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 XI

Москва - 1981

gost.e-ecolog.ru

Государственная комиссия по химическим средствам борьбы
вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

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

Часть XI-я

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

Москва - 1981

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза СССР и лабораторий других Министерств и ведомств, занимающихся анализом остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР. (Председатель группы экспертов М.А.Клисенко).

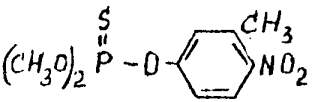
Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТМ им.Е.И.Марциновского и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР
А.И.Заиченко
28 января 1980г № 2133 -80

Методические указания по определению метилнитрофоса, фенитрооксона и п-нитрокрезола в зерне и продуктах переработки зерна методом хроматографии в тонком слое

I.Краткая характеристика действующих веществ

Метилнитрофос - 0,0-диметил-0-(3-метил-4-нитрофенил) - тиофосфат



$C_9H_{12}O_5NPS$
Относ.мол. масса 277,2

Синонимы: метатион, сумитион, фенитротион, фолитион, польвадофос, вататион, динатион, новотион, препарат 56600, Байер 41813, агратион-20.

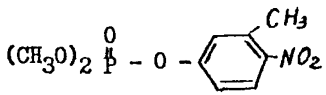
Химически чистый продукт - светлая жидкость со слабым неприятным запахом. $T_{кип.}$ 95°С при 0,1 мм рт.ст.; плотность 1,308; коэффициент преломления 1,5505; давление паров при 20°С - 6.10^{-6} мм рт.ст.; летучесть 0,82 мг/м^3 при 20° С; 2,33 мг/м^3 при 30°С; 6,11 мг/м^3 при 40°С; растворимость в воде около 30 мг/л, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей.

Препарат гидролизуется в щелочной среде (в 0,1 н. NaOH при 30°С период полураспада 12 мин). При нагревании выше 100°С изомеризуется и может разлагаться со взрывом. Хранить препарат необходимо в эмалированной или стеклянной таре, железо способствует разложению препарата. Выпускается в форме 30 %-ного к.э. и 50 % -ного к.э.

ПДК в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м^3. ДОК в полевых культурах утверждены 0,1 мг/кг. В настоящее время рекомендованы ДОК в зерне 1 мг/кг, муке 0,3 мг/кг, хлебе 0,1 мг/кг.

Применяется в качестве контактного инсектицида и акарицида для борьбы с вредителями овощных, технических, плодовых культур, обработки незагруженных зернохранилищ, рекомендован для обработки зерна.

Фенитрооксон – 0,0-диметил-0-(3-метил-4-нитрофенил)-фосфат– токсический метаболит метилнитрофоса

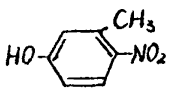


$C_9H_{12}O_6NP$

Относ. мол. масса 261,1

В чистом виде – светлая жидкость со слабым неприятным запахом.

П-нитрокрезол – 3 метил-4-нитрофенол



Мол.масса 153

$C_7H_7NO_3$

В чистом виде – кристаллическое вещество светло-желтого цвета, $T_{пл.}$ 129°С. Трудно растворим в воде, хорошо – в эфире, этаноле.

2. Методика определения метилнитрофоса и его метаболитов (фенитрооксона, п-нитрокрезола) в зерне, муке, хлебе, отрубях методом хроматографии в тонком слое

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении метилнитрофоса и его метаболитов – фенитрооксона и п-нитрокрезола из зерна, муки, хлеба, отрубей смесью органических растворителей (н-гексан – диэтиловый эфир 7:3), спиртовой очистке с вымораживанием и определении их методом хроматографии в тонком слое с проявлением по нитрогруппе. Чувствительность определения метилнитрофоса и фенитрооксона 2 мкг (0,1 мг/кг), п-нитрокрезола 0,1 мкг (0,005 мг/кг). Величина R_f метилнитрофоса, фенитрооксона, п-нитрокрезола – 0,43±0,02; 0,24±0,03; 0,15±0,02 соответственно. Определению метилнитрофоса мешает присутствие метафоса (R_f = 0,42). Для идентификации этих соединений используется метод ГЖХ.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода:

- Диапазон определяемых концентраций 2–50 мкг метилнитрофоса, фенитрооксона, 0,I–20 мкг п-нитрокрезола в анализируемой пробе.
- Предел обнаружения метилнитрофоса и фенитрооксона 2 мкг (0,I мг/кг), п-нитрокрезола 0,I мкг (0,005 мг/кг).
- Размах варьирования для метилнитрофоса 65–90% в пределах концентрации 0,2–I мг/кг (для хлеба 50–75% при концентрации 0,I мг/кг); фенитрооксона 69–85% в пределах концентраций 0,2–I мг/кг; п-нитрокрезола 79–87% в пределах концентраций 0,05–0,5 мг/кг.
- Среднее значение определения стандартных количеств метилнитрофоса 72% (в хлебе 6I%), фенитрооксона 75%, п-нитрокрезола 83%.
- Стандартное отклонение для метилнитрофоса 9,6; фенитрооксона 8,2; п-нитрокрезола 6,8.
- Относительное стандартное отклонение для метилнитрофоса 0,I3; фенитрооксона 0,II; п-нитрокрезола 0,08.
- Доверительный интервал среднего при $p=0,95$ и $n=5$ для метилнитрофоса $72\pm II,4\%$; фенитрооксона $75\pm9,9\%$; п-нитрокрезола $83\pm8,2\%$.

2.I.3. Определению метилнитрофоса мо:ет мешать метафос, имеющий близкое значение $R_f = 0,40\pm0,02$. Для идентификации в этом случае может быть рекомендован метод ГЖХ.

2.2. Реактивы и материалы

Н-гексан, х.ч.

Диэтиловый эфир медицинский

Ацетон, х.ч.

Этиловый спирт ректификат

Натрий сернокислый безводный, х.ч.

Фильтры бумажные (красная лента)

Силикагель КСК, раздробленный и просеянный через сито I00 меш

Кальций сернокислый ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), прокаленный 6 часов при I60°С

Цинковая пыль

П-диметиламинобензальдегид, х.ч.

Уксусная кислота, ледяная

Проявляющий реактив: 0,25%-ный раствор п-диметиламинобензальдегида в этаноле. Хранят в темной склянке. Раствор перед обработкой пластинок смешивают в соотношении 10:1 с ледяной уксусной кислотой.

Стандартный раствор: готовят основные стандартные растворы а) метилнитрофоса 500мкг/мл (50 мг МНФ растворяют в ацетоне в мерной колбе емкостью 100 мл),
б) фенитрооксона 500 мкг/мл (50 мг – в ацетоне в 100 мл мерной колбе),
в) п-нитрокрезола 100 мкг/мл (10 мг – в ацетоне в 100 мл мерной колбе). Из основных стандартных растворов готовят рабочий раствор, содержащий по 100 мкг/мл метилнитрофоса и фенитрооксона и 10 мкг/мл п-нитрокрезола (20 мл раствора "а" + 20 мл раствора "б" + 10 мл раствора "в" вносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки ацетоном,.

2.3. Приборы, посуда, аппаратура

2.3.1. Для экстракции

Колбы конические плоскодонные с пробками, емкостью 250, 100 мл

Воронки фильтровальные диаметром 5 см

Ротационный испаритель с набором колб емкостью 50 и 100мл

Колбы мерные емкостью 100 мл

Пробирки мерные на шлифах, емкостью 5 мл.

2.3.2. *Для аналитического определения*

Пластинки стеклянные размером 9 х 12 см

Камера для хроматографирования

Пульверизатор стеклянный

Камера для опрыскивания

Компрессор или баллон с азотом или сжатым воздухом для равномерного мелкодисперсного опрыскивания пластинок

Пипетки на 1 мл, 5 мл, 10 мл, 20 мл

Микропипетки для нанесения стандартных растворов на 0,1-0,2 мл

Капилляры для нанесения проб

Термостат СШ-35

2.4 Подготовка к определению.

Для приготовления 5 пластинок берут 14 г силикагеля, 1,5г сернокислого кальция, подготовленного как описано выше, 1 г

цинковой пыли и 40 мл воды. Силикагель с гипсом смешивают в фарфоровой ступке, прибавляют цинковую пыль и воду и хорошо размешивают до образования однородной массы. 10 г суспензии наносят на пластинку и равномерно распределяют по поверхности. Сушат пластинки строго в горизонтальном положении в течение 13-20 часов при комнатной температуре, хранят в эксикаторе.

2.5. Описание определения метилнитрофоса, фенитрооксона и п-нитрокрезола в зерне, муке, отрубях, хлебе

2.5.1. Экстракция

Для проведения исследований отбирается средняя проба зерна муки, хлеба, отрубей весом 1 кг. Из каждой пробы (хлеб измельчают) для анализа методом квартования отбирается три навески по 20 г(зерно по 50 г).

Пробу заливают 50 мл смеси н-гексан - диэтиловый эфир 7:3 и оставляют на час, периодически встряхивая. Сливают растворитель через фильтр, пробу заливают новой порцией экстрагента и экстрагируют еще час. Объединяют обе порции экстракта, сушат безводным сернокислым натрием в течение 15 мин и переносят в прибор для отгонки растворителей. Упаривают растворитель до объема ~ 1 мл под вакуумом на ротационном испарителе при температуре бани не более 45°С, т.к. летучесть метилнитрофоса резко увеличивается с повышением температуры. Остатку растворителя дают испариться на воздухе при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 5мл этанола и вымораживают при 0°С в течение 30 мин. Выпавшие хлопья отфильтровывают через бумажный фильтр, раствор переносят в пробирку со шлифом емкостью 5 мл, упаривают под вакуумом на ротационном испарителе до ~ 0,3 мл и проводят определение методом хроматографии в тонком слое.

2.5.2. Хроматография в тонком слое

Остаток из пробирки количественно переносят на хроматографическую пластинку, ополаскивая колбу эфиром. На эту же пластинку наносят три пятна рабочего стандартного раствора в пределах 0,04-0,2 мл, т.е. 4-20мкг МНФ и фенитрооксона и 0,4-2 мкг п-нитрокрезола.Помещают пластинку в камеру,в которую за 30 мин до хроматографирования налита смесь н-гексан - ацетон 4:1. После того как фронт растворителя поднимется на 10 см,пластинку вынимают из камеры,дают растворителю испариться и опрыскивают

пластинку проявляющим реактивом. Термостатируют пластинку при 100–120°С в течение 5–7 мин. Метилнитрофос, фенитрооксон и п-нитрокрезол проявляются в виде желтых пятен на белом фоне с R_f 0,43; 0,24; 0,15 соответственно. Чувствительность определения метилнитрофоса и фенитрооксона 2 мкг, п-нитрокрезола 0,1мкг

Количественное определение проводят путем сравнения окраски и измерения площади пятна пробы с окраской и площадью стандартов. Площадь пятен измеряется с помощью промасленной миллиметровой бумаги. Прямопропорциональная зависимость площади пятна от концентрации соединений соблюдается до 20 мкг. При большем содержании пестицидов берут аликвотную часть пробы.

2.6. Обработка результатов.

Содержание каждого вещества в пробе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot S_2}{S_1 \cdot p}, \text{ где}$$

a – содержание препарата в стандарте, мкг
S_1 – площадь пятна стандарта, $мм^2$
S_2 – площадь пятна пробы, $мм^2$
p – масса пробы, взятая для анализа

2.7. Настоящие методические указания разработаны М.В.Письменной, ВНИИ гигиены и токсикологии пестицидов, полимерных и пластических масс, г.Киев.

3. Требования безопасности

Соблюдаются требования безопасности обычно рекомендуемые для работы с химическими реактивами.

4. Литература

Н.Н.Мельников, Химия и технология пестицидов. Изд. "Химия", М. 1974, с. 518.

М.А.Клисенко; Т.А.Лебедева, З.Ф.Юркова, Химический анализ микроколичеств ядохимикатов. Изд. "Медицина", М. 1972, с. 67.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Хлорсодержащие пестициды

1. Методические указания по определению неорона в меде методом газовой хроматографии I
2. Методические указания по определению нитрохлора и префорана в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии 8
3. Методические указания по определению ЭФ-2 в воде и почве газожидкостной хроматографией 14
4. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях хроматографией в тонком слое . . 22
5. Методические указания по определению полихлорированных бифенилов в присутствии хлорорганических пестицидов в птицепродуктах методом газовой хроматографии 45

Фосфорсодержащие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств волексона в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией . 52
2. Методические указания по определению остаточных количеств гетерофоса в овощных культурах, почве и воздухе методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии 61
3. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбана в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией . 67
4. Методические указания по определению остаточных количеств изофоса-3 в рисе, почве и воде газожидкостной и тонкослойной хроматографией 75
5. Методические указания по определению метилнитрофоса и фенитрооксона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-энзимным и газохроматографическим методом 84

Стр.

6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "П" в рисе и воде газожидкостной хроматографией 93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фенитроксона и п-нитрокрезола в зерне и продуктах переработки зерна методом хроматографии в тонком слое 103
8. Энзимно-хроматографический метод определения фосфорорганических пестицидов в растительных продуктах и биосубстратах 109

Азотсодержащие пестициды

I. Производные мочевины, гуанидина, дитиокарбаминовой кислоты, анилиды карбоновых кислот, нитропроизводные, дитиокарбаматы

1. Методические указания по определению дуала в растительном материале, почве и воде хроматографией в тонком слое 118
2. Методические указания по определению остаточных количеств гербицида малорана в почвах с различным содержанием гумуса методом ТСХ 124
3. Методические указания по определению остаточных количеств НЕ-166 в огурцах хроматографией в тонком слое и фотометрическим методом 129
4. Методические указания по определению остаточных количеств тендекса в воде и почве 136
5. Методические указания по определению ФДН (*N',N'*-диметил-*N*-(3-хлорфенил)-гуанидина) в огурцах и воде методом тонкослойной хроматографии 139
6. Методические указания по определению дитана М-45 в продуктах питания растительного происхождения и воде 149

II. Гетероциклические соединения

7. Методические указания по определению базаграна в воде, почве, зерне и растительном материале 152

Стр.

8. Методические указания по определению фунгицида байлетона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов I59
9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях I66
I0. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом I74
II. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента I8I
I2. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симазина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезоранила, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией I88
I3. Методические указания по определению котофора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое I98
I4. Методические указания по определению ронстара (оксидиазона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии 205
I5. Методические указания по определению тачигарена в воде методом тонкослойной хроматографии 209
I6. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии 2I4
I7. Методические указания по определению трифорина в воде 220
I8. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией 227
I9. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией 234

Прочие пестициды

I. Методические указания по определению остаточных количеств хлората магния полярографическим методом ... 243
2. Методические указания по определению нортрона в воде, черноземной почве и сахарной свекле 248
3. Методические указания по определению содержания общей ртути в мясе, яйцах, рыбе, молочных продуктах, почве 255

Бактериальные пестициды

I. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом 268
2. Методические указания по определению витамицина А в воздухе методом тонкослойной хроматографии 276
3. Методические указания по определению полиэдров вируса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом 280

Дополнения

I. Хроматографическое определение микроколичеств пропанида, линурона, монолинурона и их метаболитов в воде, почве и растительном материале 289
2. Методические указания по определению актеллика растительной продукции, почве и воде 296

gost.e-ecolog.ru