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.

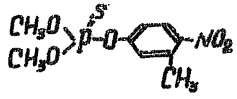
Данные методики апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

М о с к в а
1971 г.

БУМАЖНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИЛНИТРОФОСА В РАСТИТЕЛЬНОЙ МАССЕ И ПОЧВЕ [x]

Характеристика препарата

Метилнитрофос, О О-диметил-О-(3-метил-4-нитрофенил)-тиофосфат (I),



Мол. вес 277,24

Синонимы: метатион, сумитион, фолитион, фенитротион. Технический продукт метилнитрофоса содержит в качестве примеси нетоксичный изомер - О,О-диметил-О-(3-метил-4-нитрофенил)-тиофосфат (II), который является синергистом для I изомера. В чистом виде метилнитрофос представляет собой жидкость светло-желтого цвета с температурой кипения 145-147°С при 0,15 мм рт. ст., n_D^{20} = 1,5475, d_4^{20} = 1,3060. Метилнитрофос нерастворим в воде, растворим в органических растворителях - ацетоне, бензоле, метаноле, петролейном эфире. Для сельского хозяйства выпускается 30%-ный концентрат эмульсии.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД

Принцип метода

Метод основан на экстракции метилнитрофоса из растений и почвы петролейным эфиром, очистке экстракта с помощью микросублимации и колоночной хроматографии на смеси из целита 545, окиси магния и активированного угля КАД-молотый, хроматографировании на бумаге и качественной идентификации по величине R_f.

Реактивы и растворы

Петролейный эфир (темп. кип. 40-70°С), очищенный серной кислотой.

Ацетон, очищенный перманганатом калия.

Неподвижная фаза: 2%-ное вазелиновое масло в диэтиловом эфире.

Подвижная фаза: смесь ацетон-метанол-вода (30:32:38) по объему.

---

[x] Разработан Ф.И.Патрашку (ВНИИ биологических методов защиты растений, г. Кишинев).

Активированный уголь, КАД-молотый.

Целит 545.

Окись магния, промытая водой, высушенная при 105-130°С и просеянная через сито 0,25 мм.

Бром: 10%-ный раствор в четыреххлористом углероде.

Метилоранж: 0,2%-ный раствор в 50%-ном этиловом спирте.

Стандартный раствор метилнитрофоса: растворяют 0,1 г метилнитрофоса в 100 мл бензола в мерной колбе; из этого раствора отбирают 2 мл и разбавляют до 100 мл петролейным эфиром. Полученный раствор содержит 20 мкг препарата в 1 мл.

Посуда и оборудование

Сосуд для хроматографии высотой 30 см и диаметром 20 см.

Эксикатор большой.

Колбы Эрленмейера на 50 и 100 мл и на 0,5 и 1,0 л.

Аппарат для микросублимации.

Хроматографические колонны 2 х 30 см.

Хроматографическая бумага Ленинградской фабрики, медленная, дважды промытая водой.

Пульверизатор.

Аппарат для перегонки.

Центрифужные пробирки.

Водяная баня.

Описание определения

Экстракция и очистка экстрактов

Для экстракции метилнитрофоса из растительной массы и почвы используют петролейный эфир. Почву (100 г) смешивают с 30 г б/в Na_2SO_4 и экстрагируют в аппарате Соколета в течение 2-х часов. Ветки и листья яблони экстрагируют на холоду в течение 18-20 часов (через ночь). Перед экстракцией измеряют площадь листьев по шаблону, а боковую поверхность веток определяют по формуле:

$$S = 3{,}55 \cdot \sqrt{v \cdot \ell^3},$$

где

v – объем веток (определяют по объему вытесненной воды после экстракции);

ℓ – длина веток.

Экстракты готовят из представительной пробы (около

1500 $см^2$), а для анализа берут аликвот экстракта, соответствующий 250 $см^2$ поверхности.

Очистку экстрактов проводят микросублимацией в вакууме и колоночной хроматографией. Аликвот экстракта (250 $см^2$) упаривают до объема 10-15 мл и переносят его в патрон аппарата для микросублимации. Органический растворитель упаривают досуха и сублимируют метилнитрофос при 2 мм рт.ст. и 130-135°С в течение 30 минут. Сконденсировавшийся на "холодном пальце" метилнитрофос смывают 20 мл петролейного эфира (лучше теплого), и этот экстракт используют для очистки на колонке.

Петролейный эфир упаривают досуха, остаток растворяют в ацетоне (около 10-15 мл). Колонку готовят из 3г целита 545, 3 г окиси магния и 0,5 г активированного угля КАД-молотый в виде 3-х слоев. Перед тем как залить экстракт, колонку промывают 30 мл чистого ацетона. Затем переносят количественно на колонку ацетоновый экстракт и промывают ее еще 60 мл ацетона.

Хроматографирование

Ацетоновый элюат упаривают до объема 5 мл в аппарате для перегонки и переносят его в центрифужную пробирку, откуда ацетон упаривают до объема 0,5 мл. Этот концентрированный экстракт и чистый препарат наносят на хроматографическую бумагу на растоянии 2,7 см от нижнего края бумаги, 1,5 см от боковых ее краев и 2,5 см друг от друга. Бумагу протаскивают через неподвижный растворитель и дают высохнуть в течение 5-10 минут, затем помещают в хроматографический сосуд, куда за час до этого был налит подвижный растворитель таким образом, чтобы нижний край ее погружался в подвижный растворитель на глубину 1,2 см. Сосуд плотно закрывают крышкой и дают подвижному растворителю подняться на высоту 20 см (около 1,5 часов), хроматограмму вынимают из сосуда и сушат на воздухе в течение 20-30 минут. Затем ее подвергают действию паров брома, для чего ее помещают в эксикатор, на дне которого находится 10%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде, на 10-15 секунд. Избытку брома дают испариться с бумаги в течение 20-30 минут, и хроматограмму опрыскивают хромогенным реактивом (0,2%-ным раствором метилоранжа) из пульверизатора. Изомеры метилнитрофоса проявляются в виде красных пятен на желтом фоне. Значения R_f равны 0,55 для первого изомера и 0,65 для второго. Другие фосфорорганические инсектициды (тиофос, три-

хлорметафос-3) также разделяются друг от друга и не мешают идентификации метилнитрофоса.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Принцип метода

Метод основан на извлечении препарата из определяемых материалов, очистке экстрактов, мокром сожжении до ортофосфорной кислоты и определении последней в виде фосфорномолибденовой "сини" на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-56 с красным светофильтром.

Реактивы и растворы

Петролейный эфир (темп. кип. 40-70°С), очищенный серной кислотой.

Соляная кислота (I:I).

Аммиак концентрированный.

Серная кислота. 10%-ный раствор.

Смесь для сожжения - смесь концентрированных серной и азотной кислот (I:I).

Молибденовый реактив. Готовят следующим образом: а) растворяют 25 г молибдата аммония в 200 мл воды; б) смешивают 280 мл концентрированной серной кислоты с 520 мл воды. Раствор "а" вливают в раствор "б", переносят в литровую мерную колбу и доводят объем жидкости до метки водой.

0,1%-ный раствор β-динитрофенола в воде.

2,5%-ный раствор $SnCl_2$ в соляной кислоте. Готовят свежим ежедневно.

Стандартный раствор метилнитрофоса в петролейном эфире с содержанием 20 мкг препарата в 1 мл.

Приборы и посуда

Фотоэлектроколориметр ФЭК-Н-56.

Аппарат для микросублимации.

Аппарат для перегонки.

Колбы конические на 50, 500 и 1000 мл.

Колбы мерные на 50 мл.

Колбы Кьельдаля на 100 мл.

Электроплитки.

Водяная баня.

Описание определения

Экстракция и очистка экстрактов

Экстракцию метилнитрофоса из растительной массы и почвы проводят, как описано в хроматографическом методе. Для колориметрического определения достаточна очистка микросублимацией в вакууме. Поэтому сконденсировавшийся на "холодном пальце" метилнитрофос смывают петролейным эфиром прямо в колбу Кьельдаля.

Построение калибровочных графиков

Для построения калибровочных графиков на чистом препарате задают аликвоты стандартного раствора в серию колб Кьельдаля с разным содержанием метилнитрофоса от 20 до 200 мкг. Органический растворитель упаривают досуха на водяной бане, причем последние капли его удаляют вращением колбы с отсасыванием паров насосом Комовского. В колбу наливают 4 мл смеси серной и азотной кислот (I:I), и содержимое сжигают на электроплитке до появления белых паров. Колбу снимают с электроплитки и после охлаждения добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты, и продолжают сжигание до появления белых паров. Затем в охлажденную колбу добавляют I5-20 мл дистиллированной воды и нагревают до появления белых паров.

Содержимое колбы разбавляют I0 мл воды, колбу охлаждают под краном и переносят в мерную колбу на 50 мл, куда предварительно вносят 3 капли 0,I%-ного раствора β-динитрофенола. Колбу дважды ополаскивают I0 мл воды, которые также переносят в мерную колбу. Кислый раствор в мерной колбе нейтрализуют аммиаком, добавляя его по каплям при непрерывном перемешивании, до появления желтой окраски.

Желтую окраску β-динитрофенола затем снимают добавлением I мл I0%-ного раствора серной кислоты. Колбу охлаждают до комнатной температуры, в нее добавляют 2 мл молибденового реактива, и содержимое хорошо перемешивают.

Для восстановления фосфорномолибденовой кислоты добавляют 4 капли свежеприготовленного раствора хлорида олова, жидкость хорошо перемешивают и оставляют на I0 минут. Окрашенный в синий или голубой цвет раствор колориметрируют на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром, используя кюветы с толщиной поглощающего слоя в 30 мм. Полученное значение оптической

плотности за вычетом пустой реактивов откладывают по оси ординат, а по оси абсцисс откладывают мкг метилнитрофоса. В указанном интервале концентраций зависимость оптической плотности от концентрации метилнитрофоса является прямолинейной.

Для построения калибровочных графиков на растительном материале или почве аликвоты стандартного раствора задают в готовый экстракт. Экстракт упаривают, очищают микросублимацией в вакууме, сжигают и определяют фосфор как обычно. Параллельно проводят определение фосфора в экстракте без метилнитрофоса. Значение оптической плотности пустой пробы вычитают из значения оптической плотности отдельных определений. Значение оптической плотности пустых проб равно обычно 0,045 для реактивов и 0.070 для растительных материалов и почвы.

Определение метилнитрофоса в растительной пробе и почве

При определении метилнитрофоса в указанных материалах экстрагируют представительную пробу, а часть экстрактат подвергают очистке и анализу, как описано выше. Сущность анализа ничем не отличается от построения калибровочных графиков.

Расчет анализа

Количество препарата в мг/кг для почвы и растительных материалов, образцы которых взвешивают, вычисляют по форму ле:

$$X = \frac{C}{P},$$

где

C - количество препарата, найденное по калибровочному графику, мкг;

P - навеска образца, г.

Количество пре-парата в мг/м^2 для растительных материалов, образцы которых измеряют по занимаемой площади (например, листья), вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C}{P} \cdot 10,$$

где

C - количество препарата, найденное по калибровочному графику, мкг;

P - площадь образца, см^2.

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