

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНЯКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИ-
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШ-
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

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 XIII

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

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 био-препаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

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 ИМПТИ им. Маршановского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"Утверждаю"

Заместитель Главного Государственного
врача СССР

А.И.Заиченко

"22" октября 1981 г.

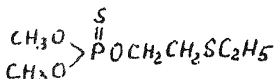
№ 2479-81

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ
МЕТИЛМЕРКАПТОФОСА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, ВИНОГРАДЕ И ЗЕЛЕННОЙ
МАССЕ ХЛЕБЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

I. Краткая характеристика препарата.

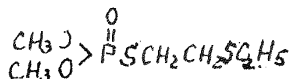
Метилмеркаптофоо - (метасистокс, метилдземетон, метилсистокс)
0,0-диметил-5-2(этилтио)-этилтиофосфат - смесь из 70% тионового
и 30% тиолового эфиров. Относительная молекулярная масса 230,29.

Тионовый изомер



- жидкость с характерным неприятным запахом. $T_{\text{кип}}$ 93°C при 0,5мм
рт.ст., давление паров при 20°C $1,85 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст., летучесть
при 20°C - 23, 30° - 56, 40° - 129 мг/м³, d_4^{20} 1,1904. Растворимость
в воде 0,033 г/100 мл. Хорошо растворим в большинстве органиче-
ских растворителей.

Тиоловый изомер



- жидкость с т. кип. 102°C при 0,4 мм рт.ст., давление паров при
20°C $3,6 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст., летучесть при 20° - 4,3, 30° - 12,4,
40° - 34 мг/м³, d_4^{20} 1,207. Растворимость в воде 0,33 г/100 мл.

Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Тионоый изомер постепенно переходит в более токсичный тиоловый. 10% метилмеркаптофоса превращается в тиоловый изомер при 20⁰ в течение 104 дней, при 30⁰ - 26 и при 40⁰ - 8 дней. Оба изомера легко разрушаются щелочами. Выпускается в форме 30%-ного концентрата. Высокоэффективный системный инсектицид и акарицид внутрирастительного действия. Высокотоксичное соединение (I-II гр. Г.К.), LD₅₀ для различных видов лабораторных животных 30-70 мг/кг. ПДК в воде 0,01 мг/л. ДОК в яблоках, сахарной свекле, хмеле - 0,7 мг/кг.

2. Методика определения метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля методом газожидкостной и тонкослойной хроматографии

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на определении газожидкостной и тонкослойной хроматографией метилмеркаптофоса после извлечения из исследуемой пробы органическим растворителем. Очистка от коэкстрактивных веществ проводится в системе жидкость-жидкость и (или) на хроматографической колонке.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода газожидкостной хроматографии

Анализируемый объект	: Размах варьирования %	: Среднее значение определений %	: Относительное стандартное отклонение	: Доверительный интервал среднего, % при P = 0,95
Вода	80-95	87	5,0	± 6,2
Почва	70-88	78,6	14,0	±17,5
Виноград	70-80	74,7	11,6	±14,5
Зеленая масса хмеля	70-85	75,2	12,0	±15,0

Чувствительность метода при анализе воды - 0,005 мг/кг, при анализе почвы, винограда и хмеля - 0,02 мг/кг.

Метрологическая характеристика метода тонкослойной хроматографии

Анализируемый объект	:Размах варьирования:	:Среднее значение определения, %	:Относительное стандартное отклонение	:Доверительный интервал среднего, % при $\alpha = 0,95$
Вода	80-92	86,4	5,8	$\pm 7,3$
Почва	68-78	72	16	± 20
Виноград	70-80	75	20	$\pm 22,5$
Зеленая масса хмеля	70-78	74	20	± 25

Диапазон определяемых концентраций - 0,05-0,1 мг/кг(мг/л).
Предел обнаружения 0,05 мг/кг (мг/л).

2.2. Реактивы и растворы.

- I. Гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78;
2. Ацетон, ГОСТ 2603-79
3. Эфир диэтиловый, х.ч., ГОСТ 6262-79;
4. Натрия сульфат безводный, ч., ГОСТ 4166-76;
5. Натрий хлористый, ч., ГОСТ 4233-77;
6. Кальций сернокислый, ч.д.а., ГОСТ 3210-77;
7. Кальций хлористый, х.ч., ГОСТ 4161-77, 0,05 N pa-p;
8. Гипс медицинский, СТ ГОХП 27-1868;
9. Силикагель КСК. Товарный силикагель измельчают, просеивают через сито 100 мкм. Хранят без доступа влаги;
10. Бромфеноловый синий индикатор, чда, ТУМ УХП 271-59;
11. Серебро азотнокислое, чда, ГОСТ 1277-75;

12. Окись алюминия для хроматографии II ст. акт., ТУ 6-09-3916-75.

Проявляющие реагенты:

Смесь растворов бромфенолового синего (БФС) и азотнокислого серебра.

Готовят два раствора: А- 0,5% водноацетоновый раствор $AgNO_3$ (1 ч. воды и 3 ч. ацетона), Б- 0,05 г. БФС растворяют в 10 мл ацетона. Раствор Б разбавляют раствором А до объема 100 мл. Хранят в темном прохладном месте. Для осветления фона пластинки используют 2%-ный раствор лимонной кислоты или 10%-ый раствор уксусной кислоты.

2.3. Приборы и посуда.

1. Ротационный вакуумный испаритель, МРТУ 42-2589-66
2. Колбы конические со шлифами на 250-500 мл, ГОСТ 10344-72
3. Колбы круглодонные для отгонки растворителей
ГОСТ 10394-72
4. Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 1770-74
5. Воронки делительные емкостью 100-300 мл, ГОСТ 10054-75
6. Цилиндры мерные на 50-100 мл, ГОСТ 1770-74
7. Пипетки на 0,1 мл и 1 мл, ГОСТ 20292-74
8. Камера хроматографическая, ГОСТ 10565-75
9. Пульверизаторы стеклянные, ГОСТ 10391-74
10. Стеклянные пластинки 9x12 см
11. Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (детектор постоянной скорости рекомбинации) марки "Цвет", "Газохром" и др.
12. Азот газообразный, особой чистоты, содержание O_2 не более 0,003%, ГОСТ 9293-74.

2.4. Отбор, хранение и доставка проб.

2.4.1. Отбор проб производится в соответствии с унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов, утвержденными Заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.1979 г. за № 2051-79.

2.4.2. Приготовление пластинок.

14 г силикагеля тщательно смешивают с 1-1,5 г сернокислого кальция или 1 - 1,5 г медицинского гипса, добавляют 40 мл дистиллированной воды и перемешивают до образования однородной массы. 7-8 г сорбционной массы равномерно наносят на пластинку общепринятым способом.

2.4.3. Приготовление хроматографической колонки.

В хроматографическую колонку помещают ватный тампон, последовательно 3-4 г натрия сернокислого безводного, 5 г окиси алюминия, сверху снова 2 г натрия сернокислого безводного.

2.5. Проведение определения.

2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

В о д а. 500 мл пробы помещают в делительную воронку, добавляют 10 г хлористого натрия, хорошо перемешивают и экстрагируют диэтиловым эфиром 3x50 мл. Об"единенный эфирный экстракт сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют при температуре бани на водяной бане 30°C до 0,2-0,3 мл. Досуша упаривают на воздухе. Остаток в колбе растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГЖХ, ТСХ).

П о ч в а. 25 г пробы помещают в коническую колбу и заливают 80 мл смеси ацетон-0,05 N водный раствор $CaCl_2$ (1:1). Время экстракции 30 мин на аппарате для встряхивания. Экстракцию повторяют трижды. Об"единенные экстракты фильтруют, переносят в делительную воронку, добавляют 100 мл дистиллированной воды и экстрагируют диэти-

каптофоо трижды по 50 мл гексана. Гексановые экстракты объединяют, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до объема 0,2-0,3 мл при температуре бани не выше 50°C. Досуха упаривают на воздухе. Остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГЖХ, ТСХ).

В и н о г р а д и з е л е н а я м а с с а х м е л я .

25 г измельченной пробы помещают в коническую колбу и заливают 50 мл диэтилового эфира. Колбу встряхивают на аппарате для встряхивания 1 час. Экстракцию повторяют трижды. Экстракты фильтруют через бумажный фильтр, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до 0,3-0,5 мл при температуре бани не выше 30°C.

Очистка на хроматографической колонке.

Подготовленную, как описано выше, колонку промывают гексаном, элюат отбрасывают и вводят в колонку упаренный эфирный экстракт (если растворитель упарен досуха, остаток растворяют в 1-2 мл эфира), дают раствору впитаться и элюируют метилмеркаптофоо 50 мл диэтилового эфира.

Элюат концентрируют досуха как описано выше, остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГЖХ и ТСХ).

2.5.3. Идентификация и количественное определение метилмеркаптофоса.

2.5.2.1. Метод газ-жидкостной хроматографии

Хроматограф с термовоздушным детектором (марки "Цвет", Газохром и др.)

Скорость движения ленты самописца 200 мм/час

Рабочие шкалы измерителя малых токов $50 \cdot 10^{-12}$, $100 \cdot 10^{-12}$, $200 \cdot 10^{-12}$ А.

Колонка стеклянная длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм заполнена набивкой, состоящей из 20% полиэтиленгликольсоеба-цинката на силанизированном ДМСС хроматоне N- AW (0,16-0,20 мм)

Скорость газа-носителя азота - 20 мл/мин, водорода - 15 мл/мин, воздуха - 24 л/час

Температура колонки - 190°C

Температура испарителя - 205°C

Линейность детектирования соблюдается в пределах от 0,1-5 нг.

Минимально детектируемое количество метилмеркаптофоса 0,1 нг.

Время удерживания метилмеркаптофоса - 5 мин.

Количественное определение производят путем измерения высот пиков по формуле:

$$X = \frac{H(\text{мм}) \cdot V(\text{мл}) \cdot M}{K(\text{мм/нг}) \cdot v(\text{мкл}) \cdot m(\text{г, мл})} \quad (\text{мг/кг или Мг/л}) \cdot$$

где X - количество препарата в пробе в мг/л или мг/кг,

H - высота пика препарата в мм,

V - об"ем экстракта в градуированной пробирке, мл,

v - об"ем аликвотной части экстракта, мкл,

m - масса или об"ем образца, г или мл,

M - масштаб записи пиков.

Принимают шкалу $50 \cdot 10^{-12}$ А за основную, для нее M=1. Для шкалы $100 \cdot 10^{-12}$ и $200 \cdot 10^{-12}$ А значение M составляет соответ-

ственно 2 и 4.

K – калибровочный коэффициент, его значение определяют для шкалы $50 \cdot 10^{-12} \text{А}$.

Значение K (мм/мг) находят следующим образом:

$$K = I/3 \left(\frac{H_1}{C \cdot V_1} + \frac{H_2}{C \cdot V_2} + \frac{H_3}{C \cdot V_3} \right)$$
, здесь H_1, H_2, H_3 – высоты пиков препарата в мм, V_1, V_2, V_3 – количество стандартного раствора препарата, введенное в хроматограф, мкл, C – концентрация стандартного раствора в мкг/мл.

2.5.2.2. Метод тонкослойной хроматографии.

Пробу, сконцентрированную до $\sim 0,3$ мл количественно переносят на пластинку с сорбентом.

Параллельно наносят серию стандартных растворов с содержанием 3, 5, 10 мкг действующего вещества метилмеркаптофоса.

Хроматографируют в системе гексан-ацетон (2:1), просушивают и обрабатывают проявляющим реактивом; затем пластинку прогревают при температуре $60-70^\circ\text{C}$ в течение 5-7 минут и опрыскивают 2%-ной лимонной кислотой (10%-ной уксусной кислотой). Препарат проявляется в виде двух пятен синего цвета на желтом фоне.

$R_f - 0,55$ и $R_f - 0,42$.

Нижний предел обнаружения 5 мкг.

Содержание метилмеркаптофоса в анализируемой пробе в мкг/кг (мг/л) вычисляют по формуле^X:

$$X = \frac{A \cdot S_2}{B \cdot S_1} \quad , \text{ где}$$

X – содержание пестицида в анализируемой пробе, мкг/кг (мг/л)

A – количество препарата, найденное на хроматограмме при сравнении со стандартом, мкг;

^X Расчет ведут на абсолютно сухую почву по сумме площадей двух пятен.

V - навеска пробы в г (мл);

S_1 - площадь пятна стандартного раствора, мм²;

S_2 - площадь пятна пробы, мм².

2.6. Расчет результатов анализа.

Формулы расчета результатов анализа приведены в 2.5.2.

2.7. Техника безопасности.

Необходимо соблюдать общепринятые правила безопасности при работе с органическими растворителями и токсическими веществами.

3. Методика разработана Акоронко С.Л., Лейка З.А.

(ВНИИГИНТОКС), Кирилчук П.П. (Литомирская областная санитарно-эпидемиологическая станция), Кофанов В.И. (Киевский институт усовершенствования врачей).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

	Стр.
1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДД, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии.	I
2. Методические указания по определению ХОП и симтриазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГЛХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблочках методом ТСХ.	23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению азота в воздухе рабочей зоны методами ГЛХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению ботвы в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЛХ.	36
3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита - аминокетилфосфоновой кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ.	54
5. Временные методические указания по определению каунтора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ.	61

6. Методические указания по определению метилмеркапто-
фоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хме-
ля ГЖХ и ТСХ. 67
7. Временные методические указания по определению офу-
нака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водое-
мов. 76
8. Временные методические указания по определению протио-
фоса в растительном материале, почве и воде методами
ГЖХ и ТСХ. 82
9. Временные методические указания по определению се-
лекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ
и ГЖХ. 91
10. Временные методические указания по определению хлоро-
фоса энзимно-хроматографическим методом в листьях
белладонны и траве мяты перечной. 98
11. Методические указания по определению в зерне и про-
дуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззаражи-
вания зерна и зернохранилищ, хроматографическими мето-
дами. 105

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению остаточных коли-
чества акрекса, диносеба, каратана, ДНОКа в воде, почве,
и растительном материале хроматографическими методами. 119
2. Временные методические указания по определению байгона
методом ГЖХ в молоке. 138
3. Временные методические указания по определению барнона
в воде, почве, растениях методом ГЖХ. 148

4. Методические указания по определению кронетона в воде, почве, корнеклубнеплодах и растительном материале ТСХ. 154
5. Временные методические указания по определению ридомила методом хроматографии в воде, почве, растительном материале. 160
6. Временные методические указания по определению роваля методом ТСХ в воде, почве, томатах, картофеле, винограде, виноградном соке и вине. 168
7. Временные методические указания ронилана в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЭХ. 175
8. Временные методические указания по определению эвисекта в растительной продукции, почве и в воде ТСХ. 182
9. Временные методические указания по определению этиримола в растительной продукции, почве и воде ТСХ. 188

ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Временные методические указания по определению геранилбутирата методом ГЭХ и ТСХ в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы. 195
2. Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и citrusовых методом газовой хроматографии. 206
3. Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГЭХ. 211
4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

- | | |
|---|-----|
| 5. Временные методические указания по определению омаита методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях. | 224 |
| 6. Методические указания по определению хлората магния в почве, воде, растениях (подсолнечнике, луке) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами. | 230 |
| 7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов ювенильного гормона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ. | 247 |
| Дополнения | 258 |

Л- 71958 от 20. I. 83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873

Типография ВАСХНИЛ