

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В  
ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть II

Москва - 1976 г.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В РЫБЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ

### Принцип метода<sup>x</sup>

Метод основан на минерализации проб продуктов, экстракции ртути раствором дитизона, рекстракции бромидом калия, последующем хроматографическом определении ртути в виде дитизоната в тонком слое сорбента. Чувствительность метода - 0,5 мкг ртути в исследуемой навеске продукта. Воспроизводимость метода 70-75%. Минимально детектируемое количество ртути на пластинке составляет 0,1 мкг.

### Реактивы и растворы

Аммиак концентрированный ч.д.а. и 5%-ный водн. раствор  
Ацетон, ч.д.а.

Бидистиллат. Получают повторной перегонкой дистиллированной воды в стеклянном приборе. Применяется для приготовления всех реактивов.

Буферный раствор. 150 г натрия фосфорнокислого двузамещенного (х.ч.) и 88 г углекислого калия (х.ч.) растворяют в бидистиллате в мерной колбе на 1 л.

n-Гексан, х.ч.

Гидроксиламин солянокислый, х.ч., 20%-ный водный раствор.

Дитизон, основной раствор. В делительной воронке растворяют в хлороформе 50 мг дитизона, прибавляют 200 мл дистиллированной воды и 5-10 мл концентрированного раствора аммиака. Смесь энергично встряхивают 2 минуты. После разделения слоев хлороформный слой отбрасывают, водный раствор дитизона промывают 20 мл хлороформа.

x

Метод разработан А.М. Визигдиной, М.А. Клисенко, В.П. Чурпий. ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, г. Киев.

Утверждено 22 сентября 1975 г., № 1350-75.

Трубку дельтеальной воронки высушивают фильтровальной бумагой, прибавляют в воронку 200 мл хлороформа и разбавленную (1:1) селенную кислоту до отчетливо кислой реакции. Смесь встряхивают до тех пор, пока дитизон не перейдет в хлороформ (слой хлороформа при этом окрашивается в темно-зеленый цвет, водная фаза обесцвечивается). Хлороформный слой отделяют в другую воронку и промывают водой трижды по 50 мл. Трубку воронки высушивают фильтровальной бумагой, полученный раствор дитизона в хлороформе сливают в темную склянку. Хранят его в темноте на холоду. Раствор устойчив в течение 1 месяца.

Рабочий раствор А. к одному объему основного раствора дитизона прибавляют 4 объема хлороформа. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

Рабочий раствор Б. к одному объему основного раствора дитизона прибавляют 49 объемов хлороформа. Применяют всегда свежеприготовленный раствор.

Калия бромид, х.ч., 40%-ный водный раствор.

Калия перманганат, х.ч., растирают в ступке.

Калия роданид, 0,1 н. раствор. 9,72 г роданида калия, ч.д.а., растворяют в бидистиллированной воде и доводят объем до 1 л.

Кислота азотная концентрированная, х.ч.

Кислота серная концентрированная, х.ч., разбавленная (1:3) и 0,25 н. водный раствор.

Комплексон Ш (трилон Б), 0,1 н. раствор. Растворяют 87,2 г комплексона Ш, ч.д.а., в воде и доводят водой до 1 л.

Натрий азотнокислый, х.ч.

Стандартные растворы нитрата ртути, дитизоната ртути. Нитрат ртути. Растворяют 0,1668 г ртути  $\text{Hg}(\overset{\text{НИТРАТ}}{\text{NO}_3})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  в воде с добавлением 0,1 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Раствор содержит 1 мг ртути/мл.

Дитизонат ртути. В дельтеальную воронку емкостью 50 мл помещают 10 мл рабочего раствора А дитизона, вносят 0,05 мл

стандартного раствора нитрата ртути и тщательно встряхивают содержимое воронки. После этого прибавляют 25 мл 5%-ного раствора аммиака и энергично встряхивают до получения прозрачного оранжево-красного нижнего слоя. Трубку делительной воронки высушивают фильтровальной бумагой. Хлороформный раствор дитизоната ртути (нижний слой) фильтрованием через небольшой слой обезжиренной ваты в трубке воронки переносят в тесную склянку. 1 мл раствора содержит 5 мкг ртути. Хранят его в темноте на холоду. Раствор устойчив 5 дней.

Фильтры бумажные (красная лента).

Хлороформы перегнанный.

#### Приготовление хроматографических пластин с закрепленным слоем сорбента

3 г просеянной окиси алюминия для хроматографии тщательно растирают в ступке с 0,3 г сернистого кальция, предварительно высушенного при температуре 180°C в течение 6 часов и просеянного, суспендируют в 5 мл воды и равномерным слоем наносят на стеклянную пластину размером 9x12 см. Сушат пластину при комнатной температуре в течение 17-18 часов, хранят в эксикаторе над слоем осушителя.

#### Приборы и посуда

Весы аналитические

Воронки делительные емкостью 50, 500-1000 мл.

Камера хроматографическая.

Капиллярные пипетки.

Колбы конические емкостью 250 мл.

Колбы мерные емкостью 100, 1000 мл.

Микропипетки.

Стеклопластиковые пластины 9x12 см.

Ступка с пестиком.

Цилиндры мерные.

Чашки фарфоровые емкостью 50-100 мл.

#### Выделение ртути из проб

Рыба. Навеска продукта 25 г. Пробу измельчают, помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, куда добавляют 20 мл

воды, 1 г азотнокислого натрия и постепенно (забегать сильного разогрева пробы) 25 мл концентрированной серной кислоты. Обработанную таким образом пробу выдерживают на кипящей водяной бане 7–10 минут, прибавляют к ней 50 мл бидистиллированной воды, охлаждают, фильтруют через складчатый фильтр (красная лента) в коническую колбу емкостью 250 мл. Колбу и фильтр промывают трижды разбавленной серной кислотой (1:3) порциями по 15 мл, в конце фильтрования промывают только фильтр (5 мл). К фильтрату в колбе постепенно, при перемешивании, в течение 30–40 минут, прибавляют 5 г растертого в ступке перманганата калия. После добавления последней порции перманганата пробу тщательно перемешивают и выдерживают 15 минут при комнатной температуре. Для обесцвечивания раствора прибавляют при перемешивании 12–15 мл 2%-ного раствора солянокислого гидроксидамина (полученный в результате раствор не должен содержать двуокиси марганца). Объем пробы доводят до 300 мл водой, переносят в делительную воронку, куда добавляют по 20 мл растворов комплексона III и роданида калия и осторожно экстрагируют дитизоном (рабочий раствор Б) порциями по 10 мл 4–5 раз. После отстаивания эмульсии дитизиновой экстракт переносят в другую делительную воронку. К объединенным в делительной воронке дитизиновым экстрактам прибавляют 50 мл 0,25 н. серной кислоты и 10 мл 40%-ного раствора бромида калия. Содержимое воронки энергично встряхивают в течение 1 минуты. После четкого разделения слоев органическую фазу отбрасывают, водную промывают 10 мл хлороформа, последний удаляют. Затем водную фазу обрабатывают буферным раствором (II–12 мл) до pH 5,5–6,0 (проверяют по универсальной индикаторной бумаге), прибавляют по 10 мл растворов комплексона III и роданида калия и извлекают ртуть дитизоном (рабочий раствор Б) дважды, порциями по 5 мл. Каждый раз пробу энергично встряхивают в течение 1 минуты. Дитизиновые экстракты переносят в делительную воронку, содержащую 40 мл 5%-ного раствора аммиака, по 10 мл растворов комплексона III и роданида калия и энергично встряхивают для удаления избытка дитизона (нижний слой приобретает желтоватую окраску). Трубку делитель-

ной воронки высушивают фильтровальной бумагой, органическую фазу переносят в фарфоровую чашку, растворитель испаряют на воздухе, остаток хроматографируют.

**Молоко, простокваша.** Навеска продукта 50 г. Образец помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 1 г азотнокислого натрия и постепенно 25 мл концентрированной серной кислоты. Обработанную таким образом пробу оставляют на ночь. Затем осторожно, при перемешивании, прибавляют 50 мл воды (при разогреве пробу охлаждают) и фильтруют через складчатый фильтр (красная лента) в коническую колбу емкостью 250 мл. Дальнейший ход анализа аналогичен анализу проб рыбы.

**Масло, сметана.** Навеска продукта 25 г. Образец помещают в коническую колбу емкостью 250 мл. Масло расплавляют на водяной бане. К пробе прибавляют 1 г азотнокислого натрия и постепенно, избегая сильного разогрева, 25 мл концентрированной серной кислоты. Выдерживают пробу в течение 15 минут при комнатной температуре, прибавляют при перемешивании 15-20 мл воды и оставляют на ночь. Затем прибавляют еще 60 мл воды, охлаждают на ледяной бане, фильтруют. Дальнейший ход анализа аналогичен анализу проб рыбы, только после фильтрования пробы к ней постепенно приливают 4 г перманганата калия, затем - 10-12 мл 20%-ного раствора солянокислого гидроксилamina.

В каждом случае параллельно с анализируемой пробой проводят анализ аналогичной навески "чистого" продукта - "холостая" проба.

#### Хроматографирование

Остаток в чашке после испарения растворителя наносят количественно на пластинку при помощи хлороформа. Все операции выполняют при затемнении (используют черную бумагу). Сразу от зоны пробы наносят стандартный раствор диткозона-та рудити, содержащий предполагаемое в пробе количество ртути, слева - "холостую" пробу. Пластинку помещают в затемненную камеру с системой растворителей гексан-ацетон (4:1). После подъема фронта растворителя на высоту 10 см хроматографические проявляются. О наличии ртути в пробе свидетель-

стает появление на хроматограмме оранжево-красного пятна дитизоната ртути,  $R_f$  0,42-0,45.

Количество ртути определяют сравнением интенсивности окраски и площади пятен пробы и стандартных растворов.

Вычисление результатов анализа

Количество ртути в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot I,4}{B}, \text{ где}$$

X - количество ртути в пробе, мг/кг;

A - количество ртути в анализируемой навеске продукта, мкг;

B - навески продукта, взятая для анализа, г;

I,4 - коэффициент, учитывающий воспроизводимость метода.

## СОДЕРЖАНИЕ

120

Стр.

## ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- Метод определения ДДТ, его метаболитов и ГХЦГ в табочных изделиях способом хроматографии в тонком слое** 1  
**авторы:** Л.Ф. Васьковская, А.Е. Бурштейн
- Определение остатков кельтана в молоке** 7  
**авторы:** В.В.Молочников, В.И.Мочалов.
- Определение хлороорганических пестицидов в мясе, мясопродуктах и животных жирах хроматографией в тонком слое** 11  
**авторы:** И.А.Шумкова, И.Н.Карпова, С.А.Ликунова, Л.Д.Рузанкова.
- Определение остатков хлороорганических пестицидов в сырье для производства сухих детских молочных смесей** 18  
**авторы:** В.В.Молочников, В.И.Мочалов, Л.Н.Чудакова.
- Определение остаточных количеств ЭФ-2 в зерне методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов** 24  
**авторы:** К.Ф.Новикова, Л.И.Лещинская.

## ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- Определение анти и фосфамида в меде** 29  
**автор:** Р.Д.Петухов.
- Газо-хроматографический метод определения валексона в молоке, органах и тканях животных** 33  
**авторы:** В.В.Лещев, Б.А.Королев.
- Методика определения варбекса в молоке и тканях животных с помощью газ-жидкостной хроматографии** 38  
**авторы:** А.А.Непоклонов, К.Ф.Заболотный, .
- Определение остаточных количеств ДЦВФ в молоке и воде методом газ-жидкостной хроматографии с термодионным детектором** 42  
**авторы:** Ф.Р.Мельцер, К.Ф.Новикова.
- Методик определения дифоса(абата) в мясе, молоке и в воде хроматографией в тонком слое** 46  
**авторы:** Н.П.Бирякова, П.Ф.Моряков, А.А.Непоклонов.

- Газо-хроматографический метод определения метафоса в капусте и карбофоса в зерне.** 51  
**авторы:** Д.Б.Гиренко, М.А.Клисенко
- Методика определения метилнитрофоса в мясе,молоке и яйцах с помощью газо-жидкостной хроматографии** 55  
**Автор:** Т.Г.Аббасов
- Газо-хроматографический метод определения рогора и антио в яблоках, сливе, смородине** 59  
**авторы:** Д.Б.Гиренко, М.А.Клисенко

#### РТУТЬОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- Газохроматографический метод определения метил- и этил-ртутихлорида в пищевых продуктах,кулинарно обработанных суточных пищевых рационах,кормах и почве** 62  
**автор:** В.Л.Ермаков
- Хроматографический метод определения ртутьорганических пестицидов в кормах,овошах,продуктах животноводства и патматериале** 68  
**автор:** В.В.Ермаков
- Хроматографический метод определения ртути в рыбе и молочных продуктах** 75  
**авторы:** А.М.Шмигидина, М.А.Клисенко, Э.П.Чурпий.

#### ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ гатнона в воде и некоторых продуктах растительного происхождения** 81  
**авторы:** В.Е.Кириченко,К.И.Паткевич,И.Я.Постовский
- Хроматографические методы определения остаточных количеств 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты(2,4-Д) в воде, растительном материале и продуктах питания** 86  
**авторы:** В.Д.Чиль, Р.Д.Васильева, М.А.Клисенко
- Определение сероуглерода в винограде** 99  
**авторы:** С.А.Акоряко, М.Ш.Векштейн.

- Определение остаточных количеств севина в молоке и молочных продуктах методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов I04  
авторы: Л.И.Маневич, В.В.Молочников, Н.И.Жаворонков
- Колориметрический метод определения севина и I-нафталя в тканях животи его происхождения и моче I10  
авторы: Н.И.Жаворонков, О.А.Малинин
- Определение гербицидов энтама и тиллама в воде, почве, свекле и ее ботве методом газо-жидкостной хроматографии I16  
авторы: А.М.Ботвиньева, А.Д.Перцовский