**Государственная комиссия**

**по химическим средствам борьбы с вредителями,**

**болезнями растений и сорняками при МСХ СССР**

 УТВЕРЖДЕНО

 Заместителем Главного государствен­ного

 санитарного врача Союза ССР.

 А. И. ЗАЙЧЕНКО

**МЕТОДЫ**

**ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ**

**ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ**

**ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ**

**СРЕДЕ**

Часть VI (том I)

 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.

Вологда — 1974

**КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

**ГЕКСАХЛОРЦИКЛОГЕКСАНА (ГХЦГ) В ПРОДУКТАХ**

**ПИТАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО**

**ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

**Принцип метода**

Основан на экстракции гексахлорана из растительной пробы серным эфиром, количественном превращении его в бензол путем дехлорирования, нитровании полученного бен­зола до метадинитробензола и колориметрическом определе­нии последнего в эфирно-ацетоновом растворе в присутствии щелочи по характерной красно-фиолетовой окраске. Опреде­лению мешает присутствие фенотиазина и некоторых других ароматических соединений. Чувствительность метода 5—10 *мкг* в пробе, что составляет 0,05 —0 ,1 *мг* в килограм­ме продукта.

**Реактивы и растворы**

Аммоний азотнокислый, высушенный при 80°С.

Кальций хлористый свежеприготовленный.

Кали едкое, х. ч., 50 % водный раствор.

Кислота лимонная, х. ч.

Кислота уксусная ледяная, х. ч.

Кислота серная, х. ч., уд. вес 1,84.

Натр едкий, 0,5 н. водный раствор.

Нитрующая смесь: 10 *г* азотнокислого аммония раство­ряют в 100 *мл* серной кислоты, уд. вес 1,84.

Эфир серный.

Эфирно-ацетоновая смесь: 30 *мл* эфира смешивают с 70 *мл* ацетона. Раствор хранится в склянке с притертой пробкой в темном месте. Стандартный раствор гексахлора­на: 10 *мг* препарата, х. ч., растворяют в ацетоне в мерной колбе на 100 *мл,* 10 *мл* полученного раствора переносят в другую мерную колбу емкостью 100 *мл* и доводят до метки ацетоном. 1 *мл* этого раствора содержит 10 *мкг* препарата.

Вышеперечисленные реактивы не должны содержать про­изводных бензола.

**Приборы и посуда**

Баня водяная.

Делительные воронки емкостью 100 *мл.*

Колбы конические со шлифом из термостойкого стекла.

Плитка электрическая.

Пробирки с притертыми пробками на 10—15 *мл.*

Ультратермостат.

Установка для дехлорирования гексахлорана и нитрова­ния бензола вариант 1 (рис. 2) состоит из колбы со шли­фом 1, сделанной из термостойкого стекла, холодильника 2 и нитрационного сосуда со шлифами 3.

Вариант 2 (рис. 3).

Электрическая плитка (1).

Концентратор на нормальном шлифе (нш), в котором про­ходит дехлорирование (2).

Форштос на нш (3).

Вводная трубка на нш (4).

Холодильник на нш (5).

Вводная трубка с отростком на нш (6).

Резиновая трубка (7).

Поглотители для нитрования бензола (8).

Предохранительная склянка (9).

**Подготовка проб для анализа**

ПРОДУКТЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (ово­щи, фрукты). Навеску исследуемого продукта !весом 100 *г* тщательно измельчают, заливают эфиром и оставляют на 18—20 часов. Полученный экстракт фильтруют через бу­мажный фильтр. Фильтрат помещают в колбу для отгона растворителей и удаляют эфир до небольшого объема — 1 *мл.* Следы растворителя удаляют осторожным вращением колбы.

МЯСО. Пробу мяса 0,5 — 1,0 *кг* измельчают на мясоруб­ке, тщательно перемешивают, берут навеску 25 *г,* заливают 50 *мл* хлороформа и оставляют на 18 — 20 часов. Получен­ный экстракт фильтруют через воронку с ватным тампоном в колбу со шлифом, которая после удаления растворителя бу­дет служить для дехлорирования гексахлорана. (К исследуе­мой пробе вновь добавляют 25 *мл* хлороформа, энергично встряхивают ,и фильтруют экстракт в ту же колбу, после чего растворитель отгоняют.

ЖИРЫ (говяжий, бараний, свиной жир, растительное масло, сливочное масло), см. стр. 18.

КУРИНОЕ ЯЙЦО. Яйцо, освобожденное от скорлупы по­мещают в фарфоровую чашку и высушивают на водяной ба­не, периодически помешивая стеклянной палочкой. Сухой остаток тщательно измельчают в фарфоровой ступке, перено­сят в делительную воронку и экстрагируют трижды хлоро­формом (первый раз — 60 *мл,* второй и третий по 30 *мл).* Объединенный экстракт, высушенный с помощью безводного сульфата натрия, фильтруют в колбу для дехлорирования через бумажный складчатый фильтр и отгоняют раствори­тель. Дальнейшее проведение анализа одинаково для всех вышеуказанных продуктов.

**Ход анализа**

**I вариант.**

Сухой остаток, полученный после отгона растворителя, пе­реносят количественно в колбу, где будет происходить дехло­рирование гексахлорана, используя для этого 7 *мл* уксусной кислоты. Туда же помещают 1 *г* цинка и 2 г лимонной кис­лоты.

Одновременно в сосуд для нитрования наливают 4 *мл* нитрующей смеси и закрывают отверстие верхнего колена сосуда хлоркальциевой трубкой, заполненной прокаленным хлористым кальцием. Колбу с реакционной смесью присое­диняют к аппарату для дехлорирования и нитрования. Шли­фы прибора для герметичности следует смазать ледяной ук­сусной кислотой.

Вода в холодильнике предварительно нагревается до 80—90°, температура ее должна быть постоянной в течение всего процесса дехлорирования, что достигается использова­нием ультратермостата.

Током углекислого газа, выделяющегося из лимонной кислоты, пары бензола увлекаются в сосуд для нитрования, где последние нитруются до метадинитробензола. Уксусная кислота при данных условиях конденсируется в холодильни­ке и таким образом предотвращается попадание ее в сосуд для нитрования.

Процесс дехлорирования гексахлорана и нитрования бен­зола длится 2 — 2,5 часа. По окончании его во избежание переброса жидкости из сосуда для нитрования в реакцион­ную колбу сначала отсоединяют нитрационный сосуд и толь­ко после этого выключают электроплитку и разбирают уста­новку.

Содержимое сосуда для нитрования переносят в делитель­ную воронку, ш которую предварительно наливают 10 *мл* ле­дяной дистиллированной воды. Сосуд трижды ополаскивают небольшими порциями воды, которые сливают в ту же дели­тельную воронку.

Экстракцию нитропродукта проводят хлороформом. В де­лительную воронку, содержащую раствор нитропродукта (метадинитробензола), добавляют 25 *мл* хлороформа и энер­гично встряхивают воронку в течение 3 минут. После рассло­ения жидкости нижний слой переносят в другую воронку и повторяют экстракции с 15 *мл* хлороформа. Затем нижний слой отбрасывают, а хлороформные экстракты объединяют и приступают к промыванию экстракта.

В делительную воронку с объединенными экстрактами вносят 5 *мл* 0,5 н. раствора едкого натра и встряхивают ее 2 — 3 минуты, затем дают жидкости расслоиться и сливают нижний хлороформенный слой в другую воронку и промыва­ют еще раз щелочью, а затем 25 *мл* воды. Водный слой от­брасывают, а хлороформенный сушат безводным сульфатом натрия. Обезвоженный хлороформенный экстракт метадинит­робензола помещают в колбу для отгона растворителя и отго­няют хлороформ на водяной бане при температуре воды не более 40° при разряжении. При этом необходимо учиты­вать, что чрезмерное нагревание и длительное продувание воздуха ведут к большим потерям метадинитробензола.

Сухой остаток с помощью 9 *мл* эфирно-ацетоновой смеси переносят ib пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 *мл* 50 % раствора едкого кали и энергично встряхивают в тече­ние 1 минуты. При наличии гексахлорана в эфирно-ацетоно­вом слое образуется красно-фиолетовая окраска. Измерение оптической плотности полученного раствора проводят через 20 минут на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильт­ром в кювете рабочей длиной 20 *мм.* Контролем служит дистиллированная вода.

**II вариант**

К выпаренному досуха экстракту в концентраторе прибав­ляют 1 *г* цинковой пыли и 10 *мл* разбавленной (1 : 3) серной кислоты. Концентратор присоединяют к форштосу (3), в со­суд для нитрования наливают 4 *мл* нитрующей смеси и соби­рают установку согласно рис. 2. Размеры прибора не регла­ментируются, необходимо, чтобы все соединения были на нормальных шлифах.

В случае несовпадения размера шлифа в частях прибора длина резиновых соединений должна быть минимальной.

Шлифы прибора для герметичности смачивают концент­рированной уксусной кислотой, включают плитку и водо­струйный насос. Реакция дехлорирования гексахлорцикло- гексана длится 20 минут, считая с момента закипания смеси в концентраторе.

Скорость просасывания воздуха через поглотители в пре­делах 2 — 5 пузырьков в секунду в зависимости от внутрен­него диаметра поглотителя. В (воздухе, проходящем через прибор, не должно содержаться паров бензола.

После окончания дехлорирования и нитрования бензола содержимое сосуда для нитрования переносят в делительную воронку, в которую предварительно наливают 10 *мл* ледяной дистиллированной воды с кусочками льда. Нитропродукт извлекают тремя порциями диэтилового эфира по 25—30 *мл.* Экстракты объединяют и обрабатывают так, как в варианте I.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика в навеску ис­следуемого продукта вносят последовательно 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 *мл* стандартного раствора, содержащего 10 *мкг* гамма- изомера ГХЦГ в 1 *мл.* Растворитель отгоняют и далее посту­пают в соответствии с прописью, начиная с дехлорирования гексахлорана.

Расчет анализа проводят по формуле:

Х= \_\_\_А\_\_\_\_

 Р

где *X* — количество гексахлорана ш пробе, *мг/кг;*

А — количество гексахлорана, найденного по калиб­ровочному графику, *мкг;*

*Р* — навеску продукта, *г.*