

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЕ-  
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, НОРМАХ И ВНЕ-  
ШНЕЙ 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, агро-химических, 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.

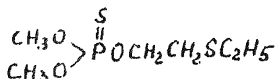
№ 2479-81

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

I. Краткая характеристика препарата.

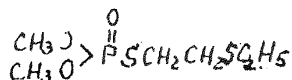
Метилмеркаптофос - (метасистокс, метилдземетон, метилсистокс)  
0,0-диметил-5-2(этилтио)-этилтиофосфат - смесь из 70% тионового  
и 30% тиолового эфиров. Относительная молекулярная масса 230,29.

Тионовый изомер



- жидкость с характерным неприятным запахом.  $T_{\text{кип}}$  93°C при 0,5 мм  
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.

Тионовый изомер постепенно переходит в более токсичный тиоловый. 10% метилмеркаптофоса превращается в тиоловый изомер при 20° в течение 104 дней, при 30° - 26 и при 40° - 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.), ЛД<sub>50</sub> 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 варьи- рования	Среднее значение определения %	Относитель- ное стан- дартное отклонение	Доверительный интервал среднего, % при $\alpha = 0,95$
Вода	80-92	86,4	5,8	$\pm 7,3$
Почва	68-78	72	16	$\pm 20$
Виноград	70-80	75	20	$\pm 22,5$
Зеленая масса хмеля	70-78	74	20	$\pm 25$

Диназон 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 Н р-р;
8. Гипс медицинский, СТ ГОХП 27-1868;
9. Силикагель КСК. Товарный силикагель измельчают, просеивают через сито 100 мел. 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",  
"Тазохром" 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 3х50 мл. Об"единенный эфирный экстракт сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют при температуре бани на водяной бане до 0,2-0,3 мл. Досуха 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 Н водный раствор  $\text{CaCl}_2$  (1:1). Через экстракцию 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. Досуша 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

метилмеркаптофоо.

#### 2.5.2.1. Метод газожидкостной хроматографии

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

Скорость движения ленты самозписца 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-цинкта на силанизированном ДМСБ 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 -  $190^{\circ}\text{C}$

Температура испарителя -  $205^{\circ}\text{C}$

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:

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

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

H - высота пика препарата в мм,

V - объем экстракта в градуированной пробирке, мл,

v - объем аликвотной части экстракта, мкл,

m - масса или объем 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<sup>х</sup>:

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

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

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

---

<sup>х</sup> Расчет ведут на абсолютно сухую почву по сумме площадей двух пятен.

$V$  - навеска пробы в г (мл);

$S_1$  - площадь пятна стандартного раствора, мм<sup>2</sup>;

$S_2$  - площадь пятна пробы, мм<sup>2</sup>.

#### 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), Кирильчук П.П. (Житомирская 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, ДД, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии.	I
2. Методические указания по определению ХОП и сим- триазиновых пестицидов при их совместном присут- ствии в почве с помощью ГЛХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и Яблоках методом ТСХ.	23

### ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению афоса в воз- духе рабочей зоны методами ГЛХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению боя- стара 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- аминометилфосфоновой кислоты методом хро- матографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных ко- личеств дурсбана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ.	54
5. Временные методические указания по определению каун- тора 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-  
лектрона 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-  
честв 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 розараля 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 ГЛХ.   | 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 ГЛХ 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 ГЛХ.   | 211 |
| 4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде.  | 217 |

5. Временные методические указания по определению омаита методами ГЛХ 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 ГЛХ.	247
Дополнения	258

Л- 71958 от 20.1.83г. Тираж 2000 экз., заказ № 1873

Типография ВАСХНИЛ