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

М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть V

М о с к в а, 1971 г.

gost.e-ecolog.ru

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

Утверждено

Заместителем Главного санитарного
врача Союза ССР

Д.Н.Лоранским

1971 г.

М Е Т О Д Ы
ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

Часть У.

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

М о с к в а
1971 г.

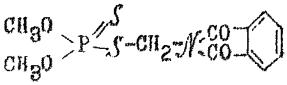
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ФТАЛОФОСА И ФОЗАЛОНА В РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ, ПОЧВЕ И ВОДЕ.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТОВ

ФТАЛОФОС

Фталофос – высокоэффектный инсектицид контактного действия. Рекомендован для борьбы с вредителями хлопчатника, плодовых и овощных культур. Является возможным заменителем ДДТ для борьбы с яблонной плодожоркой. Действующее начало препарата О,О-диметил – – фталимидо-метил-дитиофосфат.

Структурная формула:



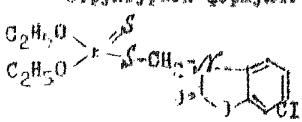
Мол.вес 317,205.

В чистом виде представляет собой белые кристаллы с т.пл. 72,0 – 72,5°С. Растворимость в воде при 25°С – 25 мг/л. Хорошо растворим в ацетоне, хлороформе, бензоле и др.органических растворителях. Хуже растворим в петролейном эфире.

ФОЗАЛОН

Фозалон – фосфорорганический препарат с широким диапазоном действия, малотоксичный для теплокровных. Рекомендован для борьбы с вредителями плодовых и овощных культур, в том числе с яблонной плодожоркой, тлей, различными видами клещей. Перспективен в качестве заменителя ДДТ. Действующее начало препарата О,О-диэтил – (6-хлорбензоксазолинил-3-метил)-дитиофосфат.

Структурная формула:



Мол.вес 367,82

В чистом виде представляет собой белые кристаллы с чесночным запахом. Т.пл. 45–47°С. Практически нерастворим в воде, циклогексане, петролейном эфире. Хорошо растворим в метаноле, этаноле, ацетоне, хлороформе, бензоле и толуоле.

I.

Ниже даны прописи метода определения остаточных количеств фталофоса и фозалона в овощах и фруктах, а также прописи качественного и количественного метода определения фозалона в яблоках, яблоневых листьях, почве и воде.

Первый метод основан на колориметрическом определении формальдегида, выделившегося в результате кислотного гидролиза фталофоса и фозалона. Второй-на колориметрическом определении диэтилдитиофосфорной кислоты, выделившейся в результате щелочного гидролиза фозалона.

Первый метод специфичен, никакие пестициды не мешают определению. Метод позволяет определять фталофос и фозалон при совместном присутствии, однако, требует тщательной и длительной очистки экстракта.

Второй метод менее специфичен, но более прост в исполнении, т.к. не требует длительной очистки экстракта. Проведение определения фозалона вторым методом проводится за более короткое время, чем проведение определения фозалона и фталофоса первым методом. Чувствительность обоих методов - 0,25 мг/кг анализируемого объекта.

ХРОМАТОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ФТАЛОФОСА И ФОЗАЛОНА В РАСТИТЕЛЬНЫХ ПРОДУКТАХ (ЯБЛОКИ, ГРУШИ, ВИНОГРАД, КАПУСТА) 1/

Принцип метода

Метод определения остаточных количеств фталофоса или фозалона в растительных продуктах основан на извлечении инсектицида из растительного материала ацетоном с последующим перераспределением в хлороформ. Очистку хлороформного экстракта и предварительную идентификацию проводят хроматографией на тонком слое двуокиси кремния для люминофоров. Инсектицид элюируют со слоя сорбента ацетоном и после удаления растворителя, гидролизуют соляной кислотой. Выделившийся при этом формальдегид определяют либо колориметрически, либо спектрофотометрически при 570 нм в виде продукта сочетания с хромотроповой кислотой.

1) Разработан Новиковой К.Ф., Мельцер Ф.Р. - ВНИИХСЗР

Чувствительность метода 0,25 мг/кг / 5 мкг в колориметрируемом объеме/

Реактивы и растворы

Стандартный раствор фталофоса или фозалона в ацетоне с содержанием 10 мкг/мл. Стандартный раствор готовят двойным разведением.

Навеску х.ч. инсектицида - 0,1 /± 0,0002г/ помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, растворяют в ацетоне и доводят до метки тем же растворителем /Раствор А/. Раствор А содержит в 1 мл - 1000 мкг инсектицида. 1 мл раствора А помещают в мерную колбу, емкостью 100 мл и доводят до метки ацетоном /Раствор Б/. Раствор Б содержит в 1 мл - 10 мкг инсектицида.

Растворители: ацетон, хлороформ, бензол. Все растворители марки х.ч. и свежеперегнанные.

Соляная кислота х.ч., концентрированная.

Серная кислота, х.ч., концентрированная.

Хромотроповая кислота, ч.д.а., раствор в серной кислоте.

Для приготовления раствора 1,6 г хромотроповой кислоты растворяют в 100 мл концентрированной серной кислоты, раствор фильтруют через пористый фильтр №3 в темную склянку с притертой пробкой. Раствор хромотроповой кислоты рекомендуется использовать на второй день после приготовления.

Натрий сернокислый, безводный.

Двуокись кремния для люминофоров, просеянная через сито 150-200 мем.

Бромфеноловый синий, индикатор.

Азотнокислое серебро, х.ч.

Проявляющий реактив. 0,05 г. бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона и доводят до 100 мл 1%-ным раствором $AgNO_3$ в смеси ацетон:вода /3:1/.

Уксусная кислота, х.ч., 5%-ный раствор.

Гипс медицинский.

Приборы и посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Прибор для отгонки растворителя.

Колбы плоскодонные емкостью 250 и 500 мл/для экстракции/

Делительные воронки емкостью I л.
Колбы мерные со шлифами емкостью 100 мл.
Воронки химические.
Пипетки емкостью I мл с делениями, 2 мл, 5 мл, 10 мл, 20мл
Прибор для фильтрования с пористым фильтром /рис.I/
Жаростойкие пробирки мерные с делениями емкостью 25 мл и 15 мл.
Стеклянные капилляры.
Хроматографические пластинки размером 13х18 см. Стеклянные пластинки тщательно моют содой, хромовой смесью, а затем дистиллированной водой.
Пульверизаторы стеклянные.
Камера для хроматографирования с притертой крышкой.
Камера для опрыскивания хроматографических пластин.
Аппарат для встряхивания.
Стеклянные палочки.
Водоструйный насос.
Скальпель для снятия слоя сорбента.
Жаростойкие стаканы емкостью 250 мл.
Сито, 150-200 мем.

Описание определения.

Приготовление хроматографических пластин с закреплением слоем сорбента.

Для приготовления сорбционной массы 12 г. двуокиси кремния для люминофоров /150-200 мем/ хорошо перемешивают с I г. гипса /150-200 мем/, добавляют постепенно 50 мл дистиллированной воды, смесь тщательно размешивают и сразу же наносят на три хроматографические пластинки /по три чайных ложки смеси на каждую/.

Ход определения

50-100 г мелконарезанного анализируемого образца /яблоки, груши, виноград, капуста[x]/ помещают в плоскодонную колбу, заливают 100 мл ацетона, помещают на аппарат для встряхивания и встряхивают в течении 15 минут.

[x] Метод не пригоден для определения фозалона в капусте.

Экстракт фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку емкостью 1 л. Растительную массу встряхивают еще дважды в течение 10 мин. с 50 мл ацетона. Экстракт снова фильтруют. К объединенному фильтрату добавляют 400 мл воды и водно-ацетоновый раствор экстрагируют хлороформом, двумя порциями по 100 и тремя порциями по 50 мл. Хлороформный экстракт сушат в течение 30 сек. над безводным сульфатом натрия / 50г./, а затем фильтруют через бумажный фильтр в круглодонную колбу прибора для отгонки растворителя. На водяной бане отгоняют растворитель до небольшого объема, после чего остаток количественно переносят ацетоном в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки ацетоном.

В пробирки пипеткой отбирают две аликвотные части раствора, равные 10 и 20 мл. В пробирки помещают заплавленный в верхней части капилляры и на горячей водяной бане отгоняют почти полностью растворитель. Оставшуюся каплю раствора количественно при помощи ацетона теми же капиллярами, но уже с отломанной заваянной частью, наносят на стартовую линию хроматографической пластинки. Параллельно на пластинку наносят 2-3 стандартных раствора с содержанием инсектицидов 5, 10 и 20 мкг.

Хроматограмму развивают в бензоле. После удаления растворителя пластинку опрыскивают сначала бромфеноловым реагентом, а затем, после высушивания на воздухе, раствором 5%-ной уксусной кислоты. Фталофос и фозалон проявляются на хроматограммах в виде голубых пятен на лимонно-желтом фоне с 0,34 и 0,50 соответственно. Визуально, по соотношению со стандартами, устанавливают приблизительную концентрацию инсектицида в рабочих пробах. Для дальнейшей работы используют аликвотную часть раствора с содержанием инсектицида не менее 5 и не более 30 мкг. В случае получения более плотного пятна в рабочей пробе, аликвотную часть раствора, взятую для дальнейшей работы необходимо соответствующим образом уменьшить.

На стартовую линию левой, рабочей части и правой, нерабочей части пластинки наносят вышеуказанным способом нужную аликвотную часть рабочего раствора. На нерабочую часть пластинки наносят также стандартный раствор Б, содержащий 10 - 20 мкг инсектицида. Хроматограмму развивают в бензоле. После удаления растворителя рабочую часть пластинки тщательно

закрывают пергаментной бумагой, а обрабочую часть пластинки, содержащую стандарт и вторую аликвоту, проявляют способом, указанным выше. На уровне проявленных пятен с левой, непроявленной части, аккуратно скальпелем снимают слой сорбента площадью 4,0х4,0 см и переносят сначала на пергаментную бумагу, а затем на пористый фильтр прибора для элюирования /рис.1/ Параллельно на другой пористый фильтр переносят такой же площади холостой слой силикагеля, снятый с верхней части пластинки непосредственно над слоем, содержащим инсектицид. Пестицид элюируют со слоя сорбента 15 мл ацетона со скоростью 60-70 капель в минуту. Ацетон добавляют на пористый фильтр небольшими порциями. Перед включением ваккума сорбент и растворитель тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

В пробирки с элюатом помещают запаянный сверху капилляр и на горячей водяной бане отгоняют растворитель. Следы ацетона удаляют слабым током воздуха. Пробирку помещают в ледяную баню. К сухому остатку добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты и осторожно, при непрерывном помешивании по каплям приливают 3 мл хромотропового реагента. Для развития окраски пробирку нагревают в течении 30 мин. на кипящей водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры измеряют оптическую плотность раствора в 1 см кювете на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром или на спектрофотометре при 570 нм. В качестве сравнительного раствора используют раствор, полученный при нагревании 3 мл соляной кислоты с 3 мл хромотропового реагента. Содержание фталофоса и фозалона в анализируемой пробе находят методом сравнения с стандартами. Концентрация пестицидов в стандартах, взятых для сравнения, должна быть близка к концентрации фталофоса или фозалона в рабочей пробе. Ее величина устанавливается визуально по первоначальной хроматограмме. Окраску стандартных растворов развивают одновременно и в тех же условиях, что и окраску рабочей пробы.

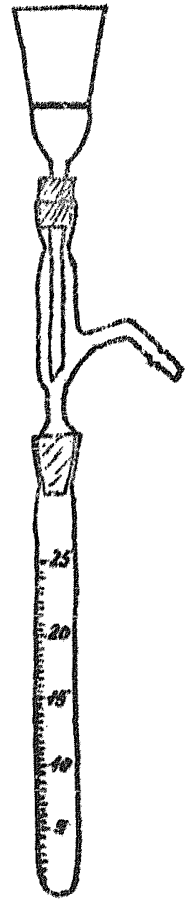


РИС. 1

Прибор для элюирования

Содержание фталофос или фозалона в анализируемой пробе в мг/кг вычисляют по формуле:

$$C = \frac{(Д_1 - Д_2)\, C_{ст} \cdot V}{Д_{ст} V_a \cdot H} \quad \text{мг/кг, где}$$

$Д_1$ - оптическая плотность рабочего раствора,

$Д_2$ - оптическая плотность раствора, полученного из холостого

$Д_{ст}$ - оптическая плотность стандартного раствора

$C_{ст}$ - концентрация инсектицида в стандарте, в мкг

V_a - объем аликвотной части раствора, взятого для хроматографирования, в мл.

V - объем ацетонового раствора, в мл. /100 мл/

H - навеска анализируемой пробы, в г.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Методические указания по разработке газо-хроматографических методов анализа остаточных количеств пестицидов
составлено Пивоваровым Г.А. — I

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Определение хлорорганических ядохимикатов (алдрина, гексахлорана, гептахлора, ДДТ, ДДД, ДДЭ и др.) в воде, овощах, фруктах и биологических средах методом газовой хроматографии- авторы: Гиренко Д.Б., Клисенко М.А. — II

Определение ДДТ, ДДЭ, ДДД, линдана и ТХМ-3 в молоке и молочных продуктах методом газовой хроматографии
авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И., Моргунова А.П. — 18

Колориметрический метод определения ДДТ в молоке и молочных продуктах
авторы: Молочников В.В., Мочалов В.И. — 23

Определение остаточных количеств гексахлорбутадиена в вине, соке и воде методом газо-жидкостной хроматографии с использованием детектора по захвату электронов
авторы: Пивоваров Г.А., Гар К.А., Алексеева Е.М., Тимофеева О.Н., Шварцман Г.А. — 27

Спектрофотометрическое определение гексахлорбутадиена (ГХБД) в воздухе
авторы: Гулько А.Г., Драновская Л.М. — 33

Определение в растительных маслах ДДТ, Гамма-ГХЦГ и др. хлорорганических пестицидов
авторы: Клисенко М.А., Юркова З.Ф., — 36

Определение ДДТ, ГХЦГ, альдрина и гексахлорбензола в хлопковых протах, обогащенных и необогащенных липидами
авторы: Белова А.Б., Новикова Л.В. — 38

Определение ДДТ, ГПХ и γ -ГХЦГ в почве, сахарной свекле и картофеле методом тонкослойной хроматографии
авторы: Косматый Е.С., Гриценко Н.Н., — 47

Колориметрический экспресс-метод определения ДДТ в корне- и клубнеплодах 49
автор: Стешковская Л.А.

Определение полихлорпинена в воде, почве, картофеле свекле, ее ботве, мясе в присутствии ДДТ и других хлорорганических пестицидов и полихлоркамфена в почве 58
авторы: Клисенко М.А., Верблюдова Н.И., Косматый Е.С., Гриценко Н.И.

Определение остатков ГХЦ в растениях методом тонкослойной хроматографии 68
авторы: Косматый Е.С., Полонская Ф.И., Тверская Б.М.

Определение кельтана в огурцах методом тонкослойной хроматографии 66
авторы: Фомичева Л.Г., Ефимова Л.И.

Определение эфирсульфоната в винограде, соке, воде вине методом ТСХ 71
авторы: Голубев Т.И., Владимирова Л.Г., Колобродова Ю.И.

Фосфорорганические соединения

Определение акрекса и каратана в растительных продуктах и воде 74
авторы: Клисенко М.А., Шигидина А.М.

Определение бутифоса в продуктах промышленной переработки хлопка-сырца ~~семенах~~ хлопчатника методом тонкослойной хроматографии 80
авторы: Талипов Ш.Т., Джинбаева Р.Х., Халимова У.Х., Шейнина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Полярографический метод определения метилнитрофоса в растительной пробе и почве 86
авторы: Патрашку Ф.И., Сороцкая Л.Б.

Бумажно-хроматографический качественный и колориметрический количественный методы определения метилнитрофоса в растительной пробе и почве 90
автор: Патрашку Ф.И.

Определение трихлорметафоса-3 в молоке и молочных продуктах с помощью тонкослойной хроматографии
авторы: Молочников В.В., Серебренникова В.А., Мочалов В.М. 96

Определение фосфамида, антио и карбофоса в воздухе методом газо-жидкостной хроматографии
авторы: Клисенко М.А., Гиренко Д.Б. 103

Определение сайфоса в воде, продуктах питания растительного происхождения, почве и биологическом материале
авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В. 107

Определение сайфоса в воздухе методом хроматографии в тонком слое
авторы: Клисенко М.А., Письменная М.В. 114

Определение остаточных количеств фталофоса и фозалона в растительном материале, почве и воде
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р. 120

Качественный и количественный методы определения фозалона в яблоках, яблоневых листьях, почве и воде
автор: Вылегжанина Г.Ф. 128

Определение фталофоса в молоке и мясе методом тонкослойной хроматографии
авторы: Заболотный К.Ф., Метелица В.К., Непоклонов А.А. 133

Количественное колориметрическое определение хлорофоса в молоке
автор: Стемпковский Л.А. 137

Определение амидофоса в молоке и мясе
авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К. 143

Определение байтекса в молоке и мясе
авторы: Родэ А.П., Непоклонов А.А. 150

Биохимический агар-диффузный метод определения фосфорорганических инсектицидов в продуктах животного происхождения
авторы: Непоклонов А.А., Метелица В.К. 156

Производные карбаматов

Колориметрический метод определения купрацина-I, купрацина-II, Манеба, Марцина, ТМТД в воздухе, продуктах питания растительного происхождения и биологических средах
авторы: Клисенко М.А., Векштейн А.Ш., 162

Экспрессное определение тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) в зерне и зернопродуктах
автор: Николаев А.В. 164

Определение остаточных количеств дикрезила в биологических средах методом тонкослойной хроматографии
автор: Сивохин П.А. 167

Прочие соединения

Определение 2-метокси-3,6-дихлорбензойной кислоты методом газо-жидкостной хроматографии
авторы: Рыжков А.А., Гейд Ю.П., Бабин Е.П., Свириденко А.С., Чекавская Л.А. 172

Количественное определение дикамбы (дианата, банвела-Д) в растениях и в почве методом хроматографии в тонком слое
авторы: Березовский М.Я., Самосват Л.С., Никотин В.В. 179

Определение диурона, линурона, монурона, пропанида, солана, фалорана в воде, почве, овощах методом хроматографии в тонком слое
автор: Самосват Л.С. 184

Колориметрический метод определения когорана (пахтарона) в хлопковом масле
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошина Т.В. 188

Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде 193
авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П.

Определение мельпрекса в воздухе 199
авторы: Сорокина Л.В., Клисенко М.А.

Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое 203
автор: Дроздова О.А.

Определение феназона в свекле, почве и воде 207
авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А.

Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника 213
авторы: Талипов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф.

gost.e-ecolog.ru