

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЬ-  
ЛИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕ-  
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ  
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,  
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ 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

Москва-1983

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агротехнических, 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.

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 ИМПиТИ им. Мариновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"Утверждаю"

Заместитель Главного Государственного врача СССР

Л.И.Заиченко

"22" октября 1981 г.

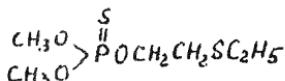
№ 2479-81

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
МЕТИЛМЕРКАНТОФОСА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, ВИНОГРАДЕ И ЗЕЛЕНОЙ  
МАССЕ ХМЕЛЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

I. Краткая характеристика препарата.

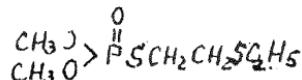
Метилмеркантофос - (метасистокс, метилдеметон, метилсистокс)  
0,0-диметил-5-2(этилтио)-этилтиофосфат - смесь из 70% тионового  
и 30% тиолового эфиров. Относительная молекулярная масса 230,29.

Тионовый изомер



- жидкость с характерным неприятным запахом.  $T_{\text{кип}} 93^{\circ}\text{C}$  при 0,5мм  
рт.ст., давление паров при  $20^{\circ}\text{C}$   $1,85 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., летучесть  
при  $20^{\circ}\text{C}$  - 23,  $30^{\circ}$  - 56,  $40^{\circ}$  - 129 мг/м<sup>3</sup>,  $d_4^{20}$  I,1904. Растворимость  
в воде 0,033 г/100 мл. Хорошо растворим в большинстве органиче-  
ских растворителей.

Тиоловый изомер



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

Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Тионовый изомер постепенно переходит в более токсичный тиоло-  
вый. 10% метилмеркаптофоса превращается в тиоловый изомер при 20°  
в течение 104 дней, при 30° - 26 и при 40° - 8 дней. Оба изомера лег-  
ко разрушаются щелочами. Выпускается в форме 30%-ного концентрата.  
Высокодейственный системный инсектицид и акарцид внутрираститель-  
ного действия. Высокотоксичное соединение (I-II гр. Г.К.), LD<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 хроматографиче-  
ской колонке.

**2.1.2. Метрологическая характеристика метода газожидкостной  
хроматографии**

Анализируемый об'ект	Размах изменения содержания	Среднее значение определен- ия, %	Относительное стандартное отклонение от сред- него, %	Доверительный интервал сред- него, % при $P \geq 0,95$
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 :Размах : Среднее :Относитель-: Доверительный  
объект : вари- : значение :ное стан- : интервал  
: : : определения : дартное : среднего, %  
: : : : : отклонение : при = 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

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

Предел обнаружения 0,05 мг/кг (мг/л).

## 2.2. Реактивы и растворы.

1. 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 Ра-Р;
8. Гипо медицинский, СТ ГОСТ 27-1868;
9. Силикагель КСК. Товарный силикагель измельчают, просеивают через сито 100 мел. Хранят без доступа влаги;
10. Бромфеноловый синий индикатор, чда, ТУМГ УМП 271-59;
- II. Серебро азотокислое, чда, ГОСТ 1277-75;

I2. 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% водноакетоновый 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 пластиинки используют 2%-ный раствор лимонной кислоты или 10%-й раствор уксусной кислоты.

2.3. Приборы и посуда.

- I. 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 пластиинки 9x12 см
- II. Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов (детектор постоянной скорости рекомбинации) марки "Цвет", "Газохром" и др.
- I2. 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 микрокаличеств 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 бельонного, 5 г окиси алюминия, сверху снова 3 г натрия сернокислого безводного.

#### 2.5. Проведение определения.

##### 2.5.1. Экстракция и очистка экстрактов.

В о д а. 500 мл пробы помещают в колпачковую воронку, добавляют 10 г хлористого натрия, хорошо перемешивают и экстрагируют диэтиловым эфиром 3х50 мл. Объединенный эфирный экстракт сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют при температуре бани не выше 30°C до 0,2-0,3 мл. Досуха упаривают на водяной бане. 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 30 мл смеси ацетон-0,05 Н водный раствор  $\text{CaO}_2$  (1:1). Чрез 15 минут экстрагируют 30 мл на анионите для вспенивания. Экстракцию повторяют трижды. Объединенные экстракты фильтруют, переносят в колпачковую воронку, добавляют 100 л.л. дистиллированной воды и экстрагируют до полного

каптофоо трихты по 50 мл гексана. Гексановые экстракти об"единят, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до об"ема 0,2-0,3 мл при температуре бани не выше 50<sup>0</sup>С. Досуха упаривают на воздухе. Остаток растворяют в 1 мл гексана и хроматографируют (ГЖХ, ТСХ).

Виноград и зеленая масса хмеля.

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. Экстракти фильтруют через бумажный фильтр, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до 0,3-0,5 мл при температуре бани не выше 30<sup>0</sup>С.

Очистка на хроматографической колонке.

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

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

### 2.5.2. Идентификация и количественное определение

метилмеркаптофоса.

#### 2.5.2.1. Метод газ-жидкостной хроматографии

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

Скорость движения ленты самописца 200 мм/час

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

Колонка стеклянная длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм заполнена набивкой, состоящей из 20% полиэтиленгликольсебацнита на силанизированном ДМСЭ 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:

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

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 аликовтной части экстракта, мкл,

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

$M$  - масштаб записи пиков.

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

ственни 2 и 4.

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

Значение К (мм/мкг) находят следующим образом:

$$K = I/3 \left( \frac{H_1}{Cv_1} + \frac{H_2}{Cv_2} + \frac{H_3}{Cv_3} \right)$$
, 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. С – концентрация стандартного раствора в мкг/мл.

#### 2.5.2.2. Метод тонкослойной хроматографии.

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

Параллельно наливают серию стандартных растворов с содержанием 3,5,10 мкг действующего вещества метилмеркаптофосса.

Хроматографируют в системе гексан–ацетон (2:1), просушивают и обрабатывают пропиляющим реагентом; затем пластиночку прогревают при температуре 60–70°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 метилмеркаптофосса в анализируемой пробе в мг/кг (мкг/л) вычисляют по формуле<sup>X</sup>:

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

$A$  – содержание пострицида в анализируемой пробе, мг/кг (мкг/л)

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

<sup>X</sup> Рассчет ведут на абсолютно сухую почву по сумме площадей двух пятен.

$B$  - наивеска пробы в г (мл);

$S_1$  - площадь пятна стандартного раствора,  $\text{мм}^2$ ;

$S_2$  - площадь пятна пробы,  $\text{мм}^2$ .

#### 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.

(ВНИИГИТТОКС), Кирильчук П.П. (Хмельницкая областная санитарно-эпидемиологическая станция), Кофанов В.И. (Киевский институт усовершенствования врачей).

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДА, -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 ГХХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблоках методом ТСХ.	23
 ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ	
1. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГХХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению болстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГХХ.	36
3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита - аминометилбензойной кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных количеств дуробана 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 метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ.	67
7.	Временные методические указания по определению обунака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водоемов.	76
8.	Временные методические указания по определению протиофоса в растительном материале, почве и воде методами ГЖХ и ТСХ.	82
9.	Временные методические указания по определению селекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЖХ.	91
10.	Временные методические указания по определению хлорофоса энзимно-хроматографическим методом в листьях белладонны и траве мяты перечной.	98
11.	Методические указания по определению в зерне и продуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззараживания зерна и зернохранилищ, хроматографическими методами.	105

#### АЗОТСОДЕРЖАНИЕ ПЕСТИЦИДОВ

1.	Методические указания по определению остаточных количеств 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 ровраля 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 ГХХ.                                                | 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 ГХХ и ТСХ в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы. | 195 |
| 2. Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и цитрусовых методом газовой хроматографии.            | 206 |
| 3. Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГХХ.                                                   | 211 |
| 4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде.                                            | 217 |

5. Временные методические указания по определению омайта методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях.	224
6. Методические указания по определению хлората маргания 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 ивенильного горючона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ.	247
Дополнения	258

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