

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

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

~~Часть 5~~

М о с к в а, 1971 г.

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^{х)}

Характеристика препарата

Дикрезил - (смесь мета- и пара-крезильных эфиров *N*-метилкарбаминной кислоты) - представляет собой белое кристаллическое вещество с розоватым оттенком. Молекулярный вес 165,19. Температура плавления 43,5-45°C. 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 (сезин, дикрезил, мезурол) дает различную окраску, а хроматографическое разделение в подобранной системе растворителей - различную величину *R_F*, что обеспечивает специфичность метода. Так, сезин 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 хроматограммы дикрезил и его метаболиты обнаруживаются в виде оранжевых пятен. Величина *R_F* для дикрезила при

^{х)} Разработан П.А. Сивохиним; Всесоюзный научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии, Москва.

этом составляет 0,55-0,60, а для мета- и пара-крезолов (основные метаболиты) -- 0,32-0,34. Чувствительность методики 0,8 мкг в наносенной пробе.

Реактивы и растворы

Оксид алюминия квалификации "для хроматографии"; гипс чистый; пара-нитроанилин перекристаллизованный из горячей воды; азотисо-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 *n*-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. Стеклоянный или металлический валик с ограничительными кольцами для нанесения слоя сорбента нужной толщины. Станочек для фиксации пластинок при нанесении на них сорбента. Стеклоянные пластинки 13 x 13 см (или другого размера) с матовой поверхностью. Сито 150 меш. Стеклоянные колбы 0,5 л.

Описание определения

Приготовление хроматографических пластинок. 95 г окиси алюминия (I-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 меш.

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

На матовую поверхность стеклоянной 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, приготовленного

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°C) 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°C. При однократном экстрагировании хлороформ извлекает 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 46% препарата.

Для обнаружения дикрезила в яйцах кур в качестве экстрагента берется *n*-гексан из расчета на 1 часть меланжа 2,5 части *n*-гексана. За 2 часа *n*-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 обезвоженные бумаженные фильтры или осторожным сливанием в стакан. Полученные экстракты выпаривают досуха под струей воздуха в вытяжном шкафу. Сухие остатки растворяют в 1,2 мл метанола и наносят на хроматографические пластинки по общепринятым правилам тонкослойной хроматографии. Смывание сухого ос-

катна 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 хроматограммы сравнивают пятна исследуемых проб со шкалой стандартов.

Метод позволяет обнаруживать от 0,5 мкг 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 мкг/литр.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Методические указания по разработке газо-хроматографических методов анализа остаточных количеств пестицидов составлено Пивоваровым Г.А.	I
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ 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., Бркова Э.Ф.,	36
Определение ДДТ, ГХЦГ, алдрина и гексахлорбензола в хлопковых вратах, 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., Грицаенко Н.Н.,	47

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

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

Определение остатков ГХ в растениях методом тонко- 68
слойной хроматографии
авторы: Косматый Е.С., Половская Ф.И., Тверская Б.М.

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

Определение эфирсульфоната в винограде, сое, воде 71
ячме методом ТСХ
авторы: Гослубев Т.И., Владимировна Л.Г., Колобродова Ю.М.

Фосфорорганические соединения

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

Определение бутифоса в продуктах промышленной перера- 80
ботки хлопка-сырца и семян хлопчатника методом тонко-
слойной хроматографии
авторы: Талипов Ш.Т., Джианбаева Р.Х., Халимова У.Х.,
Шейкина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Психрографический метод определения метилнитрофоса 86
в растительной пробе и почве
авторы: Патрашук Ф.И., Сорокская Л.Б.

Булаво-хроматографический качественный и колориметрический 90
количественный методы определения метилнитрофоса в расти-
тельной пробе и почве
автор: Патрашук Ф.И.

Определение трихлорметафоса-3 в молоке и молочных продуктах с помощью тонкослойной хроматографии авторы: Молочников В.В., Серебряникова В.А., Мочалов В.И.	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 :: 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: Степиковская 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

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

Производные карбаматов

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

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

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

Прочие соединения

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

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

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

Колориметрический метод определения которана (пахтарона) в хлопковом масле 186
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошьян Т.В.

Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П.	193
Определение мельпрекса в воздухе авторы: Сорокина Л.В., Клисенго М.А.	199
Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое автор: Дроздова О.А.	203
Определение феназона в свекле, почве и воде авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А.	207
Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника авторы: Талилов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф.	213