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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XIII-я

Москва - 1983

gost.e-ecolog.ru

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

Москва-1983

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.

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 ИМПиТМ им. Марциновского 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 МЕТИЛМЕРКАПТОФОСА В ВОДЕ, ПОЧВЕ, ВИНОГРАДЕ И ЗЕЛЕНОЙ МАССЕ ХМЕЛЯ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ И ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

I. Краткая характеристика препарата.

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

Тионовый изомер $(CH_3O)_2P(=S)OCH_2CH_2SC_2H_5$

- жидкость с характерным неприятным запахом. $T_{кип}$ 93°С при 0,5мм рт.ст., давление паров при 20°С $1{,}85\cdot10^{-5}$мм рт.ст., летучесть при 20°С - 23, 30° -56, 40° - 129 мг/м^3, d_4^{20} 1,1904. Растворимость в воде 0,033 г/100 мл. Хорошо растворим в большинстве органических растворителей.

Тиоловый изомер $(CH_3O)_2P(=O)SCH_2CH_2SC_2H_5$

- жидкость с т. кип. 102°С при 0,4 мм рт.ст., давление паров при 20°С $3{,}6\cdot10^{-4}$мм рт.ст., летучесть при 20° - 4,3, 30°- 12,4, 40° - 34 мг/м^3, 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.), $ЛД_{50}$ 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 об"ект	Размах варьирования %	Среднее значение определения %	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 об"ект	Размах варьирования	Среднее значение определения, %	Относительное стандартное отклонение	Доверительный интервал среднего, % при = 0,95
Вода	80–92	86,4	5,8	± 7,3
Почва	68–78	72	I6	± 20
Виноград	70–80	75	20	± 22,5
Зеленая масса хмеля	70–78	74	20	± 25

Диапазон определяемых концентраций – 0,05–0,I 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 4I66-76;

5. Натрий хлористый, ч., ГОСТ 4233-77;

6. Кальций сернокислый, ч.д.а., ГОСТ 32I0-77;

7. Кальций хлористый, х.ч., ГОСТ 4I6I-77, 0,05 Н р-р;

8. Гипс медицинский, СТ ГОХП 27-I868;

9. Силикагель КСК. Товарный силикагель измельчают, просеивают через сито I00 мел.Хранят без доступа влаги;

I0. Бромфеноловый синий индикатор,чда,ТУМГ УХП 27I-59;

II. Серебро азотнокислое, чда, ГОСТ I277-75;

I2. Окись алюминия для хроматографии II ст.акт.,ТУ 6-09-39I6-75.

Проявляющие реагенты:

Смесь растворов бромфенолового синего (БФС) и азотнокислого серебра.

Готовят два раствора: А- 0,5% водноацетоновый раствор $AgNO_3$ (I ч. воды и 3 ч. ацетона), Б- 0,05 г. БФС растворяют в I0 мл ацетона. Раствор Б разбавляют раствором А до об"ема I00 мл. Хранят в темном прохладном месте. Для осветления фона пластинки используют 2%-ный раствор лимонной кислоты или I0%-ый 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 I0344-72
3. Колбы круглодонные для отгонки растворителей ГОСТ I0394-72
4. Колбы мерные на I00 мл,ГОСТ I770-74
5. Воронки делительные емкостью I00-300 мл, ГОСТ I0054-75
6. Цилиндры мерные на 50-I00 мл, ГОСТ I770-74
7. Пипетки на 0,I мл и I мл , ГОСТ 20292-74
8. Камера хроматографическая, ГОСТ I0565-75
9. Пульверизаторы стеклянные, ГОСТ I039I-74
I0. Стеклянные пластинки 9хI2 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.I. 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 2I.08.I979 г. за № 205I-79.

2.4.2. Приготовление пластинок.

I4 г силикагеля тщательно смешивают с I-I,5 г сернокислого кальция или I - I,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.I. Экстракция и очистка экстрактов.

В о д а. 500 мл пробы помещают в делительную воронку, добавляют I0 г хлористого натрия, хорошо перемешивают и экстрагируют диэтиловым эфиром 3х50 мл. Об"единенный эфирный экстракт сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют при температуре бани не выше 30°С до 0,2-0,3 мл. Досуха упаривают на воздухе. Остаток в колбе растворяют в I мл гексана и хроматографируют (ГЖХ,ТСХ).

П о ч в а. 25 г пробы помещают в коническую колбу и заливают 50 мл смеси ацетон-0,05 Н водный раствор $CaCl_2$ (I:I). Время экстракции 30 мин на аппарате для встряхивания. Экстракцию повторяют трижды. Об"единенные экстракты фильтруют, переносят в делительную воронку, добавляют I00 мл дистиллированной воды и экстрагируют петролей-

каптофоо трижды по 50 мл гексана. Гексановые экстракты об"единяют, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до об"ема 0,2-0,3 мл при температуре бани не выше 50°С. Досуха упаривают на воздухе. Остаток растворяют в I 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 I 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°С.

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 I-2 мл эфира), дают раствору впитаться и элюируют метилмеркаптофос 50 мл диэтилового эфира.

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

2.5.2. Идентификация и количественное определение метилмеркаптофоса.

2.5.2.I. Метод газожидкостной хроматографии

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

Скорость движения ленты самописца 200 мм/час

Рабочие шкалы измерителя малых токов 50.10^{-12}, 100.10^{-12}, 200.10^{-12}а.

Колонка стеклянная длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм заполнена набивкой, состоящей из 20% полиэтиленгликольсебацината на силанизированном ДМКС хроматоне N - AW (0,160-0,200 мм)

Скорость газа-носителя азота - 20 мл/мин, водорода - 150 мл/мин воздуха - 24 л/час

Температура колонки - 190°С

Температура испарителя - 205°С

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 50.10^{-12}А за основную, для нее M=1. Для шкалы 100.10^{-12} и 200.10^{-12}А значение M составляет соответ-

ственно 2 и 4.

К – калибровочный коэффициент, его значение определяют для шкалы 50.10^{-12}А.

Значение К (мм/мкг) находят следующим образом:

$K = 1/3 \left(\frac{H_1}{C v_1} + \frac{H_2}{C v_2} + \frac{H_3}{C v_3} \right)$, 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, С – концентрация стандартного раствора в мкг/мл.

2.5.2.2. Метод тонкослойной хроматографии.

Пробу, сконцентрированную до ~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°С 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 мг/кг (мг/л) вычисляют по формуле[x]:

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

X – содержание пестицида в анализируемой пробе, мг/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.

B - навеска пробы в г (мл);

S_I - площадь пятна стандартного раствора, $мм^2$;

S_2 - площадь пятна пробы, $мм^2$.

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. (ВНИИГИНТОКС), Кирильчук П.П. (Житомирская областная санитарно-эпидемиологическая станция), Коданов В.И. (Киевский институт усовершенствования врачей).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

I. Временные методические указания 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 ГЖХ. I2

3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и блоках методом ТСХ. 23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЖХ и ТСХ. 29

2. Временные методические указания по определению бомстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 36

3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита- аминометилфосфоновой 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. 6I

6. Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ. 67

7. Временные методические указания по определению офунака 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

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

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 ГЖХ. 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

I. Временные методические указания по определению гранилбутирата методом ГЖХ 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 ГЖХ. 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 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

М- 71958 от 20.I.83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ

gost.e-ecolog.ru