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

" 19 октября 1979г

№2081 -79

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГЕТЕРОФОСА В ОВОЩНЫХ КУЛЬТУРАХ, ПОЧВЕ, ВОДЕ И ВОЗДУХЕ МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ И ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1. Краткая характеристика препарата

Гетерофос - новый отечественный нематицид и почвенный инсектицид, разработанный и синтезированный во ВНИИ химических средств защиты растений. Препарат рекомендуется к использованию для борьбы с вредителями картофеля, кукурузы, томатов, огурцов и др. главным образом путем внесения в почву в виде гранул.

Действующее вещество - бесцветная жидкость со специфическим запахом, температура кипения 120 °С при 0,3 мм рт.ст., d_4^{20} = 1,143. Хорошо растворим в алифатических и ароматических углеводородах, спиртах, ацетоне, хлорсодержащих растворителях.

Структурная формула $\begin{matrix} C_2H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix} > P \begin{matrix} = O \\ < SC_3H_7 \end{matrix}$

Химическое название: О-этил-О-фенил-S-пропилтиофосфат.

Гетерофос высокотоксичен для теплокровных - $ЛД_{50}$ ≈30-60мг/кг.

ПДК в воздухе, воде и ДОК в пищевых продуктах не установлены.

Основная примесь, присутствующая в техническом продукте - О-метил-О-этил-S-пропилтиофосфат.

2. Методика определения гетерофоса в растительных пробах, почве, воде и воздухе.

2.1. Основные положения.

2.I.I. Принцип метода.

Метод основан на извлечении препарата и его примеси органическими растворителями: гексаном - из воды, ацетоном с последующим перераспределением в гексан - из растительных проб и почвы; улавливание пестицида из воздуха производят с помощью пенополиуретана с последующей экстракцией гексаном из поглотителя. Идентификацию и количественное определение проводят с помощью ТСХ на пластинках "Силуфол" или методом ГЖХ с ТИД.

2.I.2. Метрологическая характеристика метода.

Нижний предел определения составляет для метода ТСХ - 0,05 мг/кг в почве и овощах, 0,002 мг/л в воде, 0,02 мг/м^3 в воздухе. При использовании метода ГЖХ чувствительность /нижний предел определения/ : повышается в I0 раз.

Минимально определяемые количества в пробе - 0,5 мкг гетерофоса, I мкг примеси /ТСХ/ и 0,2 нг гетерофоса, 0,5 нг примеси /ГЖХ/.

Процент определения гетерофоса в почве и овощах - 75-85%, в воде - 93-98%.

Доверительный интервал /при $\alpha = 0,95$, $n = 5$/ не более±5%.

2.I.3. Избирательность метода.

Другие фосфорорганические пестициды, применяемые на тех же культурах и вредителях, не мешают определению.

2,2. Реактивы и растворы.

Ацетон осч ТУ 6-09-35I3-75

Гексан ТУ 6-09-3375-73

Натрий сернокислый безводный чда

Носитель для газовой хроматографии хроматон N-AW DMCS /0,I6-0,20 мм/ с 5% ХЕ-60 или 5% SE-30

Стандартные растворы гетерофоса и О-метил-О-этил-S-пропилтиофосфата в ацетоне концентрацией I мг/мл /хранят в холодильнике в плотно закрытой колбе/. Срок хранения - 2 мес.

Проявляющий реактив для ТСХ: 50 мг бромфенолового синего растворяют в I0 мл ацетона и доводят до I00 мл I%-ным водно-ацетоновым раствором азотнокислого серебра /ацетон:вода, 3:I/

5%-ный раствор лимонной кислоты в дистиллированной воде. Срок хранения - 2 дня.

2.3. Приборы и посуда.

Хроматограф газовый "Газохром" 1106 Т или любой другой с термоионным детектором

Генератор водорода

Аспирационное устройство для протягивания воздуха через поглотитель

Микрошприцы на 10 мкл

Пластинки для ТСХ "Силуфол" /ЧССР/, промытые ацетоном и высушенные при 120°С в течение 2 час. /хранят в эксикаторе/

Прибор для отгонки растворителей /ротационный вакуумный испаритель РИ-1/

Аппарат для встряхивания

Хроматографическая колонка стеклянная длиной 1м, внутренним диаметром 4 мм. Перед работой заполненная носителем колонка продувается при температуре 220°С в течение 20 час.

Аллонжи стеклянные

Мерные колбы на 100 мл

Колбы плоскодонные с пришлифованными пробками на 250 мл

Делительные воронки на 250 и 500 мл

Колбы круглодонные на 50 и 100 мл

Пульверизаторы стеклянные

Камера для хроматографирования /стеклянный сосуд с пришлифованным стеклом/

Стеклянные капилляры или микропипетки для нанесения проб на пластинку

Воронки химические

Цилиндры мерные

Фильтры АФА-В-18

2.4 Подготовка к определению

Воздух со скоростью 3 л/мин. протягивают в течение 15-20 мин. через аллонж, заполненный последовательно 2-3 фильтрами АФА-В-18 /для улавливания пыли, содержащей пестицид/ и пробкой из пенополиуретана, которую готовят следующим образом: вырезают из пенополиуретановой губки пробки размером ~3 см и толщиной

2 см, заливают ацетоном на 15–20 мин., ацетон отжимают, еще раз промывают ацетоном, высушивают в струе сухого воздуха. Подготовленные таким образом пробочки хранят в эксикаторе или в плотно закрытой склянке.

Отбор почвенных и растительных проб и воды производят в соответствии с разработанными для отбора проб методическими указаниями.

2.5 Ход анализа

Воздух. Пенополиуретан и фильтры переносят в химический стакан и трижды промывают ацетоном или гексаном порциями по 15 мл, тщательно отжимая растворитель пинцетом и сливая его в круглодонную колбу для отгона растворителей. Упаривают экстракт с помощью ротационного испарителя до объема 0,2–0,3 мл.

Вода. 500 мл воды помещают в делительную воронку и трижды экстрагируют гексаном порциями по 30 мл, встряхивая пробу 5 мин. Объединенный экстракт сушат безводным сернокислым натрием /~5–7 г/ и отгоняют растворитель до небольшого объема.

Почва. Навеску воздушно-сухой почвы 50 г помещают в колбу для экстракции, слегка увлажняют, заливают 60 мл ацетона и оставляют на ночь /либо экстрагируют на приборе для встряхивания, 30 мин./. Экстракт фильтруют через слой безводного сульфата натрия. Экстрагируют еще дважды порциями ацетона по 40 мл, встряхивая колбу 10 мин. Объединенный экстракт переносят в делительную воронку, разбавляют 4-хкратным объемом воды и экстрагируют гетерофос из водно-ацетонового слоя гексаном порциями по 15–20 мл в течение 5 мин. 3 раза. Гексановые экстракты сушат безводным сернокислым натрием, упаривают.

Овощи. 30 г мелко измельченной ножом растительной массы /огурцы, картофель, томаты и т.д./ помещают в колбу емкостью 250 мл, заливают 60 мл ацетона и экстрагируют. Все операции – как и при экстракции из почвы. 2.6 Методы аналитического определения

Определение пестицида методом ТСХ

После упаривания исследуемый раствор и стандартные растворы наносят на пластинку и хроматографируют. /Подвижный растворитель необходимо заливать в хроматографическую камеру за 20–30 мин. до начала хроматографирования/.

После поднятия фронта растворителя на 10-12 см пластинку вынимают из камеры, просушивают на воздухе до испарения растворителя и обрабатывают проявляющим реактивом. Гетерофос и О-метил-О-этил-*S*-пропилтиофосфат проявляются в виде сине-фиолетовых пятен на серо-синем фоне. Для закрепления пластинки сушат 10 мин. при температуре около 80°С в сушильном шкафу и обрабатывают 5%-ным раствором лимонной кислоты. На желтом фоне проявляются четкие синие пятна. Окраска устойчива в течение нескольких суток.

Коэкстрактивные вещества, в небольшом количестве остающиеся в экстракте после переэкстракции из водно-ацетоновой среды в гексан, не мешают определению, так как остаются при хроматографировании практически на старте.

В качестве подвижных растворителей можно использовать одну из трех смесей, приведенных в таблице вместе с величинами R_f :

Подвижный растворитель	R_f	
	гетерофос	О-метил-О-этил-*S*-пропилтиофосфат
Гексан + ацетон 5:1	0,70	0,58
Гексан + ацетон 3:1	0,83	0,76
Гексан + ацетон 1:1	0,94	0,81

Количество препарата и примеси вычисляют по следующим формулам:

в воздухе $$X = \frac{A \cdot (273 + t) \cdot 760}{V_0 \cdot 273 \cdot P}$$ /мг/м^3/;

в воде $$X = \frac{A}{V}$$ /мг/л/;

в почве овощах $$X = \frac{A}{M}$$ /мг/кг/;

где A – количество препарата, найденное путем визуального сравнения размера и интенсивности окрашивания пятен пробы и стандартных растворов, мкг; V_0 – объем воздуха, отобранного при анализе (t, Р), л; Р – атмосферное давление в месте отбора пробы, мм рт.ст.; t – температура воздуха в месте отбора пробы, °С; V – объем отобранной для анализа пробы воды, мл; М – навеска почвы или растительной массы, г.

Определение методом ГЖХ.

Условия хроматографирования

Хроматограф " Газохром" с ТИД
Стеклянная колонка I м х 0,4 см., заполненная хроматоном N-AW-DMCS с 5% ХЕ-60 / альтернативная колонка - 5% SE-30/.
Расход газов: азота- 60 мл/ мин., водорода- 23 мл/ мин., воздуха- 200 мл/мин.
Температуры: колонки I70 ^{0}С, испарителя- 220^{0}С.
Скорость протяжки ленты самописца 600 мм/ час.
Рабочая шкала электрометра I х10^{-10} А
Линейность детектирования 0,0I-20 нг в пробе объемом 2 мкл
При указанных условиях время удерживания гетерофоса составляет 2,6 мин., О-метил-О- этил - S - пропилтиофосфата - I,I мин.
Количественное определение пестицида и примеси проводят путем сравнения площади пика исследуемого раствора гетерофоса с пиком, соответствующим эталонному раствору известной концентрации / при условии, что пики близки по величине и работа ведется в диапазоне линейности ТИД/:

$$H = V_1 \cdot C_x = \frac{C_{эт}}{S_{эт}} \cdot S_x \cdot V_1$$

где C_x- концентрация исследуемого экстракта, мкг/мл;
$C_{эт.}$ - концентрация эталонного раствора, мкг/мл;
S_x - площадь пика раствора неизвестной концентрации, мм^2;
$S_{эт.}$- площадь пика эталонного раствора, мм^2 V_1- объем экстракта, мл
Площадь пиков определяют как произведение высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты.

Времена удерживания других ФОП в приведенных условиях определению методом ГЖХ не мешают.

3. Настоящие методические указания разработаны Заманской И.Ш. и Шаром К.А. / ВНИИ химических средств защиты растений/.

4. Требования безопасности.

Соблюдаются требования безопасности, обычные при работе с ЛВЖ. Кроме того, следует учесть, что гетерофос- высокотоксичный препарат, поэтому при работе с ним требуется особая осторожность.

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