

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.

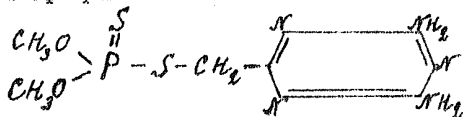
Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных группой экспертов при
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с
вредителями, болезнями растений и сорняками
при МСХ СССР

М о с к в а
1971 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ САЙФОСА В ВОДЕ, ПРОДУКТАХ
ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ,
ПОЧВЕ И БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

Характеристика препарата

Сайфос — 0,0-диметил- — (4,6-диамино-1,3,5-триазинил-2-метил) — дитиофосфат



Синонимы: меназон, РР-175.

Чистый препарат представляет собой белый кристаллический порошок с температурой плавления 160–162°. Растворимость его в воде 0,1%, он трудно растворим в большинстве органических растворителей. Выпускается препарат в виде 70% смазывающегося порошка и гранул для внесения в почву.

Принцип метода¹⁾

Метод основан на извлечении препарата из исследуемой пробы органическим растворителем, очистке экстракта и последующем хроматографировании в тонком слое силикагеля. Подвижным растворителем при хроматографировании сайфоса служит смесь — ацетон : н-гексан : аммиак 15 : 5 : 8. Зоны локализации препарата обнаруживают после обработки пластинок раствором бромфенолового синего с азотнокислым серебром с последующим обесцвечиванием фона уксусной кислотой. Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен проб с интенсивностью окраски и размером пятен стандартных растворов. Чувствительность определения 1–2 мкг в пробе. Метод специфичен

1) Разработан М.А.Клисенко, М.В.Письменной, ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс

в присутствии других тиофосфорорганических пестицидов (фовалона, ферчиптона, ци.вала, карбофоса, метафоса, тиофоса и др.).

Реактивы и растворы

Диэтиловый эфир медицинский, ацетон х.ч., хлороформ х.ч., аммиак с уд.весом 0,9.

Силикагель марки КСК или ШСК, предварительно очищенный от примесей.

Бромфеноловый синий водонерастворимый (индикатор).

Кислота уксусная х.ч.

Кислота соляная 0,5н

Азотнокислое серебро х.ч.

Проявляющий реактив: 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона и доводят до 100 мл 1% раствором азотнокислого серебра в водном ацетоне (ацетон-вода 8:1).

Стандартный раствор сайфоса на эфире или этиловом спирте с содержанием препарата 100 мкг/мл (0,0100 г чистого сайфоса в 100 мл растворителя или 0,0143 г 70% сайфоса в 100 мл растворителя).

Приборы и посуда

Стеклоянные пластинки для хроматографирования размером 9x12 см.

Делительные воронки на 50 и 250 мл.

Мерные колбы на 100 и 50 мл

Конические колбы на 50, 100 и 250 мл

Приборы для отгонки растворителей

Пульверизаторы стеклоянные

Камеры для хроматографирования

Шпирин или микропипетки для нанесения стандартных растворов.

Капиллярные шплетки для нанесения проб
Бани водяные
Прибор для встряхивания
Камера для опрыскивания хроматограмм
Сушильный шкаф

Приготовление пластинок

Для приготовления сорбционной массы на 15 пластинок берут 40 г силикагеля, 1 г крахмала, 125 мл дистиллированной воды. Заваривают крахмал в небольшом количестве воды (15-20 мл), доливают остальную воду, засыпают силикагель и хорошо перемешивают. 10 г сорбционной массы наливают на пластинку и равномерно распределяют по поверхности. Сушат пластинки при комнатной температуре, хранят в эксикаторе.

Описание определения

Отбор проб. Для отбора средней пробы необходимо:

воды	500 мл
овощей	500 г
фруктов	500 г
почвы	500 г

Овощи и фрукты измельчают ножом, тщательно перемешивают и отбирают количество, необходимое для анализа. Землю высушивают на воздухе сутки при комнатной температуре, затем растирают и анализируют навески, указанные далее в перечисли.

Экстракция препарата из проб

Вода. 100 мл пробы в колбе с притертой пробкой три раза экстрагируют по 15 мин на приборе для встряхивания эфиром, насыщенным предварительно водой (100 мл эфира

встряхивают с 10–15 мл воды, излишек воды сливают), порциями по 80 мл. Экстракты объединяют. Насыпают в экстракт около 10 г безводного сернистого натрия и оставляют на 10–15 мин. Экстракт переносят в прибор для отгонки растворителей. Отгоняют эфир на водяной бане (температура бани 40°) до небольшого объема (около 0,2 мл) и хроматографируют.

Овощи, фрукты, почва. Из 50 г измельченной пробы (зеленый перец 25 г) препарат трижды экстрагируют эфиром порциями по 80 мл, встряхивая на аппарате для встряхивания по 15 мин. Эфирные экстракты объединяют, сливая их через слой безводного сернистого натрия. Упаривают эфирные экстракты на водяной бане (температура бани 40°) до небольшого объема (около 1 мл). Остатку эфира дают испариться досуха при комнатной температуре.

Биологический материал (кровь, печень, почки, легкие, селезенка, мышечные ткани, жир, мозг, моча, кал). Для анализа берут 1–2 г материала, тщательно измельчают ножницами, заливают 80 мл эфира и оставляют на 1 час, периодически встряхивая. Сливают эфир декантацией. Заливают пробу повторно 80 мл эфира и опять оставляют на 1 час, периодически встряхивая. Объединяют эфирные экстракты, сушат безводным сернистым натрием (3–5 г) и упаривают эфир как описано выше.

Очистка экстрактов

К сухому остатку прибавляют 2 мл 0,5 н соляной кислоты, тщательно споласкивая стенки колбы и соскребая со стенок стеклянной палочкой. Сливают смывы в делительную воронку, фильтруя через небольшой слой ваты. Колбу еще трижды споласкивают по 1 мл 0,5 н соляной кислотой и сливают в ту же делительную воронку. Приливают в делительную воронку 4 мл 0,5 н раствора едкого натра и перемешивают, а затем по каплям продолжают приливать 0,5 н едкий натр до нейтральной реакции (по лакмусовой бумажке). После этого в воронку прибавляют 10 мл хлороформа, предварительно насыщен-

ного водой (100 мл хлороформа встряхивают с 20 мл воды, остаток воды отделяют) и встряхивают 1-2 мин. Хлороформенный экстракт сливают из воронки в колбу через слой безводного сернистого натрия. Экстракцию повторяют еще трижды по 10 мл, сливая хлороформ через слой безводного сернистого натрия. Если объединенный хлороформенный экстракт мутный, то это дополнительно сушат безводным сернистым натрием. Хлороформ отгоняют на водяной бане (температура бани 40°) под вакуумом до небольшого объема (0,4-0,5 мл). Остаток дают испариться досуха при комнатной температуре до 0,1-0,2 мл и наносят на хроматограмму.

Хроматографирование

На хроматографическую пластинку на расстоянии 1,5 см от нижнего края при помощи капиллярной пипетки наносят на середину пластинки исследуемую пробу в одну точку так, чтобы диаметр пятна не превышал 1 см. Колбочку с экстрактом три раза смывают небольшими порциями эфира (по 0,2 мл), который затем тоже наносят в центр первого пятна. Справа и слева от пробы на расстоянии 2 см наносят стандартные растворы, содержащие 2,5, 10 или 20 мкг препарата. Стандарты наносят микропипеткой или шприцом. Пластинку с нанесенными растворами помещают в камеру для хроматографирования, в которую за 80 минут до разгонки налита смесь растворителей: ацетон-гексан-аммиак 1:5:3 по объему. Край пластинки должен быть погружен в растворитель не более, чем на 0,5 см. После того как фронт растворителя поднимется на 10 см пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут на воздухе до испарения растворителя. Затем пластинку опрыскивают раствором бромфенолового синего (проявляющим реактивом) и помещают в сушильный шкаф на 10 мин. при температуре 35-40°. Затем пластинку опрыскивают 10% раствором уксусной кислоты и накрывают чистой стеклянной пластиной. В присутствии салифоса появляются синие пятна на желтом фоне. *Пф* салифоса 0,44.

Если экстракты получаются недостаточно очищенные при использовании описанной очистки, то для дополнительной очистки используется двумерная хроматография.

При этом на хроматографическую пластинку на расстоянии 1,5 см от левого края и 1,5 см от нижнего края при помощи капиллярной пипетки наносят исследуемую пробу. С правой стороны пластинки, на расстоянии 1,5 см от правого края и 1,5 см от нижнего края, микропипеткой или шприцом наносят стандартный раствор препарата. Отделяют пробу от стандарта чертой. Черту проводят на расстоянии 6 см от левого края пластинки. Пластинку с нанесенными растворами помещают в камеру для хроматографирования, в которую налита смесь растворителей (эфир + хлороформ 1:1) за 30 мин. до разгонки. Пластинку ставят левым краем в растворитель так, чтобы она была погружена в него не более, чем на 0,5 см. После того как фронт растворителя поднимется до проведенной черты, пластинку вынимают из камеры и оставляют на несколько минут на воздухе до испарения растворителя. При указанной разгонке отгоняются низколетучившие вещества, а препарат остается на старте. После того как пластинка высохнет ее хроматографируют в системе ацетон : n-гексан : аммиак 15 : 5 : 8, повернув на 90° относительно первой разгонки.

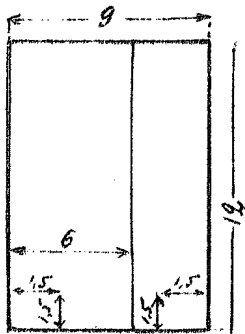


Схема очистки сафлоса от высоколетучивших веществ с использованием двумерной хроматографии ("а" - первоначальное направление хроматографирования; "б" - направление вторичного хроматографирования).

Количественное определение производят путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен проб и стандартных растворов.

Величина R_f зависит от адсорбента, размера его частиц, количества и природы связующего материала, толщины слоя, природы подвижного растворителя, расстояния, пройденного растворителем, температуры и времени насыщения камеры. Поэтому следует производить определение с соблюдением постоянства перечисленных факторов.

Расчет результатов анализа производят по формуле:

$$X = \frac{A}{B} \text{ мг/кг, где}$$

- X — содержание исследуемого препарата в анализируемой пробе в мг/кг;
- A — количество препарата, найденного путем визуального сравнения со стандартом, мг;
- B — навеска исследуемой пробы, кг.

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: 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., Шниткина 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