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

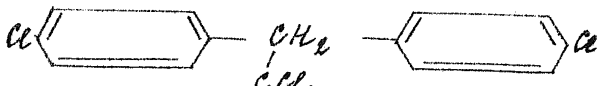
М о с к в а
1971 г.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДДТ, ГХЦГ, АЛЬДРИНА И ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА В ЛОПКОВЫХ ШРОТАХ, ОБОГАЩЕННЫХ И НЕОБОГАЩЕННЫХ ЛИПИДАМИ

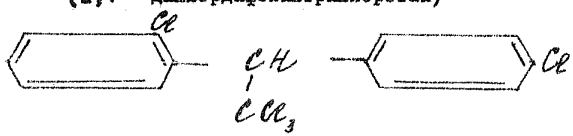
## Характеристика препаратов

### ДДТ

(4,4$^{I}$ – дихлордифенилтрихлорэтан)



(2,4 – дихлордифенилтрихлорэтан)



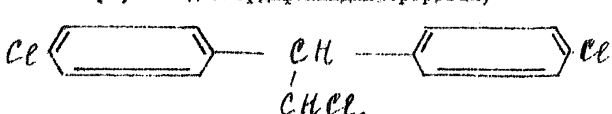
Мол.вес 854,51

Технический препарат ДДТ – кристаллическое вещество, маслянистое на ощупь, обладающее характерным запахом. Цвет от белого и серого до кремового. Технические препараты ДДТ, помимо 4,4$^{I}$ – ДДТ (70-72%), содержат 2,4 – ДДТ (20-21%) и 4,4$^{I}$ – ДДТ до 4,0%.

Химически чистый ДДТ – белое кристаллическое вещество. Температура плавления 108,5-109$^{0}$С. Летучесть – 27,10$^{-7}$ мг/л при 20$^{0}$С и 760 мм рт.ст. Хорошо растворим в органических растворителях.

### ДДД

(4,4$^{I}$ – дихлордифенилдихлорэтан)

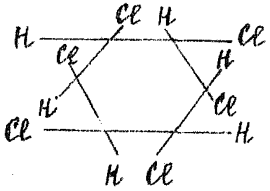


Мол.вес 320,06

Белое кристаллическое вещество. Температура плавления 109,4-110°С. Без запаха, хорошо растворим в органических растворителях. Менее токсичен, чем ДДТ.

ГХЦГ

(гексахлорциклогексан)



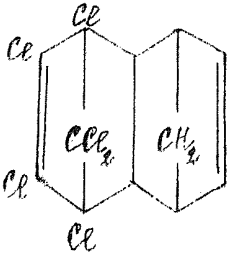
Мол.вес 290,96

Технический ГХЦГ - кристаллический, маслянистый на ощупь продукт, обладающий характерным запахом плесени. Хорошо растворим в органических растворителях.

Известно 8 изомеров гексахлорциклогексана (альфа, бета, гамма, дельта). Токсичным началс ; препарата является гамма изомер, температура плавления 112°С, летучесть - $9,8 \cdot 10^{-5}$мг/л при 20°С и 760 мм рт.ст.

Альдрин

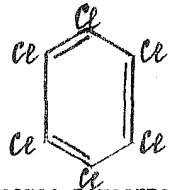
(1,2,3,4,10,10 - гептахлор - 1,4,4а,5,8,8а - гекса-индо 1,4 - эндоэкзо - 5,8, - диметанонафталин)



Мол.вес 364,94

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

Гексахлорбензол



Белое кристаллическое вещество, температура плавления 226°С давление пара при 20°С $1{,}089 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Практически нерастворим в воде, хорошо растворим в бензоле, хлорбензоле, спирте и других органических растворителях.

## Принцип метода[1)]

Метод основан на извлечении ядохимикатов из исследуемой пробы с помощью н-гексана, очистке экстракта на колонке с окисью алюминия и последующем хроматографировании в тонком слое окиси алюминия.

Подвижным растворителем служит н-гексан. Пятна определяемых препаратов обнаруживают после опрыскивания пластинок раствором аммиаката серебра в ацетоне с добавлением пергидроля и последующим облучением ультрафиолетовым светом. Количественное определение производят путем визуального сравнения полученных пятен с пятнами из стандартных растворов, вносимых в экстракт из минимальной навески исследуемого прота, в которой ядохимикаты не обнаруживаются.

Модельный экстракт и исследуемые пробы подвергаются очистке на колонке в идентичных условиях. Это позволяет

---

1) Разработан канд.тех.наук Беловой А.Б., ст.научным сотрудником Новиковой Л.В. ВНИИЖиров., Ленинград

приблизить Rf чистых ядохимикатов в модельном экстракте и ядохимикатов, извлекаемых из исследуемого шрота, а также избежать ошибки определения, связанной с частичной потерей ядохимикатов при очистке.

## Реактивы и растворы

Н-гексан или петролейный эфир с температурой кипения 40-70°С.

Диэтиловый эфир

Ацетон х.ч.

Смесь диэтилового эфира с гексаном - 15:85

Натрий сернокислый безводный х.ч.

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

Окись алюминия для хроматографии 2 степени активности, просеянная последовательно через сита в 100 мешь (размер отверстий 0,147 мм) и 150 мешь (размер отверстий 0,104 мм). Для работы используют фракцию, остающуюся на сите в 150 мешь.

Кальций сернокислый ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) чда. Просушивают в сушильном шкафу при температуре 180°С в течение 48 часов.

Хранят в банке с притертой пробкой.

Спирт этиловый

Стеклянная вата, очищенная концентрированной серной кислотой и промытая дистиллированной водой, высушенная.

Проявляющий реактив. Готовят в день употребления. На пластинку размером 9х12 см расходуется 8-10 мл раствора.

0,1 г свежеперекристаллизованного азотнокислого серебра растворяют в 2 мл аммиака уд.вес 0,9 и доводят объем до 50 мл ацетоном. Затем добавляют 0,1 мл 30% пергидроля.

Для заполнения колонок. Окись алюминия для хроматографии II степени активности, просеянная через сита в 100-150 меш., пропитанная концентрированной серной кислотой в количестве I объем серной кислоты на 2 весовых части окиси алюминия.

В ступке окись алюминия заливают кислотой и тщательно перемешивают. Полученную массу в виде комочков вносят в колонку через воронку, заливают гексаном, почти не утрамбовывая.

Стандартный раствор пестицидов 1000 мкг/мл (10 мг ДДТ, и такое же количество алдрина, ГХЦГ и гексахлорбензола (все вместе) растворяют в 10 мл гексана. Хранят в холодильнике в плотно закрытой склянке. Перед употреблением делают необходимое разведение до содержания 5 мкг в 10 мкл.

## Приборы и посуда

Пластинки для хроматографии. Стеклянную пластинку размером 9x12 или 10x20 см тщательно промытую содой, хромовой смесью, дистиллированной водой и высушенную, протирают этиловым спиртом и покрывают сорбционной массой. Сорбционная масса из окиси алюминия готовится следующим образом: 50 г окиси алюминия, просеянной через сита 100-150 меш., смешивают в фарфоровой ступке с 5 г сернокислого кальция, переносят в колбу, прибавляют 75 мл дистиллированной воды и встряхивают до образования однородной массы. 10 г сорбционной массы наливают на пластинку и, покачивая, равномерно распределяют по всей поверхности. Сушат пластинки при комнатной температуре 24 часа, затем при 110°С 25 минут, либо сушат на воздухе 20 минут и при 110°С - 45 минут. Хранят пластинки в эксикаторе, а перед употреблением обязательно активируют в течение 5 минут при 110°С.

Делительные воронки на 100, 250, 500 мл

Колбы с притертыми пробками на 100 и 250 мл

Прибор для отгонки растворителей

Колбы круглодонные на 50, 100 мл

Шкафы сушильные

Термометры контактные

Реле

Микрошприцы на 10 мкл (0,01 мл) для нанесения стандартных растворов.

Стеклянные капилляры для нанесения проб или микропипетки на 0,1 мл.

Термостат

Пульверизаторы стеклянные для опрыскивания пластинок

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

Камера для опрыскивания

Бани водяные

Прибор для встряхивания

Ртутно-кварцевая лампа ПРК-4

Пробирки с пришлифованными пробками емкостью 1 мл с отводами на 0,1 мл.

Стеклянные хроматографические колонки: диаметр 15 мм, длина 150 мм.

Приготовление колонки

Колонку сначала заполняют на 1 см стеклянной ватой, имеющей волокна 1-2 см. После внесения слоя через него пропускают небольшое количество смеси этилового эфира с гексаном. Затем колонку заполняют на 2,5 см окисью алюминия и также промывают смесью диэтилового эфира с гексаном. После этого колонку заполняют еще на 2,5 см окисью алюминия, пропитанной серной кислотой.

## Описание определения

### Экстракция препарата из пробы и очистка экстрактов

Навеску шрота (обогащенного 10 г, необогащенного 20 г) или лузги (20 г) делят на две равные части, помещают в колбы на 100-250 мл с притертыми пробками. Заливают пробы гексаном в количестве 8 объема гексана на одну весовую часть анализируемой пробы и встряхивают на аппарате для встряхивания 30 минут. Экстракт фильтруют через воронку Бюхнера, не перенося пробу на воронку. В ту же колбу заливают повторно такое же количество гексана, встряхивают еще 30 минут, фильтруют, количественно перенося пробу на воронку Бюхнера с помощью 30 мл гексана (3 раза по 10 мл). Полученный экстракт упаривают до объема около 30 мл и пропускают через колонку со скоростью 2 мл/мин. Промывают колбу и колонку 50 мл смеси диэтилового эфира с гексаном. Эту операцию необходимо проводить непрерывно, не оставляя на другой день. Очищенный экстракт полученный с 2-х параллельных колонок объединяют и упаривают до 1 мл на установке для отгонки растворителей. Затем количественно переносят в пробирку емкостью около 1 мл и осторожно выпаривают при температуре 50°С до конечного объема приблизительно 0,2-0,3 мл. Пробирку помещают на 15-20 минут в морозильную камеру холодильника, декантируют дважды небольшим количеством охлажденного гексана и затем упаривают гексан почти досуха (конечный объем 2-3 капли).

Параллельно с исследуемой пробой готовят 2 модельных экстракта каждый из которых получен из 1 г того же шрота (лузги 2 г).

Примечание: при анализе гранулированного шрота его необходимо размельчить.

Перед очисткой на колонке в модельные экстракты вносят определяемые ядохимикаты в количестве 10 мкг и 5 мкг (по 10 мкл модельных растворов). Дальнейший ход анализа аналогичен описанному для исследуемой пробы.

## Хроматографирование

Упаренные экстракты (исследуемые и модельные) с помощью капилляра количественно наносят на пластинку на расстоянии 2 см от края, трижды обмывая пробирку 2-3 каплями гексана. Нанесение производят в одну точку так, чтобы диаметр пятна не превышал 0,5 см.

Пластинку с нанесенными растворами помещают в термостатированную при 22°С камеру для хроматографирования, на дно которой налит н-гек ан, за 30 минут до начала хроматографирования. Край пластинки с нанесенными растворами может быть погружен в подвижный растворитель не более, чем на 0,5 см.

После того, как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают из камеры и помещают в сушильный шкаф на 5 минут при температуре 80°С. Далее пластинку опрыскивают проявляющимся раствором, и облучают у.ф. светом в течение 10-15 минут. Пластинки следует располагать на расстоянии 20 см от источника света. При наличии хлорорганических пестицидов на пластинке появляются пятна серо-черного цвета.

## Обработка данных анализа

При обнаружении пятен ядохимикатов в исследуемой пробе испытуемый шрот (лузга) бракуется для использования в рационах лактирующих животных и яйценоских птиц[1].

Для определения возможности использования шрота (лузги) в рационах откормочных животных пятна, полученные при анализе исследуемого образца сравнивают с пятнами стандартных растворов. При этом учитывают что на моделях ядохимикаты располагаются в следующем порядке от линии старта:

-ГХЦГ, $4_{,}4^{I}$ ДДТ (основное пятно), 2,4 ДДТ, алдрин и гексахлорбензол.

Шрот (лузга) считается пригодным для использования в рационе откормочных животных и птиц в том случае, если:

I) Временные предельно допустимые остаточные количества пестицидов в кормах для сельскохозяйственных животных от 5 ноября 1967 г.

а) пятно, соответствующее гексахлорану будет менее интенсивным, чем модельное пятно, содержащее 10 мкг указанного препарата в пробе;

б) пятно, соответствующее ДДТ будет слабее, чем модель, содержащая 5 мкг;

в) пятно, соответствующее на модели алдрину будет отсутствовать в исследуемой пробе.

Примечание: гексахлорбензол (самое верхнее пятно на хроматограмме) в кормах не нормируется

## Чувствительность определения

Цузга - 0,05 мг/кг

Шрот необогащенный липидами - 0,05 мг/кг

Шрот, обогащенный липидами - 0,1 мг/кг

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 $\gamma$ -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