чувствительность методики 0,3 мкг в нанесенной пробе.

Реактивы и растворы

Окись алюминия квалификации "для хроматографии"; гипс чистый; пара-нитроанилин перекристаллизованный из горячей воды; азотисто-кислый натрий х/ч или ЧДА; бензол, метилэтилкетон, хлороформ, метанол (перегнанные); ледяная уксусная кислота; соляная кислота х/ч (лучше фиксанал); гидрат окиси калия х/ч или ЧДА; бутанол.

Приготовление реактивов

Реактив № 1. 1,5-нормальный раствор КОН в смеси метилового и н-бутилового спиртов, взятых в соотношении 1:1.

Реактив № 2. а) 0,1%-ный раствор пара-нитроанилина в 0,1 нормальном растворе соляной кислоты.

б) 4%-ный раствор нитрита натрия.

Растворы "а" и "б" перед использованием смешивают в соотношении 10:1 (реактив № 1, а также растворы "а" и "б" готовятся впрок и хранятся в холодильнике).

Система растворителей для разгонки – бензол-метилэтилкетон в соотношении 19:1.

Стандартный 0,01%-ный бензольный раствор дикрезила (0,01 мл раствора содержит 0,001 мг дикрезила).

Стандартный 0,01%-ный раствор мета-крезола (0,01 мл раствора содержит 0,001 мг мета-крезола).

Приборы и оборудование

Хроматографическая камера (герметически закрывающийся стеклянный цилиндр). Гомогенизатор для измельчения тканей. Бюксы емкостью 25–30 мл и делительные воронки на 100–200 мл. Микропипетки на 0,1 мл. Пульверизатор. Стеклянный или металлический валик с ограничительными кольцами для нанесения слоя сорбента нужной толщины. Станочек для фиксации пластинок при нанесении на них сорбента. Стеклянные пластинки 13 х 18 см (или другого размера) с матовой поверхностью. Сито 150 мем. Стеклянные колбы 0,5 л.

Описание определения

Приготовление хроматографических пластинок. 95 г окиси алюминия (1–2 степени активности по Брокману) инактивируют путем добавления к ней 5 мл ледяной уксусной кислоты с последующим встряхиванием смеси в плотно закрытой колбе в течение трех минут. Затем в смесь добавляют 5 г гипса и еще раз хорошо перешивают. Смесь просеивают через сито 150 мем.

Приготовленный таким образом сорбент может сохраняться в колбе с плотно закрытой пробкой длительное время, не теряя своих свойств.

На матовую поверхность стеклянной пластинки насыпают сорбент и с помощью валика наносят ровный слой толщиной 0,3 мм (толщина слоя соответствует высоте ограничительных колец).

Для получения закрепленного слоя сорбента, приготовленные

таким образом пластинки орошают дистиллированной водой из пульверизатора до полного насыщения сорбента, что отчетливо видно по появлению на слое глянцевой водной поверхности.

Высушивание пластинок проводят в горизонтальном положении при комнатной температуре (20-22°С) 12 часов.

Ход анализа. 5 г исследуемой ткани (печень, почка, мышца, кровь) гомогенизируют и заливают 10 мл хлороформа. Экстрагируют в плотно закрытых бюксах 2 часа при температуре 20-22°С. При однократном экстрагировании хлороформ извлекают из гомогенатов тканей 40-44% дикрезила. Из молока, мочи и меланжа препарат лучше экстрагировать в делительных воронках.

При определении дикрезила в молоке экстракцию проводят бензолом (10 мл молока + 20 мл бензола). Из молока за 2 часа экстрагируется 66% дикрезила.

В качестве экстрагента дикрезила из мочи берется хлороформ, (10 мл мочи + 20 мл хлороформа), при этом за 2 часа экстрагируется 56% препарата.

Для обнаружения дикрезила в яйцах кур в качестве экстрагента берется Н-гексан из расчета на 1 часть меланжа 2,5 части Н-гексана. За 2 часа Н-гексан экстрагирует 30% дикрезила.

При экстрагировании из жидких сред (молоко, моча, меланж) не следует допускать сильного встряхивания их с экстрагентом - достаточно легкого покачивания делительной воронки.

После экстрагирования, экстракт от биологических сред отделяют фильтрованием через обезжиренные бумажные фильтры или осторожным сливанием в стакан. Полученные экстракты выпаривают досуха под струей воздуха в вытяжном шкафу. Сухие остатки растворяют в 0,2 мл метанола и наносят на хроматографические пластинки по общепринятым правилам тонкослойной хроматографии. Смывание сухого ос-

жатка метанолом проводят 2-3 раза.

Для разгонки хроматографические пластинки с нанесенными пробами помещают в хроматографическую камеру с системой растворителей бензол-метилэтилкетон.

После подъема фронта растворителя на высоту 10-12 см от линии старта пластинки вынимают из камеры, подсушивают на воздухе, обрабатывают из пульверизатора реактивом № 1, затем снова подсушивают на воздухе. После обработки из пульверизатора реактивом № 2 (диазотированный пара-нитроанилин), при наличии в исследуемых пробах дикрезила или его метаболитов, на хроматограмме проявляются пятна оранжевого цвета. По величине R_f и окраске пятен проводится качественное определение дикрезила и его метаболитов.

Сравнение полученных на хроматограмме пятен со шкалой стандартов - с учетом процента экстракции препарата можно проводить сравнительное количественное определение содержания его в исследуемом материале.

Шкалу стандартов готовят параллельно с исследованием проб, для чего на хроматографическую пластинку наносят чистый стандартный раствор с содержанием в пробе 1, 2, 5, 10, 15, 20 мкг препарата. После разгонки и проявления хроматограмм сравнивают пятна исследуемых проб со шкалой стандартов.

Метод позволяет обнаруживать от 0,5 мг/кг дикрезила в биологических средах.

Пример расчета результатов анализа. При хроматографировании экстракта из 10 мл молока обнаружено 6 мкг дикрезила. Процент экстракции препарата за 2 часа соответствует 66.

$$\frac{6 \times 100}{66} = 9{,}1 \text{ мкг}$$

В 10 мл молока содержится 9,1 мкг препарата, что соответствует 0,91 мг/литр.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Методические указания по разработке газо-хроматографических методов анализа остаточных количеств пестицидов
составлено Пивоваровым Г.А. — I

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Определение хлорорганических ядохимикатов (алдрина, гексахлорана, гептахлора, ДДТ, ДДД, ДДЭ и др.) в воде, овощах, фруктах и биологических средах методом газовой хроматографии- авторы: Гиренко Д.Б., Клисенко М.А. — II

Определение ДДТ, ДДЭ, ДДД, линдана и ТХМ-3 в молоке и молочных продуктах методом газовой хроматографии
авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И., Моргунова А.П. — 18

Колориметрический метод определения ДДТ в молоке и молочных продуктах
авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И. — 23

Определение остаточных количеств гексахлорбутадиена в вине, соке и воде методом газо-жидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов
авторы: Пивоваров Г.А., Гар К.А., Алексеева Е.М., Тимофеева О.Н., Шварцман Г.А. — 27

Спектрофотометрическое определение гексахлорбутадиена (ГХБД) в воздухе
авторы: Гулько А.Г., Драновская Л.М. — 33

Определение в растительных маслах ДДТ, Гамма-ГХЦГ и др. хлорорганических пестицидов
авторы: Клисенко М.А., Юркова З.Ф., — 36

Определение ДДТ, ГХЦГ, альдрина и гексахлорбензола в хлопковых протах, обогащенных и необогащенных липидами
авторы: Белова А.Б., Новикова Л.В. — 38

Определение ДДТ, ГПХ и γ -ГХЦГ в почве, сахарной свекле и картофеле методом тонкослойной хроматографии
авторы: Косматый Е.С., Гриценко Н.Н., — 47

Колориметрический экспресс-метод определения ДДТ в корне- и клубнеплодах 49
автор: Стешковская Л.А.

Определение полихлорпинена в воде, почве, картофеле свекле, ее ботве, мясе в присутствии ДДТ и других хлорорганических пестицидов и полихлоркамфена в почве 58
авторы: Клисенко М.А., Верблюдова Н.И., Косматый Е.С., Гриценко Н.И.

Определение остатков ГХЦ в растениях методом тонкослойной хроматографии 68
авторы: Косматый Е.С., Полонская Ф.И., Тверская Б.М.

Определение кельтана в огурцах методом тонкослойной хроматографии 66
авторы: Фомичева Л.Г., Ефимова Л.И.

Определение эфирсульфоната в винограде, соке, воде вине методом ТСХ 71
авторы: Голубев Т.И., Владимирова Л.Г., Колобродова Ю.И.

Фосфорорганические соединения

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

Определение бутифоса в продуктах промышленной переработки хлопка-сырца ~~семенах~~ хлопчатника методом тонкослойной хроматографии 80
авторы: Талипов Ш.Т., Джинбаева Р.Х., Халимова У.Х., Шейнина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Полярографический метод определения метилнитрофоса в растительной пробе и почве 86
авторы: Патрашку Ф.И., Сороцкая Л.Б.

Бумажно-хроматографический качественный и колориметрический количественный методы определения метилнитрофоса в растительной пробе и почве 90
автор: Патрашку Ф.И.

Определение трихлорметафоса-3 в молоке и молочных продуктах с помощью тонкослойной хроматографии
авторы: Молочников В.В., Серебренникова В.А., Мочалов В.М. 96

Определение фосфамида, антио и карбофоса в воздухе методом газо-жидкостной хроматографии
авторы: Клисенко М.А., Гиренко Д.Б. 103

Определение сайфоса в воде, продуктах питания растительного происхождения, почве и биологическом материале
авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В. 107

Определение сайфоса в воздухе методом хроматографии в тонком слое
авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В. 114

Определение остаточных количеств фталофоса и фозалона в растительном материале, почве и воде
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р. 120

Качественный и количественный методы определения фозалона в яблоках, яблоневых листьях, почве и воде
автор: Вылегжанина Г.Ф. 128

Определение фталофоса в молоке и мясе методом тонкослойной хроматографии
авторы: Заболотный К.Ф., Метелица В.К., Непоклонов А.А. 133

Количественное колориметрическое определение хлорофоса в молоке
автор: Стемпковский Л.А. 137

Определение амидофоса в молоке и мясе
авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К. 143

Определение байтекса в молоке и мясе
авторы: Родэ А.П., Непоклонов А.А. 150

Биохимический агар-диффузный метод определения фосфорорганических инсектицидов в продуктах животного происхождения
авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К. 156

Производные карбаматов

Колориметрический метод определения купрацина-I, купрацина-II, Манеба, Марцина, ТМТД в воздухе, продуктах питания растительного происхождения и биологических средах
авторы: Клисенко М.А., Векштейн А.Ш., 162

Экспрессное определение тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) в зерне и зернопродуктах
автор: Николаев А.В. 164

Определение остаточных количеств дикрезила в биологических средах методом тонкослойной хроматографии
автор: Сивохин П.А. 167

Прочие соединения

Определение 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты методом газо-жидкостной хроматографии
авторы: Рыжков А.А., Гейд Ю.П., Бабин Е.П., Свириденко А.С., Чекавская Л.А. 172

Количественное определение дикамбы (дианата, банвела-Д) в растениях и в почве методом хроматографии в тонком слое
авторы: Березовский М.Я., Самосват Л.С., Никотин В.В. 179

Определение диурона, линурона, монурона, пропанида, солана, фалорана в воде, почве, овощах методом хроматографии в тонком слое
автор: Самосват Л.С. 184

Колориметрический метод определения когорана (пахтарона) в хлопковом масле
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошина Т.В. 188

Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде 193
авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П.

Определение мельпрекса в воздухе 199
авторы: Сорокина Л.В., Клисенко М.А.

Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое 203
автор: Дроздова О.А.

Определение феназона в свекле, почве и воде 207
авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А.

Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника 213
авторы: Талипов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф.

gost.e-ecolog.ru