

УДК 615.322: 615.89

DOI: 10.18413/2313-8955-2015-1-4-125-131

**Селютин О.А.<sup>1</sup>  
Новиков О.О.<sup>2</sup>  
Писарев Д.И.<sup>3</sup>  
Куликова М.Д.<sup>4</sup>  
Васильев Г.В.<sup>5</sup>**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДНЫХ  
СЕРОУГЛЕРОДА**

1) директор ГУЗ «Воронежский ЦКК И СЛС»

Государственное учреждение здравоохранения «Воронежский центр контроля качества и сертификации лекарственных средств»; ул. Писателя Маршака, 1, Воронеж, 394051, Россия; E-mail: selutin@ckksls.vrn.ru

2) заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармакогнозии, доктор фармацевтических наук, профессор. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»); ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия; E-mail: novikov@bsu.edu.ru

3) доцент кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии, доктор фармацевтических наук, доцент Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»); ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия; E-mail: pisarev@bsu.edu.ru

4) ассистент кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»); ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия; E-mail: bezmenova@bsu.edu.ru

5) ассистент кафедры фармацевтической химии и фармакогнозии Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»); ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия; E-mail: vasilyev@bsu.edu.ru

**Аннотация.** Статья представляет собой обзор литературы современных методик определения сероуглерода при содержании его в каких-либо объектах в незначительных количествах. Поскольку учитывая токсичность данного соединения и возможности его попадания в антропогенную среду, разработка новых чувствительных и воспроизводимых в условиях различных лабораторий методик является актуальной задачей современной науки. В статье подробно рассмотрены хроматографические методы анализа сероуглерода: тонкослойная хроматография, газовая хроматография, жидкостная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография; спектрофотометрические методы; масс-спектрометрия; полярография на примере анализа тетурама.

**Ключевые слова:** сероуглерод, тетурам, спектрофотометрия, хроматография.

**Selyutin O.A.<sup>1</sup>  
Novikov O.O.<sup>2</sup>  
Pisarev D.I.<sup>3</sup>  
Kulikova M.D.<sup>4</sup>  
Vasilyev G.V.<sup>5</sup>**

**ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF CARBON DISULFIDE  
DERIVATIVES**

1) Director of Voronezh Center for Quality Control and Certification of Medicines. 1 Pisatel Marshak St., Voronezh, 394051, Russia. E-mail: selutin@ckksls.vrn.ru

2) Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor. Head of Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy. Belgorod State National Research University. 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia  
E-mail: novikov@bsu.edu.ru

- 3) Doctor of Pharmaceutical Sciences, Associate Professor. Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy. Belgorod State National Research University. 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia.  
E-mail: pisarev@bsu.edu.ru
- 4) Assistant Lecturer. Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy. Belgorod State National Research University. 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia. E-mail: bezmenova@bsu.edu.ru
- 5) Assistant Lecturer. Department of Pharmaceutical Chemistry and Pharmacognosy. Belgorod State National Research University. 85 Pobedy St., Belgorod, 308015, Russia.  
E-mail: vasilyev@bsu.edu.ru

**Abstract.** This article is a literature review of modern methods of determining carbon disulfide when it is present in any objects in small quantities. Since taking into account the toxicity of the compound and the possibility of its penetration into the built environment, the challenge of modern science is to develop some new techniques which are sensitive and reproducible in a variety of laboratory conditions. The article describes in detail the chromatographic methods of analysis of carbon disulfide: thin layer chromatography, gas chromatography, liquid chromatography, high performance liquid chromatography; spectrophotometric methods; mass spectrometry; polarography on the example of teturam.

**Keywords:** carbon disulfide; teturam; spectrophotometry; chromatography.

Сероуглерод считается одним из главных загрязнителей воздуха рабочей зоны нефтеперерабатывающих или производящих искусственное волокно, сахар, кокс предприятий. В настоящее время наиболее популярным методом анализа воздуха является, несомненно, газовая хроматография [1]. Основное достоинство метода – способность разделять сложные, многокомпонентные смеси химических веществ, состоящие из 100–300 и более индивидуальных соединений.

Для определения сероуглерода в воздухе рабочей зоны производственных помещений рекомендован фотометрический метод с предварительным абсорбционным концентрированием компонента в жидкую фазу [2], что весьма удлиняет время анализа и приводит к дополнительному расходу реагентов и погрешностям. Перспективно для этой цели использование молекулярных сорбционно-спектроскопических методов, сочетающих хемосорбционное концентрирование определяемого компонента и измерение оптических характеристик продукта реакции на поверхности твердотельного чувствительного элемента (ТЧЭ) [3-5]. Формирование аналитического сигнала в данном случае связано с реакциями между определяемым компонентом и органическим реагентом в фазе ТЧЭ. Операция концентрирования позволяет добиться требуемой чувствительности, а использование ТЧЭ часто сводит к минимуму пробоподготовку. Концентрирование с одновременным химическим преобразованием является динамическим процессом, зависящим от скоростей химической

реакции и сорбции вещества из газовой фазы. Для аналитической химической реакции на сорбенте существуют взаимосвязанные сорбционные характеристики, обеспечивающие необходимые уровни предела обнаружения, точности, границ диапазона определяемых содержаний, и термодинамические параметры, характеризующие методологическое единство концентрирования, химического преобразования и последующего спектроскопического определения [6].

На основании описанной выше реакции с солями меди предложено сорбционно-фотометрическое определение сероуглерода в воздухе рабочей зоны. Выбрана аналитическая система, образующая ярко окрашенный диэтанолдитиокарбаминат меди (II), и матрица (целлюлоза-фильтр), определены оптимальные условия анализа. Содержание сероуглерода в поглотительном растворе определяли фотометрическим методом по окраске диэтилдитиокарбамата меди (II) [7].

Для хроматографического определения состава головной фракции сырого бензола и органической фазы после связывания CS<sub>2</sub> аммиаком использовали хроматограф с детектором по теплопроводности Кристалл Люкс – 4000 [8].

Условия хроматографирования следующие [9]: газ-носитель – гелий; фаза – ПЕГА, 15%; носитель – динахром; температура термостатирования – 65°C; скорость газ-носителя – 40 мл/мин; длина колонки – 4,5 м.

Однако следует отметить низкую чувствительность детектора по теплопроводности,

делающую данную методику малопригодной для анализа следовых количеств сероуглерода.

Для определения примеси сероуглерода в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде отбирают 1 мл исследуемого раствора, содержащего 0,025 – 0,10 мг сероуглерода, добавляют 1 мл 1%-ного раствора диэтиламина в чистом бензоле (или в четыреххлористом углероде), вводят 1 мл 0,03%-ного раствора ацетата меди в абсолютном этиловом спирте, взбалтывают и разбавляют этиловым спиртом до объема 10 мл. Желтую окраску раствора сравнивают с окраской стандартных растворов [10, 11].

В свою очередь, методики анализа тетраама могут представлять определенный интерес из-за их возможной модификации для определения самого сероуглерода.

Для идентификации тетраэтилтиурамдисульфида может быть использована колебательная спектрофотометрия. Инфракрасный спектр вещества в области от 1600 до 400  $\text{см}^{-1}$  должен иметь полное совпадение полос поглощения с полосами поглощения спектра стандарта [12, 13].

Согласно методике определения, тетраэтилтиурамдисульфид запрессовывают в таблетку с бромидом калия и исследуют поглощения образца в диапазоне частот 4000–400  $\text{см}^{-1}$ , применяя ИК-спектрофотометр JMPAKT 400d фирмы «Nicolet» (США) с детектором DTOS KBг. Оптическое разрешение составляло 4  $\text{см}^{-1}$ , количество сканирований – 32. Формой регистрации спектра являлось пропускание. При исследовании ИК-спектра тетраэтилтиурамдисульфида отмечено присутствие в нем ряда характеристических полос, соответствующих определенным видам колебаний участков молекулы рассматриваемого вещества. В высокочастотной части ИК-спектра (область 2868–2972  $\text{см}^{-1}$ ) тетраэтилтиурамдисульфида присутствуют полосы, соответствующие валентным асимметрическим и симметрическим колебаниям С–Н связи в метильных и метиленовых группах. Полоса максимумов в области 1375  $\text{см}^{-1}$  предположительно может соответствовать симметричным деформационным колебаниям С–Н в метильной группе. Асимметрическим деформационным колебаниям С–Н связей в  $\text{CH}_3$ -группе соответствует полоса с максимумом при 1456  $\text{см}^{-1}$ . В интервале частот 1072–1092 располагаются максимумы полос,

обусловленных валентными колебаниями С=S связи. В ИК-спектре имеются полосы, которые могут быть отнесены к колебаниям S–S-связи, деформационным колебаниям N–C=S и колебаниям с участием связи C=S [12, 13].

В качественном анализе дитиокарбаминатов используются химические реакции. Так, 0,01 г вещества растворяют в 1 мл спирта 95% при легком подогревании. После охлаждения прибавляют 1 мл 10% раствора натрия сульфита, 2 мл раствора аммиака и 1 мл 1% раствора меди сульфата; выпадает объемистый коричневый осадок медной соли.

Для определения серы в молекуле дитиокарбаминатов 0,01 г анализируемые вещества растворяют в 1 мл спирта 95% при легком нагревании, прибавляют по каплям бромную воду до исчезающей желтой окраски, подкисляют 0,5 мл кислоты хлористоводородной разведенной, нагревают раствор на водяной бане до обесцвечивания, прибавляют 1 мл раствора бария хлорида; выпадает белый осадок [12, 13].

Существует множество примеров применения высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) при определении производных карбаминовой и дитиокарбаминовой кислот в воде, биологическом материале и других объектах [14-19].

При использовании хроматографии в тонком слое сорбента (ТСХ) хроматографирование пестицидов дитиокарбаминатной структуры проводят на пластинке «Sorbfil» ПТСХ-АФ UV-254 (связующее – силиказоль, толщина слоя 110 мкм) без активирования. Пластинки проявляют модифицированным по Мунье реактивом Драгендорфа и 0,05% раствором бромфенолового синего (БФС).

С реактивом Драгендорфа данные пестицидные дают оранжевые пятна, с БФС – черные или серые пятна после облучения пластинки в УФ-свете (254 нм) в течение 20 мин и снятия фона 2%-ным раствором лимонной кислоты. Подвижными фазами при этом являются смеси растворителей: хлороформ–метанол–25% раствор аммиака (31:8:1); толуол–ацетон–96% этанол–25% раствор аммиака (45:45:7:3); бензол–96 % этанол (8:2); этилацетат–ацетон–вода (4:5:1).

Сопоставление результатов использования цветных реакций и величин  $R_f$  позволяет с высокой степенью достоверности

идентифицировать те или иные пестициды рассматриваемой структуры [20].

Все объекты дают характерную для балластных веществ голубую флюоресценцию в УФ-лучах. Эти же объекты в некоторых опытах образуют сероватые пятна в реакциях с БФС. Величина их  $R_f$  находится в пределах от 0 до 0,15 в зависимости от применяемой системы. С реактивом Драгендорфа в контрольных опытах окрашиваний не наблюдается. Для установления границы обнаружения к 100 г печени добавляют от 0,5 до 5 мг того или иного пестицида с интервалом 0,5 мг [21, 22].

Для количественного определения тетраэтилтиурамдисульфида предложено комплексометрическое титрование. Около 0,5 г вещества (точная навеска) помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл и при слабом нагревании на водяной бане (не доводя до кипения) растворяют в 25 мл спирта 95% при постоянном перемешивании. По охлаждении к раствору постепенно прибавляют восстанавливающую смесь, состоящую из 10 мл 10% раствора натрия сульфита и 25 мл 5% раствора аммиака. Затем при перемешивании прибавляют в течение 5 мин 25 мл 0,1 М раствора никеля сульфата, и периодически перемешивая, оставляют на 1 ч. Затем прибавляют 25 мл хлороформа и взбалтыванием переводят осадок в хлороформный слой. Прибавляют 10 мл аммиачного буферного раствора, 100 мл воды и титруют избыток никеля сульфата 0,05 М раствором трилона Б до появления фиолетовой окраски (индикатор – индикаторная смесь мурексида, 0,1 г).

Существует вариант фотометрического титрования тетраэтилтиурамдисульфида на основе его реакции с ионами меди (II) с образованием продукта, поглощающего свет в видимой области спектра ( $\lambda_{\text{макс}} = 401\text{--}403$  нм). Эта реакция применена Сичко А.И. и Никоновой А.Г. для количественного определения тетраэтилтиурамдисульфида. Исследования проводили в экспериментально установленных оптимальных условиях прохождения химической реакции тетраэтилтиурамдисульфида с сульфатом меди (II). Готовили 0,002 М водный раствор сульфата меди (II) и 0,001 М этанольный (ацетоновый) раствор тетраэтилтиурамдисульфида. Стандартизацию титрованного раствора осуществляли комплексометрическим методом в нейтральной среде, используя в

качестве индикатора мурексид (переход окраски от желто-оранжевой до красно-фиолетовой). Титрование тетраэтилтиурамдисульфида проводили с помощью фотометрического титратора Т-107 при различных значениях pH, которые создавали 1 М раствором гидроксида натрия (калия). По данным опытов строили кривые титрования в координатах: величина светопропускания, % – объем раствора сульфата меди (II). При введении в испытуемый раствор 2–8 мл 1 М раствора гидроксида натрия кривые титрования имеют прямолинейные ветви с резко выраженными точками эквивалентности при одинаковом значении светопропускания, дальнейшее увеличение концентрации щелочи приводит к уменьшению чувствительности. Поэтому предел концентраций 2–8 мл 1 М раствора гидроксида натрия (калия) принят как оптимальный. Данные исследования позволили рассчитать титр сульфата меди по исследуемому веществу и провести количественное определение тетраэтилтиурамдисульфида в субстанции и лекарственных формах [19, 23].

Для количественного определения тетраэтилтиурамдисульфида был использован полярографический метод. Для изучения полярографического поведения вещества из точных навесок готовят рабочие растворы с концентрациями от  $7 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-3}$  моль/л. Полярограммы регистрируют на полярографе РО-4 («Radiometr», Дания) с использованием ртутного каплющего электрода с принудительным отрывом капли ( $M = 0,968$  мг/с,  $t = 0,32$  с). Анодом служит насыщенный каломельный электрод. Полярографическая ячейка термостатируется ( $25^\circ\text{C}$ ). Кислород из растворов удаляют непосредственно в полярографической ячейке путём продувки их азотом, насыщенным парами фонового раствора [24].

Известна методика определения тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) и трихлорфенолята меди (ТХФМ) в трупном материале методом производной спектрофотометрии. Одновременно производят количественное определение препаратов по калибровочному графику. С этой целью определяют оптическую плотность извлечения после очистки при  $\lambda_{\text{макс}}=292$  нм (для ТХФМ) и 390 нм (для ТМТД). Из полученных значений вычитают величину оптической плотности в контрольном опыте. Эти цифровые данные

затем используют для расчета содержания искомого препарата.

Результаты расчетов по второй производной и калибровочному графику не имеют больших расхождений, оба метода количественного определения оказываются почти равноценными. Однако в тех случаях, когда искомый препарат обнаруживают в загнившем материале, дающем значительно загрязненные извлечения, определение по калибровочному графику при отсутствии контрольного опыта приводит к получению завышенных результатов по сравнению с методом производной спектрофотометрии [15, 25-27].

Много работ посвящено разработке новых методик исследования карбаминатных соединений и их метаболитов, с применением современных методов анализа ВЭЖХ, жидкостной (LC) и газовой хроматографии (GC) в комбинации с различными вариантами масс-спектрометрии (MS).

Благодаря высокой точности и чувствительности все большее применение в исследовании карбаматов находит метод масс-спектрометрии с времяпролетным (TOF-MS) или квадрупольным времяпролетным (QqTOF-MS) анализаторами масс [28].

Метод TOF-MS применяется как в сочетании с жидкостной хроматографией так и с ВЭЖХ. Авторы предлагают объединенное использование газовой хроматографии и жидкостной хроматографии ультравысокого давления, оба соединенные с масс-спектрометрией с времяпролетным анализатором масс (TOF MS). В этой работе исследовались случаи отравления пчелы медоносной. Большинство соединений были идентифицированы обоими методами, но UHPLC-(Q)TOFMS показал свою более высокую разрешающую возможность в случае обнаружения метаболитов, поскольку большинство метаболитов были более полярными, чем исходные вещества [29].

Использование потенциала жидкостной хроматографии квадрупольного времяпролетного масс-спектрометрии (LC-QqTOF-MS) позволяет идентифицировать и подтвердить карбосульфид и семь из его главных метаболитов (карбофуран, 3-гидроксикарбофуран, 3-кетокробофуран, 3-гидрокси-7-фенолкарбофуран, 3-кето-7-фенолкарбофуран, 7-фенолкарбофуран) в следовых количествах в растительных объектах. Разработанный метод состоит из герметичной жидкой экстракции (PLE) и LC-QqTOF-MS (0,05 мг/кг за сумму карбосульфид, карбофуран и 3-

гидроксикарбофуран). Полнота выделения колебалась от 55% до 94% с диапазоном определения от 10 (для карбосульфид, карбофуран, 3-гидроксикарбофуран) до 70 мг/кг (3-кето-7-фенолкарбофуран). Метод точен, с относительными среднеквадратичными отклонениями 5%–11% [30].

Представлены результаты исследований, по разработке методик tandemной масс-спектрометрии (MS/MS) для определения карбаматов в объектах различного природного происхождения [31-33].

Один из примеров применения метода ВЭЖХ в комбинации с масс-спектрометрией с химической ионизацией или фотоионизацией при атмосферном давлении (LG-APCI/APPI-MS или LC-ESI-MS/MS) для количественного определения 11 карбаматов и их метаболитов (сульфоксид алдикарба, сульфид алдикарба, оксамил, метомил, 3-гидроксикарбофуран, карбендазим, алдикарб, пропоксур, карбофуран, карбарил и метиокарб) в детском фруктовом питании. Сбор данных под MS/MS был достигнут, накладывая множественный контроль реакции двух перемещений иона фрагмента, чтобы обеспечить высокую чувствительность и селективность для предварительной идентификации и подтверждения. Пределы чувствительности метода были менее чем 0,2 мкг/кг [34].

\* \* \*

Представленный обзор литературы позволяет судить о недостаточном количестве аналитического инструментария, позволяющего фиксировать сероуглерод при содержании его в каких-либо объектах в незначительных количествах. Учитывая токсичность данного соединения, возможности его попадания в антропогенную среду [35], разработка новых чувствительных и воспроизводимых в условиях различных лабораторий методик является актуальной задачей современной науки.

#### Список литературы

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографический анализ загрязненного воздуха: Практическое руководство. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. 528 с.
2. Руководство по контролю вредных веществ в воздухе рабочей зоны: Справ. изд. / С.И. Муравьева, М.И. Буковский, Е.К. Прохорова [и др.]. М.: Химия, 1991. 368 с.
3. Рунов В.К., Качин С.В. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа вод и воздуха // Заводская лаборатория. 1993. Т.59, №7. С. 1-4.
4. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, №5. С.484-491.

5. Методы твердофазной спектроскопии в анализе воздуха рабочей зоны / С.В. Качин, Н.А. Козель, С.А. Сагалаков [и др.] // Вестник Красноярского гос. ун-та. Естественные науки. 2003. № 2. С. 115-122.

6. Попов А.А., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое и сорбционно-люминесцентное определение микрокомпонентов в газах // Концентрирование следов органических соединений. М.: Наука, 1990. С. 143-156.

7. Минздрав СССР. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. Вып. 1–5. М.: ЦРИА «Морфлот», 1981. С. 87.

8. Исследование процесса извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://masters.donntu.org/2010/feht/kolbasa/diss/index.htm> (дата обращения: 03.12.2015).

9. Глузман Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства. М.: «Металлургия», 1968. 473 с.

10. Примесь – сероуглерод. [Электронный ресурс]. Режим доступа: URL: <http://www.ngpedia.ru/id318465p1.html> (дата обращения: 03.12.2015).

11. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Рипол Классик, 2014. 283 с.

12. ФСП–42–0015605804 (таблетки тетурама) (государственный стандарт качества лекарственного средства). ОАО «Татхимфармпрепараты», 2005. 9 с.

13. ФСП–42–0550630805 (тетурам) (государственный стандарт качества лекарственного средства). ОАО «Фармстандарт-Лексредства», 2006. 10 с.

14. Клисенко М.А. Александрова Л.Г. Определение остаточных количеств пестицидов. Киев: Здоров'я, 1983. 248 с.

15. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде / под ред. М.А. Клисенко. М.: Колос, 1992. 566 с.

16. Особенности определения ТМТД в биологическом материале / В.К. Шорманов [и др.] // Судебно-медицинская экспертиза. 2010. Т. 53, № 2. С. 45-49.

17. Шорманов В.К., Коваленко Е.А., Дурицын Е.П. Определение фурадана в биологических жидкостях // Судебно-медицинская экспертиза. 2005. Т. 48, № 5. С. 36-39.

18. Cabrera H.A.P., Menezes H.C., Oliveira J.V. Evaluation of Residual Levels of Benomyl, Methyl Parathion, Diuron, and Vamidothion in Pineapple Pulp and Bagasse (Smooth Cayenne) // J. Agric. Food Chem. 2000. Vol. 48, № 11. P. 5750-5753.

19. Farago A. Nachweise und quantitative Bestimmung des Disulfiram in biologischem Material // Archif fur Toxicologie. 1967. Bd. 22. P. 396-399.

20. Sita F., Chmelova-Hlavata V., Chmel K. Chromatografische Analyse von Drogen. [S. 1.]: Berlin, 1975. P. 1-101.

21. Мужановський Э.Б., Фартушний А.Ф., Седов А.І. Визначення тетураму і тіураму в біологічному матеріалі // Фармацевтичний журнал. 1979. № 2. С. 54-57.

22. Мусийчук Ю.И. Врачебная экспертиза при отравлениях химическими веществами. СПб, 2007. 64 с.

23. Сичко А.И., Никонова А.Г. Фотометрическое титрование тетурама // Фармация. 1989. Т.38, № 1. С. 62-64.

24. Повышение селективности полярографического определения тетурама / М.С. Гойзман [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 1991. Т. 25, № 2. С. 77-81.

25. Зайнутдинов Х.С., Вергейчик Т.Х., Икрамов Л.Т. Определение тетраметилтиурамдисульфида и трихлорфенолата меди в трупном материале методом производной спектрофотометрии // Судебно-медицинская экспертиза. 1990. Т. 33, № 4. С. 27-29.

26. Методы определения микроколичеств пестицидов / под ред. М.А. Клисенко. М.: Медицина, 1984. 256 с.

27. Пимков И.В. Спектрофотометрическое определение диэтилдитиокарбамата натрия // Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, вып. 6. С. 111-112.

28. García-Reyes J.F., Hernando M.D., Ferrer C. Large Scale Pesticide Multiresidue Methods in Food Combining Liquid Chromatography– Time-of-Flight Mass Spectrometry and Tandem Mass Spectrometry // Anal. Chem. 2007. Vol. 79, № 19. P. 7308-7323.

29. Portolos T., Ibez M., Sancho J.V. Combined Use of GC-TOF MS and UHPLC-(Q)TOF MS To Investigate the Presence of Nontarget Pollutants and Their Metabolites in a Case of Honeybee Poisoning // J. Agric. Food Chem. 2009. Vol. 57, № 10. P. 4079-4090.

30. Soler C., Hamilton B., Furey A. Liquid Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry Analysis of Carbosulfan, Carbofuran, 3-Hydroxycarbofuran, and Other Metabolites in Food // Anal. Chem. 2007. Vol. 79, № 4. P. 1492-1501.

31. Inoue T., Nagatomi Yas., Suga K. Fate of Pesticides during Beer Brewing Fate // J. Agric. Food Chem. 2011. Vol. 59, № 8. P. 3857-3868.

32. Nanita S.C., Pentz Anne M., Bramble Frederick Q. High-Throughput Pesticide Residue Quantitative Analysis Achieved by Tandem Mass Spectrometry with Automated Flow Injection // Anal. Chem. 2009. Vol. 81, № 8. P. 3134-3142.

33. Wong J., Hao Ch., Zhang K. Development and Interlaboratory Validation of a QuEChERS-Based Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Method for Multiresidue Pesticide Analysis // J. Agric. Food Chem. 2010. Vol. 58, № 10. P. 5897-5903.

34. Wang J., Cheung W., Grant D. Determination of Pesticides in Apple-Based Infant Foods Using Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry // J. Agric. Food Chem. 2005. Vol. 53, № 3. P. 528-537.

35. Методика определения летучих серосодержащих веществ в препаратах для внутривенного введения / Е.Т. Жилиякова, А.А. Зинченко, О.О. Новиков [и др.] // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 2006. №12. С. 701-703.

## References

1. Drugov, Y.S., Rodin, A.A. Gas Chromatographic Analysis of the Air Pollution: A Practical Guide. M.: BINOM. Knowledge Laboratory, 2006. 528 p.

2. Guidelines for the Control of Harmful Substances in the Workplace Air / S.I. Muravyov, M.I. Bukovsky, E.K. Prokhorov [et al.]. M.: Chemistry, 1991. 368 p.
3. Runov, V.K., Kachin, S.V. Molecular Sorption-spectroscopic Methods of Analysis of Water and Air // Factory Laboratory. Т.59, №7. 1993: P. 1-4.
4. Brykina, G.D., Marchenko, D.Y., Shpigun, O.A. Solid Phase Spectrophotometry // Journal of Analytical Chemistry. Vol. 50, №5. 1995: Pp.484-491.
5. Methods of Solid State Spectroscopy in the Analysis of the Workplace Air / S.V. Kachin, N.A. Cosel, S.A. Sagalakov [et al.] // Bulletin of Krasnoyarsk State Univ. Natural Sciences. № 2. 2003: Pp. 115-122.
6. Popov, A.A., Runov, V.K. Sorption-photometric and Sorption-luminescence Determination of Microcomponents in Gases // Concentration of trace organic compounds. M.: Science, 1990. P. 143-156.
7. The USSR Ministry of Health. Guidelines on the Definition of Harmful Substances in the Air. Vol.15. M.: TSRIA «Morflot», 1981. P. 87.
8. Investigation of the Process of Extraction of Carbon Disulfide from the Head Fraction of Crude Benzene [electronic resource]. Access: URL: <http://masters.donntu.org/2010/feht/kolbasa/diss/index.htm> (date of access: December 3, 2015).
9. Gluzman, L.D. Laboratory Control of Coconut Chemical Production. M.: «Metallurgy», 1968. 473 p.
10. Impurity – Carbon Disulfide. [Electronic resource]. Access: URL: <http://www.ngpedia.ru/id318465p1.html> (date of access: December 3, 2015).
11. Korenman I.M. Photometric Analysis. Ripol Classic. 2014. 283 p.
12. FAK-42-0015605804 (tablets of teturam) (National Standard of Quality of the Drug). JSC «Tatkhimpharmpreparaty», 2005. 9 p.
13. FAK-42-0550630805 (teturam) (National Standard of Quality of the Drug). JSC «Pharmstandard-Leksredstva», 2006. 10 p.
14. Klisenko, M.A., Alexandrov, L.G. Determination of Pesticide Residues. Kiev: Health Protection, 1983. 248 p.
15. Methods for Determination of Trace Amounts of Pesticides in Food, Feed and the Environment / ed. M.A. Klisenko. M.: Kolos, 1992. 566 p.
16. Features of TMTD Determination in the Biological Material / V.K. Shormanov [et al.] // Forensic Examination. Vol.53, №2. 2010: Pp. 45-49.
17. Shormanov, V.K., Kovalenko, E.A., Duritsyn, E.P. Determination of Furadan in Biological Fluids // Forensic examination. Vol.48, №5. 2005: Pp. 36-39.
18. Cabrera, H.A.P., Menezes, H.C., Oliveira, J.V. Evaluation of Residual Levels of Benomyl, Methyl Parathion, Diuron, and Vamidothion in Pineapple Pulp and Bagasse (Smooth Cayenne) // J. Agric. Food Chem. Vol. 48, № 11. 2000: P. 5750-5753.
19. Farago, A. Nachweise und quantitative Bestimmung des Disulfiram in biologischem Material // Archif fur Toxicologie. Bd. 22. 1967: P. 396-399.
20. Sita, F., Chmelova-Hlavata, V., Chmel, K. Chromatografische Analyse von Drogen. [S. I.]: Berlin, 1975. P. 1-101.
21. Muzhanovsky, E.B., Fartushny, A.F., Sedov, A.I. Determination of teturam and thiuram in biological material // Pharmaceutical Journal. № 2. 1979: P. 54-57.
22. Musiychuk, Y.I. Medical Examination in Case of Poisoning by Chemicals. St. Petersburg, 2007. 64 p.
23. Sichko, A.I., Nikonov, A.G. Photometric Titration of Teturam // Pharmacy. Т.38, №1. 1989: Pp. 62-64.
24. Increasing the Selectivity of Polarographic Determination of Teturam / M.S. Goyzman [et al.] // Pharmaceutical Chemistry Journal. V. 25, № 2. 1991: Pp. 77-81.
25. Zaynutdinov, H.S., Vyarhejchyk, T.H., Ikramov, L.T. Determination of Tetramethylthiuramdisulphide Trihlorfenolyata and Copper in Human Cadaver by Derivative Spectrophotometry // Forensic Examination. Vol. 33, № 4. 1990: Pp. 27-29.
26. Methods for Determination of Trace Amounts of Pesticides / ed. M.A. Klisenko. M.: Medicine, 1984. 256 p.
27. Pimcov, I.V. Spectrophotometric Determination of Sodium Diethyldithiocarbamate // Chemistry and Chemical Technology. Vol.50, №.6. 2007. Pp. 111-112.
28. Garcia-Reyes, J.F., Hernando, M.D., Ferrer, C. Large Scale Pesticide Multiresidue Methods in Food Combining Liquid Chromatography– Time-of-Flight Mass Spectrometry and Tandem Mass Spectrometry // Anal. Chem. Vol. 79, № 19. 2007: P. 7308-7323.
29. Portolos, T., Ibez, M., Sancho, J.V. Combined Use of GC-TOF MS and UHPLC-(Q)TOF MS To Investigate the Presence of Nontarget Pollutants and Their Metabolites in a Case of Honeybee Poisoning // J. Agric. Food Chem. Vol. 57, № 10. 2009: P. 4079-4090.
30. Soler, C., Hamilton, B., Furey, A. Liquid Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry Analysis of Carbosulfan, Carbofuran, 3-Hydroxycarbofuran, and Other Metabolites in Food) // Anal. Chem. Vol. 79, № 4. 2007: P. 1492-1501.
31. Inoue, T., Nagatomi, Yas., Suga, K. Fate of Pesticides during Beer Brewing Fate // J. Agric. Food Chem. Vol. 59, № 8. 2011: P. 3857-3868.
32. Nanita, S.C., Pentz, Anne M., Bramble, Frederick Q. High-Throughput Pesticide Residue Quantitative Analysis Achieved by Tandem Mass Spectrometry with Automated Flow Injection // Anal. Chem. Vol. 81, № 8. 2009: P. 3134-3142.
33. Wong, J., Hao, Ch., Zhang, K. Development and Interlaboratory Validation of a QuEChERS-Based Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Method for Multiresidue Pesticide Analysis // J. Agric. Food Chem. Vol. 58, № 10. 2010: P. 5897-5903.
34. Wang, J., Cheung, W., Grant, D. Determination of Pesticides in Apple-Based Infant Foods Using Liquid Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry // J. Agric. Food Chem. Vol. 53, № 3. 2005: P. 528-537.
35. Methods of Determination of Volatile Sulfur Compounds in the Preparations for Intravenous Administration / E.T. Zhilyakova, A.A. Zinchenko, O.O. Novikov [et al.] // Bul. experimental. biology and medicine. № 12. 2006: P. 701-703.