

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

**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

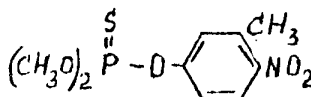
А.И.Зайченко

28 января 1980г № 2133 -80

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

I. Краткая характеристика действующих веществ

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



$C_9H_{12}O_5NPS$

Относ.мол.

масса 277,2

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

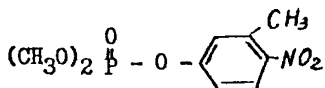
Химически чистый продукт - светлая жидкость со слабым неприятным запахом. $T_{кип.}$ 95°C при 0,1 мм рт.ст.; плотность 1,308; коэффициент преломления 1,5505; давление паров при 20°C - $6 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.; летучесть 0,82 мг/м³ при 20°C; 2,33 мг/м³ при 30°C; 6,11 мг/м³ при 40°C; растворимость в воде около 30 мг/л, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей.

Препарат гидролизруется в щелочной среде (в 0,1 н. NaOH при 30°C период полураспада 12 мин). При нагревании выше 100°C 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/м³. 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



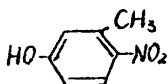
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{NP}$

Относ. мол.

масса 261,1

В чистом виде - светлая жидкость со слабым неприятным запахом.

п-нитрокрезол - 3 метил-4-нитрофенол



Мол.масса 153

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$

В чистом виде - кристаллическое вещество светло-желтого цвета, $T_{\text{пл.}} 129^\circ\text{C}$. Трудно растворим в воде, хорошо - в эфире, этаноле.

2. Методика определения метилнитрофоса и его метаболитов (фенитрооксона, п-нитрокрезола) в муке, зерне, 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 муки, зерна, 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 - $0,43 \pm 0,02$; $0,24 \pm 0,03$; $0,15 \pm 0,02$ соответственно. Определению метилнитрофоса мешает присутствие метафоса ($R_f = 0,42$). Для идентификации этих соединений используется метод ИХХ.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода:

- Диапазон определяемых концентраций 2–50 мкг метилнитрофоса, фенитрооксона, 0,1–20 мкг п-нитрокрезола в анализируемой пробе.
- Предел обнаружения метилнитрофоса и фенитрооксона 2 мкг (0,1 мг/кг), п-нитрокрезола 0,1 мкг (0,005 мг/кг).
- Размах варьирования для метилнитрофоса 65–90% в пределах концентрации 0,2–1 мг/кг (для хлеба 50–75% при концентрации 0,1 мг/кг); фенитрооксона 69–85% в пределах концентраций 0,2–1 мг/кг; п-нитрокрезола 79–87% в пределах концентраций 0,05–0,5 мг/кг.
- Среднее значение определения стандартных количеств метилнитрофоса 72% (в хлебе 61%), фенитрооксона 75%, п-нитрокрезола 83%.
- Стандартное отклонение для метилнитрофоса 9,6; фенитрооксона 8,2; п-нитрокрезола 6,8.
- Относительное стандартное отклонение для метилнитрофоса 0,13; фенитрооксона 0,11; п-нитрокрезола 0,08.
- Доверительный интервал среднего при $r=0,95$ и $n=5$ для метилнитрофоса $72 \pm 11,4\%$; фенитрооксона $75 \pm 9,9\%$; п-нитрокрезола $83 \pm 8,2\%$.

2.1.3. Определению метилнитрофоса может мешать метафос, имеющий близкое значение $R_f = 0,40 \pm 0,02$. 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

100 меш

Кальций сернокислый ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), прокаленный 6 часов при 160°C

Цинковая пыль

П-диметиламинобензальдегид, х.ч.

Уксусная кислота, ледяная

Проявляющий реактив: ~~0,25%-ный~~ 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 500 мкг/мл (50 мг МНФ растворяют в 100 мл ацетона 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 100 мл

Колбы мерные емкостью 100 мл

Пробирки мерные на этикетках, емкостью 5 мл.

2.3.2. Для аналитического определения

Пластины стеклянные размером 9 x 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 силиката, 1,5 г 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 ^{зерне}деления метилнитрофоса, фенитрооксона и п-нитрокрезола в 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°C, т.к. летучесть метилнитрофоса резко увеличивается с повышением температуры. Остатку растворителя дают испариться на воздухе при комнатной температуре. Сухой остаток растворяют в 5 мл этанола и вымораживают при 0°C 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. 4-20 мкг 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°C 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 0,1 мкг.

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, мм²
 S_2' - площадь пятна пробы, мм²
 p - масса пробы, взятая для анализа

2.7. Настоящие методические указания разработаны

М.В.Пищевой, 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.Дркова, Химический анализ микроколичеств ядохимикатов. Изд. "Медицина", М. 1972, с. 67.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Отр.

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 дуробана 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 динитрооксона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-элюизмом 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, фенитрооксона 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

1. 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 дитена 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 бай-летона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов	159
9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях	166
10. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом	174
11. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента	181
12. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симезина, атразина, пропазина, прометрина, семазона, мезорантала, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией	188
13. Методические указания по определению котофора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое	198
14. Методические указания по определению ронстар (оксидизона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии	205
15. Методические указания по определению тагигарена в воде методом тонкослойной хроматографии	209
16. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии	214
17. Методические указания по определению трифторина в воде	220
18. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией	227
19. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией	234

Прочие пестициды

1. 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

1. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом 268
2. Методические указания по определению витамина 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

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