

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

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

~~Часть 5~~

М о с к в а, 1971 г.

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
ФОВАЛОНА В РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ, ПОЧВЕ И ВОДЕ.

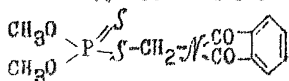
ХАРАКТЕРИСТИКА ПРЕПАРАТОВ

ФТАЛОФОС

Фталофос — высокоэффективный инсектицид контактного действия.

Рекомендован для борьбы с вредителями хлопчатника, плодовых и овощных культур, является возможным заменителем ДДТ для борьбы с яблонной плодовойжоркой. Действующее начало препарата О,О-диметил — Фтелмимидо-метил-дитиофосфат.

Структурная формула:



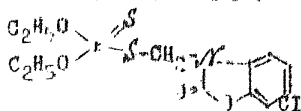
Мол.вес 317,205.

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

ФОВАЛОН

Фовалон — фосфорорганический препарат с широким диапазоном действия, малотоксичный для теплокровных. Рекомендован для борьбы с вредителями плодовых и овощных культур, в том числе с яблонной плодовойжоркой, тлей, различными видами клещей. Перспективен в качестве заменителя ДДТ. Действующее начало препарата О,О-дизтил — (6-хлорбензоксазолонил-β-метил)-дитиофосфат.

Структурная формула:



Мол.вес 367,82

В чистом виде представляет собой белые кристаллы с бесцветным запахом. Т.пл. 45—47°C. Практически нерастворим в воде, циклогексане и 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 мкг/кг анализируемого объема.

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

Принцип метода

Метод определения остаточных количеств фталофоса или фозалона в растительных продуктах основан на излечении инсектицида из растительного материала уксусом 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 уксусом 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) Разработана Новиковой К.Ф., Мельдер Ф.Р. — ВНИИХСЗР

Чувствительность метода 0,25 мкг/кг / 5 см² 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 сведеперегнанные.

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 №8 в темную склянку с притертой пробкой. Раствор хромотроповой кислоты рекомендуется использовать на второй день после приготовления.

Натрий серноокислый, безводный.

Двуокись кремния для люминофоров, прозаянная через сито 150-200 меш.

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.

Гине медицинский.

Приборы и посуда

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Прибор для отгонки растворителя.

Колбы плоскодонные емкостью 250 и 500 мл/для экстракции/

Делительные воронки емкостью 1 л,
Колбы мерные со шлифами емкостью 100 мл.
Воронки химические.
Пипетки емкостью 1 мл с делениями, 2 мл, 5 мл, 10 мл, 20 мл
Прибор для фильтрования с пористым фильтром /рис.1/
"аростойкие пробирки мерные с делениями емкостью 25 мл
и 15 мл.
Стеклообразователи капилляры.
Хроматографические пластинки размером 13x18 см. Стеклообразователи
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.
Стеклообразователи палочки.
Водоструйный насос.
Скальпель для снятия слоя сорбента.
Жаростойкие стаканы емкостью 250 мл.
Сито, 150-200 меш.

Описание определения.

Приготовление хроматографических пластин с закреплением слоем сорбента.

Для приготовления сорбционной массы 12 г. двуокиси кремния
для люминофоров /150-200 меш/ хорошо перемешивают с 1 г. гипса
/150-200 меш/, добавляют постепенно 50 мл дистиллированной воды,
смесь тщательно размешивают и сразу же наносят на три хромато-
графические пластинки /по три чайных ложки смеси на каждую/.

Ход определения

50-100 г мелко нарезанного анализируемого образца /яблоки,
груши, виноград, капуста^х/ помещают в плоскодонную колбу, зали-
вают 100 мл ацетона, помещают на аппарат для встряхивания и
встряхивают в течении 15 минут.

^х Метод не пригоден для определения фовалона 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 водо-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 и 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 алиquotные части раствора, равные 10 и 20 мл. В пробирки помещают заплавленный в верхней части капилляры и на горячей водяной бане отгоняют почти полностью растворитель. Оставшемуся каплю раствора количественно при помощи ацетона теми же капиллярами, но уже с отломанной завязанной 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 рабочей пробе. Для дальнейшей работы используют алиquotную часть раствора с содержанием инсектицида не менее 5 и не более 30 мкг. В случае получения более плотного пятна в рабочей пробе, алиquotную часть раствора, взятую для дальнейшей работы необходимо соответствующим образом уменьшить.

На стартовую линию левой, рабочей части и правой, нерабочей части пластинки наносят вышеуказанным способом дужную алиquotную 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 рабочую часть пластины, содержащую стандарт и вторую аликвоту, проявляют способом, указанным выше. На уровне проявленных пятен с левой, непри-
явленной части, аккуратно скальпелем снимают слой сорбент-
площадь 4,0x4,0 см и переносят сначала на пергаментную бума-
гу, а затем на пористый фильтр прибора для элюирования (рис. 1)
Параллельно на другой пористый фильтр переносит такой же пло-
щади холостой слой силикагели, снятый с верхней части пластины
ки непосредственно над слоем, содержащим инсектицид. Пести-
цид элюирует со слоя сорбента 15 мл ацетона со скоростью 60-
70 капель в минуту. Ацетон добавляют на пористый фильтр неболь-
шими порциями. Перед включением вакуума сорбент и раствори-
тель тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

В пробирки с элюатом помещают западаженный сверху кинид-
ляр и на горячей водяной бане отгоняют растворитель. Следы
ацетона удаляют слабым током воздуха. Пробирку помещают в ле-
даную баню. К сухому остатку добавляют 3 мл концентрирован-
ной соляной кислоты и осторожно, при непрерывном помешивании
по каплям приливают 3 мл хроматронового реагента. Для разви-
тия окраски пробирку нагревают в течении 30 мин. на кипящей
водяной бане. После охлаждения до комнатной температуры ме-
ряют оптическую плотность раствора в 1 см кювете на фото-
электроколориметре с зеленым светофильтром или на спектрофо-
тометре при 570 нм. В качестве сравнительного раствора ис-
пользуют раствор, полученный при нагревании 3 мл соляной
кислоты с 3 мл хроматронового 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 стандарт-
ных растворов ^{развивают} одновременно и в тех же условиях, что и окраску
рабочей пробы.

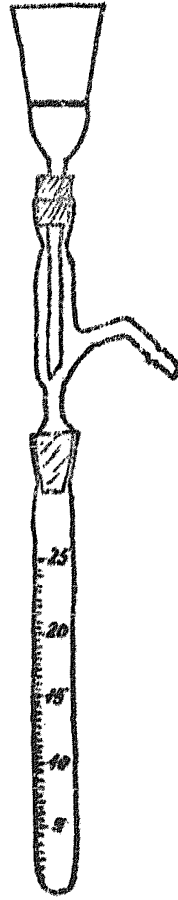


РИС. 1

Прибор для элюирования

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

$$C = \frac{(D_1 - D_2) \cdot C_{\text{ст}} \cdot V}{D_{\text{ст}} \cdot V_a \cdot N} \quad \text{мг/кг, где}$$

D_1 - оптическая плотность рабочего раствора,

D_2 - оптическая плотность раствора, полученного из холостого

$D_{\text{ст}}$ - оптическая плотность стандартного раствора

$C_{\text{ст}}$ - концентрация инсектицида в стандарте, в мг

V_a - объем алиquotной части раствора, взятого для хромотографирования, в мл.

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

N - навеска анализируемой пробы, в г.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Методические указания по разработке газо-хроматографических методов анализа остаточных количеств пестицидов составлено Пивоваровым Г.А.	I
ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ 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., Бркова Э.Ф.,	36
Определение ДДТ, ГХЦГ, алдрина и гексахлорбензола в хлопковых вратах, 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., Грицаенко Н.Н.,	47

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

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

Определение остатков ПХ в растениях методом тонко- 68
слойной хроматографии
авторы: Косматый Е.С., Половская Ф.И., Тверская Б.М.

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

Определение эфирсульфоната в винограде, сое, воде 71
вишне методом ТСХ
авторы: Гослубев Т.И., Владимировна Л.Г., Колобродова Ю.М.

Фосфорорганические соединения

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

Определение бутифоса в продуктах промышленной перера- 80
ботки хлопка-сырца и семян хлопчатника методом тонко-
слойной хроматографии
авторы: Талипов Ш.Т., Джианбаева Р.Х., Халимова У.Х.,
Шейкина Р.И., Белобородова Н.Ф.

Психрографический метод определения метилнитрофоса 86
в растительной пробе и почве
авторы: Патрашук Ф.И., Сорокская Л.Б.

Булачно-хроматографический качественный и колориметрический 90
количественный методы определения метилнитрофоса в расти-
тельной пробе и почве
автор: Патрашук Ф.И.

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

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

Производные карбаматов

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

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

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

Прочие соединения

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

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

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

Колориметрический метод определения которана (пахтарона) в хлопковом масле 186
авторы: Новикова К.Ф., Мельцер Ф.Р., Алдошьян Т.В.

Качественное и количественное определение каптана и фталана в вине, виноградном соке, листьях и ягодах винограда, в почве и воде авторы: Вайнтрауб Ф.П., Дронь Л.П.	193
Определение мельпрекса в воздухе авторы: Сорокина Л.В., Клисенго М.А.	199
Определение прометрина в почве, воде и растительном материале методом хроматографии в тонком слое автор: Дроздова О.А.	203
Определение феназона в свекле, почве и воде авторы: Эгерт В.Э., Лиелгалве А.А.	207
Определение хлората магния в препарате-дефолианте, хлопковом масле, шроте, жмыхе, семенах, ядрах семян и волокне хлопчатника авторы: Талилов Ш.Т., Жиянбаева Р.Х., Халимова У.Х., Белобородова Н.Ф.	213