

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

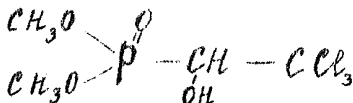
Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных группой экспертов при
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с
вредителями, болезнями растений и сорняками
при МСХ СССР

М о с к в а
1971 г.

Количественное колориметрическое определение хло-
рофоса в молоке

Характеристика препарата

Хлорофос (трихлорфон, динтеракс, Байер Л-18/59 и др.)



Хлорофос - белое кристаллическое вещество без запаха, плавящееся при 83-84⁰; действующим началом является 0,0 - диметил (I окси - 2, 2,2 - трихлорэтил) фосфат.

Мол.вес 257,46.

Препарат растворим в спирте, бензоле, этилацетате и большинстве хлорированных углеводородов; плохо растворим в n-гексане, n-пентане, петролейном эфире. Сравнительно хорошо растворим в воде (при 25⁰ растворяется 15,4 г) 100 мл воды).

Технический продукт может иметь различный вид - от твердого белого вещества, до жидкого или густого в виде меда с резким специфическим запахом эфира; температура плавления - 68-70⁰.

Хлорофос находит широкое применение в сельском хозяйстве для выщипки растений, в ветеринарии и санитарии. Это контактный и кишечный яд. Обладая высокими инсектицидными свойствами, он сравнительно мало токсичен для теплокровных животных и человека.

Во всех пищевых продуктах хлорофос допускается не более 1 мг/кг.

Принцип метода¹⁾

Метод основан на экстракции пестицида из створоженного (или упаренного) молока растворителем, извлечении из масля-

1) Разработан Степиковской Л.А., институт гигиены питания, Киев

нистого остатка после удаления растворителя водой, окислением хлорофоса смесью бихромата калия с серной кислотой и определении продукта разложения его на основе реакции Фудживара. Чувствительность метода 0,2 мг/л. Ошибка определения $\pm 10\%$.

Реактивы и растворы

Серный эфир, х.ч.

Кислота серная, х.ч. (уд.вес = 1,84)

Бихромат калия, х.ч.

Натрий едкий, х.ч.

Водные растворы едкого натра 30% и 2,0%

Кислота ортофосфорная, х.ч., уд.в = 1,7 или ледяная уксусная, х.ч.

Сульфат натрия безводный, овесепрокаленный

Пиридин, х.ч. или ч.

Если пиридин дает положительную реакцию по Фудживара, его очищают следующим образом: К 250 мл пиридина добавляют 15 мл 2% раствора едкого натра, кручинку перманганата калия и кипятят 30-40 минут с обратным холодильником. При охлаждении прибавляют едкий натр до образования двух фаз (~ 20 г), отделяют пиридиновый слой и перегоняют, используя для нагрева глицириновую баню.

Приборы и посуда

Колбы конические с притертыми пробками, емк. 250 и 500 мл.

Прибор для гидролиза (круглодонная колбочка, емк. 50-100 мл с обратным холодильником на шлифе).

Колбы круглодонные, емк. 50 мл.

Колба на 500 мл с обратным холодильником.

Лабзюбовакый холодильник.

Делительные воронки, емк. 50 мл.
Чашки Петри.
Стаканы химические, емк. 80-100 мл.
Воронки химические (φ 8 см).
Цилиндры мерные, емк. 100 и 250 мл.
Колориметрические пробирки, емк. 10-15 мл.
Термометр (на 100 в 200°С).
Резиновая груша.
Баня водяная.
Баня глицириновая.
Электроплитка.
Фотоэлектроколориметр.
Фильтры.

Описание определения

Извлечение пестицида из молока может быть проведено двумя методами:

1. К 50 мл молока добавляют 0,8 мл концентрированной ортофосфорной (или уксусной) кислоты и 50 г свежепрокаленного безводного сульфата натрия¹⁾ и экстрагируют хлороформ из полученной смеси 100 мл серного эфира в течение 10 минут²⁾ при энергичном перемешивании. Экстракт отфильтровывают через бумажный фильтр и после замера его объема удаляют растворитель на водяной бане при температуре 45-50° до получения сухого остатка.

2. 50 мл молока подсушивают в чашке Петри на водяной бане (или батарее) при температуре не выше 55° до получения творогообразной массы. При помощи стеклянной палочки

- 1) Во избежание образования комков сульфат натрия добавляют небольшими порциями при тщательном перемешивании смеси.
- 2) Если сульфат натрия плохо прокален, то для улучшения отделения жидкой фазы створоженного молока от растворителя, необходимо увеличить объем растворителя до 150-200 мл.

полученную массу переносят в химический стакан и экстрагируют хлорофос 30-40 мл серного эфира, прибавляя последний дробно по 5-8 мл. Смесь при экстракции слегка подогревают (не выше 40°) на водяной бане и энергично помешивают стеклянной палочкой. Экстракты фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбочку и удаляют растворитель на водяной бане (≈ 45-50°) до получения сухого остатка.

Извлечение хлорофоса из полученного жирного остатка производят следующим образом.

К маслянистому остатку в колбочке добавляют 2 мл дистиллированной воды и забалтывают содержимое в течение 5 мин. при подогреве на водяной бане (температура не выше 55°). Смесь охлаждают под струей холодной воды (до затвердевания масла) и водный экстракт фильтруют через бумажный фильтр в колбочку со шлифом. Операцию проводят трижды, внося 2 раза по 2 мл дистиллированной воды и 1 раз - 1 мл. Экстракты объединяют.

К объединенному водному экстракту добавляют 1,0-2,0 мл серной кислоты (уд.вес = 1,84), 0,6-1,0 г бихромата калия, и, присоединив к обратному холодильнику, кипятят содержимое колбы 5-6 минут (считая с момента закипания раствора). После 1-2 минутного отстаивания колбу отсоединяют от холодильника и охлаждают под струей воды. Полученный раствор нейтрализуют 30% раствором азидо натрия, вводя последний по каплям при охлаждении и перемешивании до перехода желтобурой окраски в желтозеленую, добавляют 3-4 мл 30% раствора щелочи и 8 мл пиридина, раствор тщательно перемешивают и нагревают в течение 15 (± 2) минут на водяной бане (t = 70° ± 5°).

Смесь охлаждают и (после перенесения в делительную воронку) отделяют щелочной слой. К перенесенному в пробирку (через верхнюю часть делительной воронки) пиридиновому слою добавляют 2 мл дистиллированной воды, смесь перемешивают и извлекают оптическую плотность окрашенного раствора на 533-м в пояске с толщиной слоя 20 мм при зеленом светофильтре. Раствором сравнения служит дистиллированная вода.

Оценку полученных результатов производят по калибровочной кривой, для построения которой берут от 0,1 до 1,2 мл стандартного раствора хлорофоса в воде с содержанием 100 мкг/л доводят объем дистиллированной водой до 5,0 мл, добавляют 1,0-2,0 мл серной кислоты (уд.в. = 1,84) 0,6-1,0 г бихромата калия и далее поступают так, как описано для анализа пробы

Расчет анализа производят по формулам:

а) при извлечении хлорофоса из молока по первому методу:

$$X = \frac{a \cdot B}{b \cdot C}$$

б) при извлечении хлорофоса из молока по второму методу:

$$X = \frac{a}{b}, \text{ где}$$

X - количество хлорофоса в пробе, мг/кг

a - количество хлорофоса, найденное по калибровочному графику, в мкг

б) - объем пробы молока, в мл

B - объем экстрагента, в мл

C - объем полученного экстракта, в мл

При отсутствии в лаборатории фотоэлектроколориметра оценка полученных результатов с достаточной для практических целей точностью может быть произведена по стандартной (катиодной) шкале, построенной на базе водных растворов хлорофоса того же кобальта и кристалл-виолета.

Для 100 мкг хлорофоса характерна окраска, которая может быть имитирована раствором.

8,5 мл 0,02н $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0,14 мл 0,0025% кристалл-виолета

1,36 мл дистиллированной воды

Разбавлением данного раствора получаются растворы, содержащие меньшим количеством хлороформа.

Шкала из указанных реактивов весьма устойчива и может сохраняться длительное время.

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 ПХ 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
вишне методом ТСХ
авторы: Голубев Т.И., Владимирова 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.

Булачно-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