

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

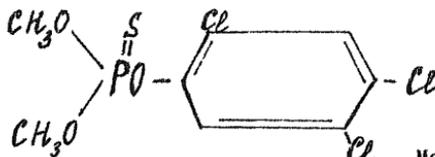
Часть У.

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 трихлорметафоса-3 в  
молоке и молочных продуктах с по-  
мощью тонкослойной хроматографии<sup>1)</sup>

У характеристика препарата



Чистый трихлорметафос представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с т.кип. 127°C при 0,15 мм рт.ст., летучесть около 8 мг/м<sup>3</sup>. Он хорошо растворим в большинстве органических растворителей, растворимость в воде меньше 40 мг/л. LD<sub>50</sub> для различных экспериментальных животных 330-300 мг/кг.

Принцип метода

Трихлорметафос-3 извлекают из пробы смесью органических растворителей, очищают полученный экстракт на хроматографической колонке, элюат отгоняют под вакуумом и определяют хроматографически на тонком слое окиси алюминия по трихлорфенолу, который образуется при щелочном гидролизе препарата.

Чувствительность определения 0,5 мкг в пробе.

Реактивы и растворы

Ацетон х.ч. перегнанный

Хлороформ х.ч. перегнанный

Н-гексан х.ч. перегнанный (или петролейный эфир фракция кипения 40-60°C, перегнанный)

<sup>1)</sup> Разработан во ВНИИ молочной промышленности Молодниковым В.В., Серебрянниковой В.А. и Мочаловым В.И., Москва

Беназол х.ч. перегнанный

Алюминия окись для хроматографии, просеянная через сито 150 меш.

Гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), выдержанный в сушильном шкафу при температуре  $150^\circ\text{C}$  6 часов и просеянный через сито 150 меш.

6% раствор едкого натра на метаноле-бутаноле в соотношении 1:1.

0,5% водно-ацетоновый раствор феррицианида калия (30 мл дистиллированной воды + 70 мл ацетона).

4-аминоантипирин

Насыщенный раствор хлористого натрия

5% раствор оксалата калия (или насыщенный раствор натрия).

#### Приборы и посуда

Хроматографические колонки 18x390 мм

Прибор для вакуумной отгонки растворителя

Ванна хроматографическая

Шприц медицинский на 1 мл (или на 0,5 мл)

Воронки делительные емкостью 250 мл

Стаканчики химические емкостью 100 мл

#### Приготовление пластинок с тонким слоем сорбента

Окись алюминия для хроматографии I или 2 степени активности тщательно растирают в фарфоровой ступке с гипсом в соотношении 10:1. 60 г смеси переносят в колбу Эрленмейера и добавляют раствор 4-аминоантипирин (0,4 г 4-аминоантипирин на 60 мл дистиллированной воды). Смесь, тщательно размешав, наносят на пластинки (либо с помощью прибора, либо вручную). Толщина слоя 0,2-0,3 мм.

После высыхания пластинки ставят в штатив в вертикальном положении в сушильный шкаф с температурой  $110^{\circ}\text{C}$  на 16 мин. для активации. После чего пластинки готовы для работы.

Хранить пластинки необходимо в темноте. Срок их использования не более 8 дней.

### Экстракция пестицида и очистка экстрактов

#### **1. Молоко и кисломолочные напитки (кефир, кумыс, простокваша и т.п.)**

25 мл продукта помещают в делительную воронку на 250-300 мл. приливают 5 мл оксалата калия и перемешивают. Добавляют 100 мл ацетона и энергично встряхивают в течение 2-3 мин. Заливают 100 мл хлороформа и еще раз встряхивают 1-2 мин. Затем воронку оставляют на 5 мин. до разделения жидкостей. Верхний слой отбрасывают, а нижний выливают в круглодонную колбу со шлифом емкостью 500 мл и отгоняют до полного удаления растворителей. Остаток смывают 80 мл петролейного эфира.

#### **2. Стуженное стерилизованное молоко**

Отвешивают 10 г продукта в стаканчик и переносят в делительную воронку емкостью 150 мл, обмывая стаканчик дважды пятью мл насыщенного раствора хлористого натрия. Содержимое воронки перемешивают, приливают 40 мл ацетона, энергично встряхивают 2-3 мин, затем приливают 60 мл хлороформа и снова встряхивают 2-3 мин. Воронку оставляют на 5 мин., нижней фазой собирают в круглодонную колбу и растворители отгоняют. Остаток растворяют в 30 мл петролейного эфира.

#### **3. Стуженные молочные продукты**

10 г продукта помещают в стаканчик, заливают 5 мл раствора оксалата калия, содержимое перемешивают и переносят в делительную воронку емкостью 150 мл. Стаканчик обмывают 5 мл

того же раствора и сливают в делительную воронку. Содержимое воронки перемешивают, приливают 60 мл ацетона и энергично встряхивают 2-3 мин., добавляют 100 мл хлороформа и вновь встряхивают 7-8 мин. После разделения фаз (обычно до 5 мин.) нижнюю фазу сливают в круглодонную колбу, растворители отгоняют, а остатки растворяют в 30 мл петролейного эфира.

#### 4. Сухие молочные продукты и смеси

В делительную воронку емкостью 150 мл вносят 10 мл насыщенного раствора хлористого натрия и добавляют 2 г продукта. Смесь встряхивают 2-3 мин., приливают 30 мл ацетона, встряхивают 2-3 мин., добавляют 50 мл хлороформа и вновь встряхивают 5-7 мин. После разделения фаз нижнюю фазу сливают в круглодонную колбу, растворители отгоняют, а остаток растворяют в 30 мл петролейного эфира.

#### 5. Сметана, сливки 30-40%

5 г продукта смешивают с 10 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Смесь переносят в делительную воронку, добавляют 50 мл ацетона, встряхивают 2-3 мин., приливают 50 мл хлороформа и встряхивают 2-3 мин. После разделения фаз нижнюю фазу сливают в круглодонную колбу, растворители отгоняют, а остаток растворяют в 30 мл петролейного эфира.

#### 6. Творог, сыр

10 г творога или измельченного на терке сыра растирают в ступке с 10 мл насыщенного раствора хлористого натрия и переносят в делительную воронку емкостью 150 мл. Приливают 30 мл ацетона и встряхивают 2-3 мин., добавляют 100 мл хлороформа и вновь встряхивают 4-5 мин. После разделения фаз нижнюю фазу сливают в круглодонную колбу, растворители отгоняют, а остаток растворяют в 30 мл петролейного эфира.

### Очистка экстрактов от примесей

В нижнюю часть хроматографической колонки помещают стекловату, затем насыпают 70 мл силикагеля АСК и уплотняют его постукиванием по колонке. Необходимо, чтобы силикагель не находился в расширенной части ее. Колонку промывают 50 мл петролейного эфира, а прошедший сквозь нее растворитель отбрасывают.

На подготовленную таким образом колонку наносят 80 мл полученного из молока или молочных продуктов конечного экстракта. После того, как экстракт впитается в сорбент, пестициды элюируют 110 мл смеси бензол-петролейный эфир (8+8) порциями по 25-30 мл. Элюат собирают в круглодонную колбу со шлифом емкостью 250-300 мл. После впитывания в сорбент последней порции раствора элюата выжидают 10 мин. и отжимают растворитель из колонки с помощью резиновой груши.

После очистки элюат упаривают до объема 20-30 мл и переносят его в круглодонную колбу с оттянутым доннышком. Споласкивают первую колбу 10 мл гексана и смывы помещают во вторую колбу. Элюат отгоняют до тех пор, пока он не останется в оттянутой части колбы.

### Хроматографирование

На расстоянии 1,5 см от нижнего края пластинки на стартовую линию наносят пробы. Всего на пластинку размером 20x20 см можно нанести 6-7 проб. Слева наносят пробы исследуемого материала, справа - стандартный раствор трихлорметафоса-В.

На высоте 10 см от стартовой линии через всю пластинку проводится полоса фронта. Пробы наносят шприцем с тонкой иглой. На пластинку направляют струю воздуха и постепенно накладывают одну на другую капельки из шприца. Каждая капля не должна превышать 0,5 см в диаметре.

После нанесения проб стенки колбы надо смыть несколькими каплями растворителя и еще раз нанести на то же место на пластинке.

Камера для хроматографирования заполняется на высоту I см гексаном. Герметичность камеры должна обеспечить ее насыщение парами гексана. Пластика ставится в гексан под углом 45° и разгоняется до линии фронта. После этого ее вынимают, просушивают растворитель и вновь ставят для повторной разгонки. Как только фронт достигает отмеченной линии, пластинку вынимают из камеры и сушат. Для проявления пятен препарата пластинку слегка опрыскивают 6% раствором едкого натрия на метаноле-бутаноле и ставят в сушильный шкаф на 5 мин. при температуре 80-100°C. Как только пластинка остывает, ее опрыскивают 0,5% раствором феррицианида калия. Пластику опрыскивают 2-3 раза небольшими количествами раствора до появления розово-малиновых пятен округлой формы.

Для количественного определения трихлорметафоса-В калибруют шкалу стандартов путем нанесения на пластинку стандартных растворов трихлорметафоса-В, содержащих 0,2; 0,5; 1; 4; 5; 10 мкг препарата в 0,1 мл растворителя. Пластику хроматографируют дважды в системе гексан и проявляют по описанной выше методике.

Величину полученных пятен сравнивают с величиной пятен пробы. Величина  $R_f$  трихлорметафоса-В равна 0,37.

Расчет результатов анализа производят по формуле

$$X = \frac{A}{B}, \text{ где}$$

X - содержание препарата в пробе в мкг/кг или мг/л

A - количество препарата, найденное путем визуального сравнения со стандартным раствором, мкг

B - навеска исследуемой пробы г, мл.

Чувствительность определения для молока 0,02 мг/л, для сметаны - 0,1 мкг/кг, для творога - 0,05 мкг/кг, для сливочного масла - 0,4 мкг/кг, для сухого молока - 0,1 мкг/кг.

Процент извлечения ядохимиката из исследуемых продуктов составляет из молока 89,5%, из сухого цельного молока 79,0%,

из сухой смеси "Мальш" 98,8% из сухой смеси "Малютка" 98,2%,  
из сливок 96,0%, из сгущенного молока 95,0%, из творога  
90,1%.

## 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 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., 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