

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 XI

Москва - 1981

Государственная комиссия по химическим средствам борьбы  
вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР

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

Часть XI-я

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 - 1981

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.

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.Е.И.Марциновского и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"УТВЕРЖДАЮ"

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО ГОСУДАР-  
СТВЕННОГО САНИТАРНОГО ВРАЧА СССР

А.И. ЗАИЧЕНКО

19 октября 1979г.

№ 3093-79

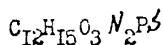
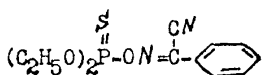
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ  
ВАЛЕКСОНА В РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ, ПОЧВЕ И ВОДЕ ТОНКОСЛОЙ-  
НОЙ И ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

I. Краткая характеристика препарата

I. 1. Валексон

I. 2. 0,0-диэтилтиофосфорил-0-( $\alpha$ -цианобензальдоксим)

I. 3.



Мол. масса 298,3

I. 4. Фоксим, байтион, волатон, Вау-77488, ЕN T-27448

I. 5. В чистом виде жидкость светло-желтого цвета с Т. кип. 102°C при 0,01 мм рт. ст., Т. пл. 3-4°C. Хорошо растворяется в большинстве органических растворителей; растворимость в воде при 20°C - 7 мг/л.

Разрушается в сильных кислотах и щелочных средах.

Препарат малотоксичен для теплокровных. При оральном введе-

нии для крыс ДД<sub>50</sub> 1900 - 2060 мг/кг.

Выпускается в форме 50%-ного концентрата эмульсии, 40%-ного смачивающегося порошка для борьбы с сосущими и грызущими насекомыми на капусте, картофеле, томатах, яблонях и др. культурах, а также в виде 5%-ных гранул для борьбы с почвенными вредителями.

ПДК валексона в продуктах питания, воде и почве не установлена.

## 2. Методика определения валексона

### 2.1. Основные положения

#### 2.1.1. Принцип метода

Метод основан на извлечении валексона из анализируемых проб органическим растворителем или для почвы смесью ацетона с 0,05 н водным раствором хлористого кальция (смесь в соотношении 1:1), перераспределением между двумя несмешивающимися растворителями с последующим определением тонкослойной или газожидкостной хроматографией с ПИД. При определении методом тонкослойной хроматографии пробу дополнительно чистят на колонке.

#### 2.1.2. Метрологическая характеристика метода

	ГЖХ	:	ТСХ
Минимально детектируемое количество	1 мкг	:	0,5 - 3 мкг
Нижний предел определения (чувствительность метода)	0,004 мг/кг	:	0,1 мг/кг
	0,001 мг/л	:	0,05 мг/л
R размах варьирования, %	70,5-87,5		83-87
	в почвах	92-97	90-95
с̄ среднее значение определения, %	в растениях	76,3	85,2
	в почвах	94	92
S стандартное отклонение, %	в растениях	7,9	3,3
	в почвах	3,5	3,5
Доверительный интервал среднего при p=0,95 и n=5, %, для растений для почв	76,3±9,1		94±4

### 2.1.3. Избирательность метода

Метафос, фталофос, фозалон, карбофос, диазинон, фосфамид, гардона, трихлорметафос-3 определению не мешают.

### 2.2. Реактивы и растворы

Ацетон, ч. ГОСТ 2603-63 -  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$

Гексан, х.ч., МРТУ 6-09-2937-66 -  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

Хлороформ, х.ч., ГОСТ 3160-51 -  $\text{CHCl}_3$

Бензол ч.д.а., ГОСТ 5965-68 -  $\text{C}_6\text{H}_6$

Ацетонитрил, ч., МРТУ 6-09-6448 -  $\text{CH}_3\text{CN}$

Диметилформаид, ч., МРТУ 6-09-2068-65 -  $\text{HCO}(\text{CH}_3)_2$

Хлористый натрий, х.ч. ГОСТ 4233-66 -  $\text{NaCl}$

Хлористый кальций, х.ч., ГОСТ 4161-67 -  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Сульфат натрия, безводный, ч.д.а. ГОСТ 4166-66 -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Уголь активированный марки КАД-молотый или СУ-А

Силикагель КСК с флуоресцирующей добавкой или пластинки "Силуфол-ИУ-254"

Окись алюминия, для хроматографии МРТУ 6-09-5296-68-4 -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Проявляющие реактивы:

- 0,5%-ный раствор 2,6-дибром-N-хлорхинонимина в гексане
- 1%-ный раствор 4-(p-нитробензил)пиридина в ацетоне; 10%-ный раствор тетраэтиленпентамина в ацетоне
- Смесь бромфенолового синего и азотнокислого серебра в ацетоне:
  - 0,5%-ный водно-ацетоновый раствор азотнокислого серебра (1 ч. воды : 3 ч. ацетона)
  - 0,03 г. бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона, а затем разбавляют раствором А до 100 мл
  - 5%-ный раствор уксусной кислоты

Азот особой чистоты

Водород

Стандартные растворы валексона в ацетоне с содержанием 5 мкг/мл (для ТСХ) и в гексане с содержанием 0,5; 1,2; 5; 7; 10 мкг/мл (для ГЭХ).

5% Э-30 и 3% ХЕ-60 на хроматографе  $N(80-100$  меш), силианизированный

2% полиэтиленгликольсукцинат на хроматоне  $N-AW-DMC(0,16-0,20$  мм)

### 2.3. Приборы и посуда

Хроматограф Цвет-106 или аналогичный прибор с ТИД

Аппарат для встряхивания

Ротационный вакуумный испаритель или другой прибор для отгонки растворителей под вакуумом

Хроматоскоп (хемоскоп) с излучением 250-280 нм

Колбы конические со шлифами на 500 мл

Колбы круглодонные на 500 мл

Делительные воронки на 2 л, 1 л и 0,5 л

Колбы мерные на 200 мл и 100 мл

Колонки для адсорбционной хроматографии длиной 30 см, внутреннего диаметром 15 мм

Хроматографическая камера

Камера для опрыскивания хроматограмм

Пульверизаторы

Пипетки на 0,1 мл, 1 мл, 5 мл, 10 мл

Почвенное сито

Микрошприц на 10 мкл

### 2.4. Отбор и подготовка проб

Растительную пробу (овощи, фрукты, зеленую массу растений) измельчают ножом на кусочки 0,5x0,5x0,5 см и отбирают среднюю пробу 25 г.

Почву в естественно-влажном состоянии или воздушно-сухую просеивают через почвенное сито и для анализа отбирают среднюю пробу 10 г.

Проба воды - 100 мл.

## 2.5 Проведение определения

Анализируемые навески помещают в конические колбы емкостью 250 мл, пробы воды - в делительные воронки, куда добавляют по 10 г хлористого натрия.

Из растений валексон экстрагируют 100 мл смеси ацетона с водой (1:1), из почв - 50 мл смеси ацетона с 0,05 н водным раствором хлористого кальция (1:1). Из воды экстракцию валексона проводят кло-роформом порциями по 120, 100 и 75 мл, экстракты объединяют.

Экстракцию инсектицида из образцов производят с помощью механического встряхивания в течение 30 мин. Растительные экстракты охлаждают в холодильнике или в смеси соли со льдом. Пробы отфильтровывают от растительных и почвенных остатков в делительные воронки через бумажный фильтр. Экстракцию повторяют еще два раза тем же количеством растворителя. Объединенный экстракт подвергается очистке. Для этого в делительную воронку приливают гексан четыре раза по 20 мл. После встряхивания 3-5 мин и расслоения жидкостей собирают гексановую фракцию в круглодонную колбу, высушивают путем фильтрования через безводный сернокислый натрий. Объединенный гексановый экстракт концентрируют под вакуумом при температуре не выше 40° до объема 0,5 - 1,0 мл.

При определении методом ТСХ или в случае, если методом ГЖХ получаются "грязные" хроматограммы, проводят дополнительную очистку. Это относится в основном к образцам из растительных объектов. Для этого в пробы добавляют 5 мл ацетонитрила (ацетонитрил можно заменить диметилформамидом, однако с перьям растворителем очистка проходит значительно лучше) и доводят общий объем до 30 мл водой. Пробу встряхивают 1 - 2 мин, далее производят переэкстракцию валексона в гексан. С этой целью пробу переносят в делительную воронку, прили-



вают 20 мл гексана, встряхивают 1 - 2 мин и после разделения слоев гексановый сливают в круглодонную колбу для отгонки, фильтруя через безводный сернистый натрий, а водно-ацетонитрильный еще два раза промывают гексаном. Объединенные гексановые экстракты концентрируют под вакуумом при 40° до 5 мл и проводят количественное определение.

В случае если проба нуждается еще в очистке, то следует применить колоночную хроматографию, а именно, пробу вносят в колонку (30 см x 1,5 см), заполненную слоем сернистого натрия (2 - 3 см), окиси алюминия для хроматографии (3 см), активированного угля КАД-молотый или ОУ-А (3см) и безводного сернистого натрия (1 см). Предварительно через колонку пропускают 30-40 мл хлороформа для уменьшения сорбционной емкости. Из колонки валексон элюируют 100 мл хлороформа при отсасывании с помощью водоструйного насоса. Хлороформ удаляют под вакуумом, остаток растворяют в гексане и определяют количество валексона хроматографическими методами.

Пробы воды, проэкстрагированные хлороформом, если необходимо, то чистят подобным способом.

(1,3)

#### Условия определения тонкослойной хроматографией

Проба с помощью капилляра или микропипетки наносится на хроматографическую пластинку. Параллельно на пластинку наносят серию стандартных растворов с содержанием 1, 2 и 5 мкг валексона. Хроматограмму развивают в системе гексан-ацетон (4:1), подсушивают на воздухе и обрабатывают одним из трех проявляющих реагентов.

1. Хроматограмму опрыскивают 0,5%-ным раствором 2,6-дибром-N-хлорхинонимина в гексане, а затем нагревают в течение 5-7 мин в термостате при 110°С. Валексон проявляется в виде оранжевых пятен на белом фоне. Нижний предел обнаружения 0,5 мкг.

2. Хроматограмму опрыскивают 1%-ным раствором 4-(p-нитробензил)-пиридина, нагревают в сушильном шкафу 3-5 мин при 110°С, затем снова

опрыскивают 10%-ным раствором тетраэтиленпентамина в ацетоне. Валексон проявляется в виде сине-фиолетовых пятен на светлом фоне. Нижний предел обнаружения 0,5 мкг.

3. Хроматограмму опрыскивают бромфеноловым реагентом с последующим снятием фона в результате обработки пластинки 5%-ным раствором уксусной кислоты. Валексон проявляется в виде сине-фиолетовых пятен на светло-желтом фоне. Нижний предел обнаружения 3 мкг.

Пластинки со слоем силикагеля, в который внесен флуоресцирующий краситель или пластинки "Силуфол-UV254" можно, не проявляя их, просматривать в хроматоскопе. Инсектицид определяют по тушению флуоресценции. Нижний предел обнаружения 1 мкг.

$R_f$  валексона в системе гексан-ацетон (4:1) на пластинках "Силуфол" составляет  $0,5 \pm 0,02$ .

Содержание валексона в исследуемой пробе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{C_{\text{пр}}}{A} \quad \text{мкг/кг (мг/л), где}$$

$C_{\text{пр}}$  - количество препарата, найденное по хроматограмме при сравнении со стандартами, мкг;

$A$  - навеска исследуемой пробы в мг или объем воды в мл.  
(1,2)

#### Условия определения газожидкостной хроматографией

Хроматограф Цвет 106 или другой модели с ТИД.

Скорость протяжки ленты самописца 1 см/мин.

Рабочая шкала электрометра 20x10<sup>-10</sup> А.

Стеклоянная колонка длиной 100 см и внутренним диаметром 3 мм, заполненная хроматоном N-AW-ДМС (0,1Е-0,20 м) с 5% SE-30. Температура колонки и испарителя 130°C. Скорость азота 25 мл/мин, водорода 15 мл/мин, воздуха 150 мл/мин. Время удерживания валексона 3 мин 22 сек. Прочие ПУИ выходят позже.

В хроматограф вводят 2 мкл рабочего раствора. Минимумность де-

тектирования сохраняется в пределах 1-20 нг.

2.6 Количественное определение проводят методом соотношения со стандартом по высоте пиков. Содержание валексона в анализируемой пробе вычисляют по формуле:

$$C = \frac{H_{\text{пр}} \cdot C_{\text{ст}} \cdot U}{H_{\text{ст}} \cdot U_{\text{а}} \cdot A} \quad \text{мг/кг (мг/л), где}$$

$H_{\text{пр}}$  - высота пика анализируемой пробы, мм

$H_{\text{ст}}$  - высота пика стандарта, мм

$C_{\text{ст}}$  - содержание валексона в стандарте, нг

$U_{\text{а}}$  - объем аликвоты, вводимой в хроматограф, мкл (2 мкл)

$U$  - общий объем рабочего раствора, мл (2 мл)

$A$  - навеска анализируемой пробы ( в пересчете на сухое вещество), г или объем воды, мл.

Если при введении в хроматограф получаются слишком большие пики или происходит "зашкаливание", готовят более разбавленные растворы, добавляя к конечному раствору пипеткой известное количество гексана.

(2)

#### Альтернативная колонка

Колонка стеклянная длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм, заполнена хроматоном  $N-AW-DiC_5'$  (0,16-0,20 мм) с 2% полидиэтиленгликольсукцинатом. Температура колонки 190°C, испарителя 200°C.

Время удерживания валексона 1 мин 37 сек. Прочие ФСП определению не мешают, т.к. выходят значительно позже, например, время удерживания метафоса 7 мин.

ЛВТСТН

Настоящая методика является разработкой авторских коллективов:

1. Петрова Т.М., Федорова И.С., Всесоюзный научно-исследовательский

институт защиты растений, г. Ленинград.

2. Лещинская Л.И., Новикова К.Ф., Косачева Е.И., Всесоюзный научно-исследовательский институт химических средств защиты растений, Москва.
3. Швец Д.А., Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений, пос. Рамонь, Воронежской обл.

#### Требования безопасности.

Общепринятые требования безопасности при работе с горючими растворителями и фосфорорганическими пестицидами. Осторожно обращаться с ацетонитридом, т.к. он ядовит.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

### Хлорсодержащие пестициды

1. Методические указания по определению неорона в меде методом газовой хроматографии . . . . . I
2. Методические указания по определению нитрохлора и префорана в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газожидкостной хроматографии . . . . . 8
3. Методические указания по определению ЭФ-2 в воде и почве газожидкостной хроматографией . . . . . 14
4. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях хроматографией в тонком слое . . . . . 22
5. Методические указания по определению полихлорированных бифенилов в присутствии хлорорганических пестицидов в птицепродуктах методом газовой хроматографии . . . . . 45

### Фосфорсодержащие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств вольфсона в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией . . . . . 52
2. Методические указания по определению остаточных количеств гетерофоса в овощных культурах, почве и воздухе методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии . . . . . 61
3. Методические указания по определению остаточных количеств дуробана в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией . . . . . 67
4. Методические указания по определению остаточных количеств изофоса-3 в рисе, почве и воде газожидкостной и тонкослойной хроматографией . . . . . 75
5. Методические указания по определению метилнитрофоса и динитрооксона в зерне и продуктах переработки зерна хромато-элизином и газохроматографическим методом . . . . . 84

	Стр.
6. Методические указания по определению остаточных количеств рицида "П" в рисе и воде газожидкостной хроматографией . . . . .	93
7. Методические указания по определению метилнитрофоса, фенилнитрооксона и п-нитрокрезола в зерне и продуктах переработки зерна методом хроматографии в тонком слое . . . . .	103
8. Энзимно-хроматографический метод определения фосфорорганических пестицидов в растительных продуктах и биосубстратах . . . . .	109

Азотсодержащие пестициды

I. Производные мочевины, гуанидина, дитиокарбаминовой кислоты, анилиды карбоновых кислот, нитропроизводные, дитиокарбаты

1. Методические указания по определению дуала в растительном материале, почве и воде хроматографией в тонком слое . . . . .	118
2. Методические указания по определению остаточных количеств гербицида малорана в почвах с различным содержанием гумуса методом ТСХ . . . . .	124
3. Методические указания по определению остаточных количеств НЕ-166 в огурцах хроматографией в тонком слое и фотометрическим методом . . . . .	129
4. Методические указания по определению остаточных количеств тендкса в воде и почве . . . . .	136
5. Методические указания по определению ФДН (N,N'-диметил-N-(3-хлорфенил)-гуанидина) в огурцах и воде методом тонкослойной хроматографии . . . . .	139
6. Методические указания по определению дитена М-45 в продуктах питания растительного происхождения и воде . . . . .	149

II. Гетероциклические соединения

7. Методические указания по определению базаграна в воде, почве, зерне и растительном материале . . . . .	152
---	-----

8. Методические указания по определению фунгицида байлетона методом ТСХ в почве, корнях, зеленых листьях, плодах томатов и огурцов . . . . .	159
9. Методические указания по газожидкостно-хроматографическому определению бентазона в почве и растениях . . . . .	166
10. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника и масле из семян подсолнечника спектрофотометрическим методом . . . . .	174
11. Методические указания по определению метазина в воде, почве, овощах и биологическом материале методом хроматографии в тонком слое сорбента . . . . .	181
12. Методические указания по определению остаточных количеств симм-триазиновых гербицидов (симезина, атразина, пропазина, прометрина, семерона, мезорантала, метазина, метопротрина) в почве газожидкостной хроматографией . . . . .	188
13. Методические указания по определению котофора в семенах хлопчатника методом хроматографии в тонком слое . . . . .	198
14. Методические указания по определению ронстарга (оксидизона) в рисе методами газовой и тонкослойной хроматографии . . . . .	205
15. Методические указания по определению тагигагена в воде методом тонкослойной хроматографии . . . . .	209
16. Методические указания по определению тербацила в эфирных маслах и эфиромасличном сырье методом газо-жидкостной хроматографии . . . . .	214
17. Методические указания по определению трифторина в воде . . . . .	220
18. Методические указания по определению остаточных количеств текто(тиабендазола) в картофеле и свекле тонкослойной хроматографией . . . . .	227
19. Методические указания по определению остаточных количеств феназона в почве, воде, свекле и растительных объектах газожидкостной хроматографией . . . . .	234

### Прочие пестициды

1. Методические указания по определению остаточных количеств хлората магния полярографическим методом ... 243
2. Методические указания по определению нортрона в воде, черноземной почве и сахарной свекле ..... 248
3. Методические указания по определению содержания общей ртути в мясе, яйцах, рыбе, молочных продуктах, почве ..... 255

### Бактериальные пестициды

1. Методические указания по определению микробиологических инсектицидов не прямым иммунофлюоресцентным методом ..... 268
2. Методические указания по определению витамина А в воздухе методом тонкослойной хроматографии ..... 276
3. Методические указания по определению полиэдров вируса ядерного полиэдроза капустной совки на растительных объектах иммунофлюоресцентным методом ..... 280

### Дополнения

1. Хроматографическое определение микроколичеств гропанида, линурона, монолинурона и их метаболитов в воде, почве и растительном материале ..... 289
2. Методические указания по определению актеллика растительной продукции, почве и воде ..... 296