Министерство сельского хозяйства
Российской Федерации

Государственная комиссия
по химическим средствам борьбы
с вредителями, болезнями растений и сорняками

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

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

Сборник № 22
Часть 2-ая

МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1994 г.

gost.e-ecolog.ru

Государственная комиссия по химическим средствам борьбы с вредителями,болезнями растений и сорняками

Редакционная коллегия:

Новикова К.Ф.-начальник сектора ННХСЗР; Калинин В.А.-к.с.н.,профессор,зав.кафедры ТСХА; Гиренко Д.Б.-к.х.н.,зав.аналитической лаборатории УКР ВНИИГИНТОКС; Борисов Г.С.-зав. КТЛ РРСТАЗР; Устинова Т.Н.-ведущий специалист КТЛ РРСТАЗР.

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава РФ, а также ветеринарных, агрохимических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза РФ и лабораторий других ведомств, занимающихся определением остаточных количеств пестицидов, регуляторов роста растений и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных Группой экспертов при Госхимкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками.

Ответственный за выпуск - Орехов Д.А., заместитель председателя Госхимкомиссии -
тел. 207-63-90

Сборник подготовлен к изданию Российской республиканской станцией защиты растений "Главхимзащиты" МСХ РФ
г.Раменское Московской обл., ул.Нефтегазосъемки 11/41 тел.(246) 3-09-52

ОГЛАВЛЕНИЕ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПЕСТИЦИДОВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

1. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций стр. бифентрина (тальстара) в воздухе рабочей зоны.

№ 6220-91, 29.07.1991.....4.

2. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций бромпропилата (неорона) в воздухе.

№ 6182-91, 29.07.1991.....10.

3. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций гексафлюмурона (сонета) в воздухе рабочей зоны.

№ 6219-91, 29.07.1991.....15.

4. Методические указания по измерению концентраций глуфосината аммония (баста) в воздухе рабочей зоны.

№ 6190-91, 29.07.1991.....20.

5. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций дифентиурона (пегаса) в воздухе рабочей зоны.

№ 6254-91, 29.07.1991.....28.

6. Временные методические указания по измерению концентраций димето-морфа (акробата) в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.

№ 6192-91, 29.07.1991.....34.

7. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций дифеноконазола (скора) в воздухе рабочей зоны.

№ 6155-91, 29.07.1991.....41.

8. Методические указания по измерению концентраций дифлюбензурона (димилина) в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.

№ 6268-91, 27.07.1991.....45.

9. Временные методические указания по газохроматографическому измерению

концентраций имазапира (арсенала) в воздухе рабочей зоны.
№ 6239-91, 29.07.1991.....51.
10. Методические указания по измерению концентраций имидоклоприда в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
№ 6272-91, 29.07.1991.....56
11. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций квинклорака (фацета) в воздухе рабочей зоны.
№ 6187-91, 29.07.1991.....62.
12. Методические указания по фотометрическому определению кумафурила (фумарана) в воздухе рабочей зоны.
№ 6217-92, 29.07.1991.....67.
13. Методические указания по измерению концентраций пенконазола (топаза) в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами.
№ 6124-91, 29.07.1991.....71.
14. Временные методические указания по газохроматографическому измерению концентраций пиразосульфурон-этила (сириуса) в воздухе рабочей зоны.
№ 6221-91, 29.07.1991.....77.
15. Временные методические указания по хроматографическому измерению концентраций санмайта в воздухе рабочей зоны.
№ 6205-91, 29.07.1991.....81.
16. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций титуса в воздухе рабочей зоны.
№ 6185-91, 29.-7.1991.....87.
17. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций феноксикарба (инсегара) в воздухе рабочей зоны.
№ 6201-91, 29.07.1991.....91.
18. Методические указания по измерению концентраций феноксипроп-этила (фуроре-супер) в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами.
№ 6144-91, 29.07.1991.....97.

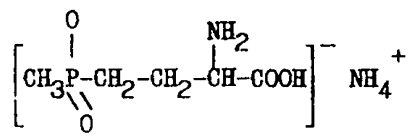
19. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций фуратиокарба (промета) в воздухе рабочей зоны.
№ 6203-91, 29.07.1991.....105.
20. Методические указания по измерению концентраций хлорфлуазурона (эйм) в воздухе рабочей зоны хроматографическими методами.
№ 6218-91, 29.07.1991.....112.
21. Методические указания по хроматографическому измерению концентраций ципроконазола (альто) в воздухе рабочей зоны.
№ 6180-91, 29.07.1991.....117.
22. Методические указания по газохроматографическому измерению концентраций этамона в воздухе рабочей зоны.
№ 6163-91, 29.07.1991.....123.
23. Методические указания по измерению концентраций этофумесата (нортрона) в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
№ 6278-91, 29.07.1991.....130.
24. Предметный указатель .....134.

УТВЕРЖДЕНО
МИНИСТЕРСТВОМ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР
"29" июля 1991 г.
№ 6190-91

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗМЕРЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИЙ ГЛУФОСИНАТА АММОНИЯ (БАСТА) В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

1.Краткая характеристика препарата

Глуфосинат аммоний (баста)-DL-гомоаланин-4-ил-(метил)-фосфонат аммония (по номенклатуре ИЮПАК)



$C_5H_{15}N_2O_4P$

М.м.198,2

Фирменное название ХОЕ 039866

Белое кристаллическое вещество,температура плавления 215^{0}С (разлагается).Растворим в воде,не растворим в органических растворителях.При применении может находиться в виде аэрозоля.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны 0,04 мг/м^3.

2.Характеристика метода

Определение основано на анализе препарата методом реакционной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на неподвижной фазе OV-17 с термоионным (ТИД) или пламенно-фотометрическим фосфорным (ПФД) детектором,или на хро-

---

Разработчики:Письменная М.В.,ВНИИГИНТОКС,Киев.

матографировании в тонком слое (ТСХ) пластинок силуфол с обнаружением басты по реакции с нингидрином.

Отбор проб проводится с концентрированием (фильтр "синяя лента", поглотитель с водой).

Предел измерения в анализируемом объеме пробы методом ГЖХ- 0,5 нг, методом ТСХ- 0,1 мкг.

Предел измерения в воздухе (при отборе 125 л воздуха):ГЖХ- 0,02 мг/м^3,ТСХ- 0,08 мг/м^3.

Диапазон измеряемых концентраций 0,02 мг/м^3- 4 мг/м^3.

Определению как методом ГЖХ,так и ТСХ может мешать гербицид глифосат.Однако,совместное применение басты и глифосата в технологиях защиты исключено.

Другие фосфор- и азот содержащие соединения определению баста методом ГЖХ не мешают;определению методом ТСХ могут мешать соединения,содержащие аминогруппу.Граница суммарной погрешности измерения методом ГЖХ $\pm$15,7%,методом ТСХ $\pm$18,5%.

3.Реактивы,растворы,материалы

Общие для ТСХ и ГЖХ

Фильтры "синяя лента".

Дистиллированная вода.

Аммиак водный,25%,ч.,ГОСТ 3760-79.

Метиловый спирт,х.ч.,ГОСТ 6996-77.

Глуфосинат аммония,99%.

Основной стандартный раствор баста (ОСР) 100 мг баста растворяют в 100 мл 1%-ного водного раствора аммиака.Хранить в холодильнике не более 3-х месяцев.

К методу ТСХ

Этанол,96%.ТУ 6-09-17-10-77.

Медь сернокислая,чда.,ГОСТ 4165-78,прокаленная при 160^{0}С до светло-голубого цвета.

Пластинки "силуфол",Хемапол,Чехословакия или отечественные"Армсорб".

Рабочие стандартные растворы глуфосинатаммония:

"а"-100 мкг/мл готовят разведением ОСР 1%-ным водным раствором аммиака, хранят в холодильнике не более 2-х недель;раствор "б"-10 мкг/мл готовят разведением раствора "а" и раствор "в" 1 мкг/мл разведением раствора "б" этанолом в день проведения исследований.

Проявляющий реагент:2%-ный раствор нингидрина в ацетоне.Хранить в темной склянке.

К методу ГЖХ

Неподвижная фаза 3% ОУ-17 на Хроматоне N-AW-ДМСS.

Азот газообразный особой чистоты,ГОСТ 9293-74.

Водород в баллоне,ГОСТ 3022-88.

Толуол,чда.,ГОСТ 5789-78.

Этилацетат,хч.,ГОСТ 22300-81.

Уксусная кислота,ледяная,ГОСТ 18270-81.

Триметилортоацетат,хч.

Рабочие стандартные растворы глуфосината аммония:"а"- 40 мкг/мл, "б"- 20 мкг/мл,"в"- 10 мкг/мл готовят разведением ОСР 1%-ным водным раствором аммиака.Для получения хроматографируемых производных берут по 0,1 мл каждого стандарта,упаривают досуха при комнатной температуре и далее поступают как описано в разделе получения хроматографируемых производных в образце.Концентрация полученых производных глуфосинат аммония в 2 мл метанола:из "а"- 2 мкг/мл,"б"-1 мкг/мл,"в"-0,5 мкг/мл.

4.Приборы,аппаратура и посуда

Электроаспиратор для отбора проб воздуха,ТУ 64-1-862-82.

Фильтродержатели.

Поглотители Рыхтера.

Аппарат для встряхивания колб типа АВУ-60,ТУ 64-1-2451-78.

Весы аналитические ВЛА-200 м.

Колбы конические широкогорлые или стаканы емкостью 100 мл,ГОСТ 25336-82.

Колбы мерные,ГОСТ 1770-74,емкостью 50,100 мл.

Цилиндры мерные,ГОСТ 1770-74.

Пипетки мерные,ГОСТ 20292-74.

К методу ТСХ

Камера хроматографическая,ГОСТ 25336-82.

Пульверизатор стеклянный,ГОСТ 25336-82.

Камера для опрыскивания- колпак для насосов с кнопкой и рантом диаметром 160 мм,высотой 220 мм,ТУ 25-11-1022-75.

К методу ГЖХ

Газовый хроматограф серии "Цвет" или аналогичный с ТИД или ПФД-фосфорным.

Колбонагреватели для круглодонных колб (50 мл) или электроплитка с закрытой спиралью.

Ротационный вакуумный испаритель типа ИР-1М,ТУ 20-11-917-74 или аналогичный.

Баня водяная,ТУ 64-1-2850-76 или аналогичная.

Холодильники Либиха 200-400 мм,ГОСТ 25336-82.

Колбы грушевидные,ГОСТ 25336-82,емкостью 50,100 мл.

Пробирки мерные,ГОСТ 1770-74,емкостью 5,10 мл.

Микрошприцы на 10 мкл.

Колонка стеклянная длина 1 м,диаметр 3,5 см.

Секундомер.

5.Отбор проб воздуха

Воздух со скоростью 5 л/мин аспирируют через помещенный в фильтродержатель бумажный фильтр "синяя лента" или через поглотительный прибор Рыхтера,заполненный 10 мл дистиллированной воды в течение 25 мин.Длительность хранения пробы в холодильнике не более 2-х суток.

6.Подготовка к измерению

Бумажный фильтр из фильтродержателя переносят в коническую колбу и заливают 10 мл дистиллированной воды.Экстрагируют пестицид из фильтра в течение 30 мин на аппарате для встряхивания.Экстракт сливают в мерную пробирку,доводят объем точно до 10 мл.При отборе в поглотитель Рыхтера воду сливают в мерную пробирку и доводят объем точно до 10 мл.

7.Проведение измерения методом ТСХ

Из полученных 10 мл водного экстракта отбирают 1 мл,прибавляют к нему 1 мл этанола и 1,2 г (~ 1мл) прокаленной сернокислой меди,перемешивают,дают отстояться и аликвоту 0,1-0,2 мл наносят на хроматографическую пластинку микропипеткой (шприцом) или пипеточным дозатором.Справа и слева от пробы наносят 0,2 мл рабочего стандартного раствора "в",что соответствует 0,2 мкг и 0,1 мл рабочего стандартного раствора "б",что соответствует 1 мкг.Пластинку при нанесении проб и стандартов для более быстрого испарения растворителя можно подогреть на электрогрелке.Когда растворитель (в пятне) испарится,пластинку помещают в хроматографическую камеру,в которую налита смесь метанол-аммиак (7:3).Дают растворителю подняться на 10 см от старта и вынимают пластинку из камеры.Помещают ее под УФ-свет на 25 минут,располагая на расстоянии 20 см от источника света. После облучения опрыскивают пластинку проявляющим реагентом и помещают на 1 мин в сушильный шкаф при температуре 40^{0}С.Вынимают из шкафа и ос-

тавляют при комнатной температуре (исключить прямое попадание солнечного света). Через 5-7 минут глуфосинат аммоний проявляется в виде пятен сиренево-красного цвета, $R_f = 0,7 \pm 0,05$.

Количество препарата в пробе определяют сравнением интенсивности окраски и площади пятен пробы и стандартов. Прямопропорциональная зависимость между концентрацией и площадью пятна (при одинаковых нанесенных объемах) соблюдается в интервале 0,1-5 мкг. Если содержание препарата в пробе превышает верхнюю границу диапазона (5 мкг), для хроматографирования необходимо брать аликвоту (0,1; 0,2 мл) экстракта (из 10 мл).

Концентрацию препарата в воздухе X мг/м^3 рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{G \cdot V}{V_1 \cdot V_{20}}$$, где

G-количество препарата, найденное в хроматографируемом объеме пробы, мкг;

V_1-объем пробы, нанесенный на пластинку, мл;

V-общий объем пробы (экстракта), мл;

V_{20}-объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям, л.

Метод ГЖХ

Полученный экстракт (10 мл) переносят в круглодонную колбу емкостью 50 мл и упаривают под вакуумом на роторном испарителе при температуре бани не более 50^{0}С досуха. Прибавляют для удаления остаточной воды 3-5 мл этилацетата и испаряют еще раз досуха.

Получение хроматографируемых производных

К сухому остатку прибавляют 2 мл ледяной уксусной кислоты и встряхивают 15 мин. Затем прибавляют 8 мл триметилортоацетата, интенсивно встряхивают и нагревают с обратным холодильником в течение 4-х часов на кол-

бонагревателе (электроплитке или песчаной бане),периодически встряхивая колбу вместе с холодильником.По окончании прибор снимают с нагревателя, добавляют в колбу трижды по 15 мл толуола и испаряют его каждый раз под вакуумом при температуре бани не более 50^0С до 0,5-1 мл (до удаления запаха уксусной кислоты).К остатку прибавляют 5 мл метанола,перемешивают и упаривают растворитель до 1-1,5 мл,переносят в мерную пробирку,доводят точно до 10 мл и анализируют методом ГЖХ.Одновременно с пробами метоксилируют стандартные рабочие растворы для ГЖХ ("а","б","в").

Измерение методом ГЖХ проводится на хроматографе с ТИД или ПФД-фосфорным:

-колонка стеклянная,длина 1 м,диаметр 3,5 мм

-фаза 3% OV-17 на хроматоне N-AW-DMCS

-условия анализа -	ТИД	ПФД-фосфорный
газ-носитель азот	23 мл/мин	30 мл/мин
водород	14-17 мл/мин	70 мл/мин
воздух	400 мл/мин	100 мл/мин
Температура ввода	225^0С	225^0С
детектора	-	225^0С
колонки	220^0С	220^0С
Вводимый объем	2-3 мкл	2-3 мкл
Время удерживания	3,25 мин	1,5 мин

Концентрацию глуфосината аммония (баста) (X мг/$м^3$) в воздухе рассчитывают по формуле:

$$X=\frac{C_{ст}\cdot V_{ст}\cdot H_{пр}\cdot V}{H_{ст}\cdot V_1\cdot V_{20}}$$,где

$C_{ст}$-концентрация стандартного раствора производного баста,введенного в хроматограф,мкг/мл;

$V_{ст}$-объем стандартного раствора производного баста,введенного в хрома-

тограф,мкл;

$H_{пр}$-высота пика хроматографируемого объема пробы,мм;

V-общий объем пробы,мл;

$H_{ст}$-высота пика хроматографируемого объема стандарта,мм;

V_1-хроматографируемый объем пробы,мкл;

V_{20}-обьем воздуха,отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям,л.

8.Требования безопасности

Выполняются в соответствии с "Правилами устройства,техники безопасности,производственной санитарии,противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лабораториях,(отделениях,отделах) санэпидучреждений системы МЗ СССР" № 2255-81 от 20.01.81.

Предметный указатель

Альто см.ципроконазол.

Арсенал см.имазапир.

Баста см.глуфосинат аммоний.

Беномил 89.

Бенсульфурон-метил 5.

Бифенат см.бифентрин.

Бифентрин 9,4(2).

БМК 90.

Бромистый п-трифенилфосфоний метилбензальдегид см.азоксофор.

Бромпропилат 10(2).

Галакон см.флюзифоп-бутил.

Гексафлюмурон 16,15(2).

Глуфосинат аммоний 24,33,20(2).

Диафентиурон 46,28(2).

Диметоморф 53,34(2).

Диммилин см.дифлюбензурон.

Дифеноконазол 59,41(2).

Дифлюбензурон 45(2).

Имазапир 65,51(2).

Имидозалинон см.имазапир.

Имидоклоприд 72,56(2).

Инсегар см.феноксикарб.

Карбарил 78.

Карбофуран 89.

Квинклорак 83,62(2).

Комби препарат 89.

Консалт см.гексафлумурон.

Кумафурил 100,67(2).

Куратер см.карбофуран.

Лондакс см.бензсульфурон-метил.

4-Метилентрифенил фосфоний бромид-4-нитродифенилазометин см.азоксофор.

Неорон см.бромпропилат.

Нортрон см.этофумесат.

Онизид см.флюзифоп бутил.

Пегас см.диафентиурон.

Пенконазол 71(2).

Пиразосульфурон-этил 104,77(2).

Потейтин 109.

Промет см.фуратиокарб.

Пума-супер см.феноксипроп-этил.

Санмайт 116,81(2).

Сириус см.пиразосульфурон-этил.

Скор см.дифеноконазол.

Сонет см.гексафлюмурон.

Суми-альфа см.эсфенвалерат.

Тальстар см.бифентрин.

Тирам 89.

Титус 123,128,87(2).

ТМТД см.тирам 89.

Топаз см.пенконазол.

Трамат см.этофумесат.

Узген см.беномил.

Фацет см.квинклорак.

Феноксикарб 152,91(2).

Феноксапроп-этил 159,170,97(2).

Флюзифоп 175.

Флюзифоп-бутил 175.

Фосфит алюминия 202,211.

Фузилат см.флюзифоп-бутил.

Фумаран см.кумафурил.

Фунгицид 1991 см.беномил.

Фундазол см.беномил.

Фуратиокарб 188,105(2).

Фурадан-300 см.препарат "Комби".

Фуроре см.феноксапроп-этил.

Фуроре-супер см.феноксапроп-этил.

Хлорфлуазурон 112(2).

Ципроконазол 195,117(2).

ЦГА 112913 см.хлорфлюазурон.

ЦМЕ-51 см.диметоморф.

Чаппер см.имазапир.

Эйм см.хлорфлюазурон.

Этамон 123(2).

Этофумесат 130(2)

Эфаль 202,211.

CGA 71818 см.пенконазол.

CGA 106630 см.диафентиурон.

CGA 112913 см.хлорфлюазурон.

DOWCO 473 см.гексафлюмурон.

FMC 54800 см.бифентрин.

NC-11 см.пиразосульфурон.

OMS 3031 см.гексафлюмурон.

XKD 473 см.гексафлюмурон.

XOE 039866 см.глюфосинат аммония.

XOE 046360 см.феноксапроп-этил.

gost.e-ecolog.ru