Минсельхозпрод
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 № 23

МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1995 г.

gost.e-ecolog.ru

Минсельхозпрод
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 № 23

МОСКВА
ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ,
ПРОПАГАНДЫ И РЕКЛАМЫ
1995 г.

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

Редакционная коллегия:
Калинин В.А.- к.с.н., профессор, зав.кафедры ТСХА; Пушкина Г.П.- к.б.н., Российский институт лекарственных культур; Борисов Г.С.-зав. КТЛ РРСТАЗР;

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава РФ, а также ветеринарных, агрохимических , контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхозпрода 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: стр.

1. Методические указания по определению диметенамида в воде, зеленой массе, почве и зерне методом газожидкостной хроматографии.
N 6232-91 29 июля 1991 г..... 5
2. Методические указания по определению диметенамида в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.
N 6231-91 29 июля 1991 г..... 9
3. Методические указания по определению оксадиксила в картофеле, огурцах, томатах, сахарной свекле, винограде, почве и воде методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.
N 6270-91 29 июля 1991 г..... 13
4. Методические указания по определению примисульфурона в воде, почве, растительном материале методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии.
N 6210-91 29 июля 1991 г..... 21
5. Методические указания по определению примисульфурона в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.
N 6211-91 29 июля 1991 г..... 26
6. Методические указания по определению пропаквизафопа в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.
N 6250-91 29 июля 1991 г..... 30
7. Методические указания по определению пропаквизафопа в растительном материале, волокне и семенах хлопчатника, воде и почве методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.
N 6251-91 29 июля 1991 г..... 35
8. Методические указания по определению пропиконазола в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.
N 6246-91 29 июля 1991 г..... 42
9. Методические указания по определению триасульфурона в растительном материале, соломе, воде и почве методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.
N 6177-91 29 июля 1991 г..... 47
10. Методические указания по определению триасульфурона в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и тонкослоиной хроматографии.
N 6158-91 29 июля 1991 г..... 53
11. Методические указания по определению хлодинафоп - пропаргила в растительном материале, зерне, почве и воде методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.
N 6253-91 29 июля 1991 г..... 58

12. Методические указания по определению хлодинафоп - пропаргила в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.
N 6252-91 29 июля 1991 г..... 64
13. Методические указания по определению хлортолурона в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.
N 6184-91 29 июля 1991 г..... 69
14. Методические указания по определению хлорфлуазурона в растительных объектах, воде и почве методом жидкостной хроматографии.
N 6150-91 29 июля 1991 г..... 73
15. Методические указания по определению фенаримола в воздухе рабочей зоны методом тонкослойной хроматографии.
N 6275-91 29 июля 1991 г..... 78
16. Методические указания по определению фенпиклонила и имазалила при совместном присутствии в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.
N 6157-91 29 июля 1991 г..... 81
17. Методические указания по определению фенпиклонила в зерне, почве и воде методом газожидкостной хроматографии.
N 6175-91 29 июля 1991 г..... 85
18. Методические указания по определению флувалината в меде и воске методом газожидкостной хроматографии.
N 6223-91 29 июля 1991 г..... 89
19. Методические указания по определению флюгликофена в воде, почве, растительном материале методом газожидкостной хроматографии.
N 6247-91 29 июля 1991 г..... 95
20. Методические указания по определению флюгликофена в воздухе рабочей зоны методом газожидкостной хроматографии.
N 6213-91 29 июля 1991 г..... 100
21.Предметный указатель. 104

"Утверждено" Министерством здравоохранения СССР
"29" июля 1991 г.
N 6223-91

Методические указания по определению флувалината в меде и воске методом газожидкостной хроматографии.

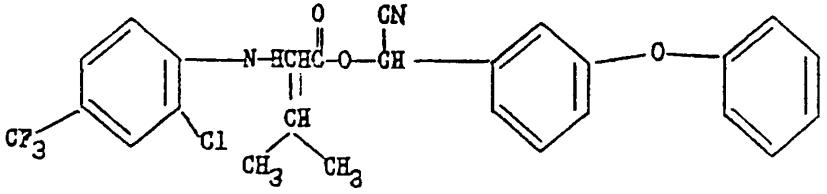
1. Вводная часть.

Маврик, 10 и 25% концентрат эмульсии., 25% с.п., 80% концентрат.

Ф."Сандоз", Швейцария.

Флувалинат .

(R)-3-метил-2-(4-трифторметил-2-хлорфениламин)бутановой кислоты (RS)-3-фенокси-α - цианобензиловый эфир (ИЮПАК).



$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$

М.м.503.0.

Вязкая жидкость с температурой кипения выше 450° С. Хорошо растворим в органических растворителях, в воде практически не растворим. Показатель преломления n_D^{20} 1,549, плотность d^{25} 1,29 г/см^3.

Флувалинат - инсетоакарицид для борьбы с широким кругом вредителей на хлопчатнике, картофеле, сое, томатах, виноградниках. Применяется при норме расхода 28-112 г/га.

Препарат малотоксичен для пчел и птиц. Высокотоксичен для рыб. Слабо раздражает глаза и кожу. Слабо раздражает глаза и кожу.

В США ДОК в сельскохозяйственной продукции 0,02-0,3 мг/кг. В России МДУ в пищевой продукции не установлены.

Разработчики: Тихомиров С.М. ВНИИВЭА, г.Тюмень.

2. Методика определения.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении флувалината из меда и воска органическими растворителями, очистке экстракта путем перераспределения в системе гексан-ацетонитрил, идентификации и количественном определении на газовом хроматографе с детектором постоянной скорости рекомбинации.

2.1.2. Избирательность метода.

Фоновые хлорорганические пестициды не мешают определению.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Минимально детектируемое количество - 0,2 нг.

Нижний предел определения - 0,01 мг/кг.

Доверительные интервалы среднего значения (при p=0,95 и n=6) для определения в меде - 72± 12%, в воске - 58± 14%.

2.2. Реактивы и растворы.

Азот, особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Ацетон, ч., ГОСТ 2603-79.

Ацетонитрил, ч., ТУ 6-09-3534-87.

Гексан, хч., ТУ 6-09-3375-78.

Бутиловый эфир уксусной кислоты, ч., ГОСТ 22300-76.

Диэтиловый эфир, хч., ГОСТ 6262-79.

Натрий сернокислый безводный, хч., ГОСТ 4166-76.

Насадка 3% OV-17 на Инертоне-супер (ЧССР), 0,125-0,160 мм.

Силикагель, для хромат., 100-400 мкм (ЧССР).

Этанол, хч.,ТУ 6-09-1710-77.

2.3. Приборы и посуда.

Аппарат для встряхивания АВУ-1, ТУ 64-11081-83.

Воронки делительные на 25, 100 и 250 мл, ГОСТ 8613-75.

Воронки химические, ГОСТ 8613-75.

Колбы мерные на 100 мл, ГОСТ 8613-75, 1770-74.

Фарфоровые чашки выпарительные на 25, 100 мл.

Ротационный вакуумный испаритель, ИР-1М, МРТУ 42-2589-76.

Газовый хроматограф с детектором по захвату электронов - тип "Цвет", Газохром и др.

Колбы конические на 300 мл, ГОСТ 25336-82.

Стаканы химические с носиком, ГОСТ 25336-82.

Пипетки на 1 мл, ГОСТ 20292-74.

Микрошприц МШ-10, ТУ 2.833.106.

2.4. Отбор, хранение и подготовка проб.

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб для определения микроколичеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции, продуктах питания и объектах окружающей среды". (N 2051-79 утверждены Минздравом СССР 21.08.79).

2.5. Подготовка к определению.

2.5.1. Подготовка газохроматографической колонки.

Стеклянную колонку длиной 500 мл и внутренним диаметром 3 мм заполняют готовой набивкой Инертон-супер с 3% ОУ-17. Колонку кондиционируют при 270° С, продувая газ-носитель (азот) со скоростью 60 мл/мин в течение 8 часов.

2.5.2. Приготовление стандартного раствора.

Стандартный раствор флувалината в гексане с содержанием 1 нг в 1 мкл (срок хранения при герметичной упаковке 1 год).

2.5.3. Приготовление растворов.

Раствор ацетонитрила, 97,5%, водный.

Смесь гексана с диэтиловым эфиром в объемном соотношении 1:1.

2.6. Описание определения.

2.6.1. Экстракция и очистка экстрактов.

2.6.1.1. Мед. Навеску продукта (25 г) помещают в стакан, приливают 20 мл дистиллированной воды и растворяют мед, перемешивая компоненты и подогревая на водяной бане до 50° С. Раствор сливают в делительную воронку. Стакан обмывают 40 мл ацетона, который приливают к раствору в делительной воронке. Воронку с содержимым интенсивно встряхивают в течение 3 мин., закрепляют в вертикальном положении и оставляют для разделения слоев, которое обычно наступает через 12-20 мин.

Нижний слой сливают в другую делительную воронку, туда же добавляют 5 мл дистиллированной воды и 20 мл ацетона. Воронку с содержимым встряхивают как описано выше. Слоям дают разделиться. Нижний слой сливают и отбрасывают. Экстракты, оставшиеся в делительных воронках, объединяют, приливают 10 мл бутилового эфира уксусной кислоты и испаряют ацетон из раствора на роторационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40° С. Отгонку сразу же прекращают после испарения ацетона, не допуская испарения воды или бутилового эфира уксусной кислоты. Остаток экстракта переносят в делительную воронку и дважды экстрагируют, применяя по 20 мл смеси гексана с диэтиловым эфиром (1:1).

Гексано-эфирные экстракты объединяют, промывают 20 мл дистиллированной воды, обезвоживают сульфатом натрия, переносят в выпарительную чашку и испаряют растворители досуха.

2.6.1.2. Воск. Навеску продукта (5 г) помещают в стакан и приливают 25 мл гексана. Воск растворяют, перемешивая стеклянной палочкой и нагревая содержимое на водяной бане при 45° С. Продолжая подогревать стаканчик, приливают 15 мл 97,5% водного раствора ацетонитрила, подогретого до 45° С. Жидкость в стаканчике тщательно перемешивают в течение 10 мин. с помощью стеклянной палочки или механической мешалки и оставляют стаканчик на водяной бане еще на 20 мин., а затем помещают в морозильную камеру холодильника на 2 часа.

Стаканчик извлекают из холодильника, разрушают верхний твердый слой и сливают жидкость в делительную воронку. При необходимости фильтруют

через широкопористый фильтр. В воронку приливают 20 мл гексана, встряхивают 1 мин., дают слоям разделиться и нижний слой (ацетонитрильный раствор) сливают в другую делительную воронку. Верхний (гексановый) слой при дальнейшем анализе не используют. К ацетонитрильному раствору приливают 85 мл дистиллированной воды и 100 мл смеси гексана с диэтиловым эфиром. Воронку с содержимым встряхивают 2 мин. Слоям дают разделиться.

Нижний слой сливают и отбрасывают, экстракт, оставшийся в делительной воронке, обезвоживают, сливают в выпарительную чашку и испаряют досуха. В любом случае, если после перемешивания разделение нес мешивающихся фаз не происходит или идет слишком медленно, к ним добавляют при слабом перемешивании по каплям 5-10 мл этанола.

2.6.2. Очистка экстрактов на колонке с силикагелем.

Очистку экстракта проводят на специальном устройстве (см.рис.1). При его подготовке пробирку отсоединяют. В воронку засыпают 4,0-4,5 $см^3$ силикагеля, приливают 5 мл гексана и тщательно перемешивают содержимое стеклянной глазной палочкой, включая вакуум, отсасывают гексан из воронки в колбу. Силикагель дополнительно промывают 10 мл смеси диэтилового эфира с гексаном (1:1) порциями по 5 мл и в заключении - 5 мл гексана. После этого колонка готова к работе.

Сухой остаток экстракта из меда или воска смывают с выпарительной чашки 15 мл гексана порциями (по 5 мл). Каждую порцию смыва (5 мл) сливают в воронку устройства и перемешивают с силикагелем в течение 3 мин. Не прекращая перемешивания, включают вакуум и медленно по каплям отсасывают гексан в колбу. Так поступают с каждой порцией смыва. Силикагель промывают 40 мл гексана (порциями по 5 мл). Но в этом случае гексан полностью из колонки не удаляют.

Как только мениск гексана достигнет верхнего уровня силикагеля, вакуум отключают, добавляют следующую порцию растворителя, а затем включают вакуум. Так поступают и с последней порцией растворителя. Затем с помощью резиновой муфты закрепляют пробирку, вводя в нее стебель воронки. Флувалинат элюируют 12 мл смеси диэтилового эфира с гексаном (1:1), постоянно подливая смесь и полностью отсасывают элюат в пробирку, элюат переносят в выпарительную чашку и испаряют почти досуха. Остаток растворяют в 1 мл бутилового эфира уксусной кислоты. В испаритель хроматографа вводят 2-10 мкл этого раствора.

2.6.3. Условия хроматографирования.

Хроматограф Цвет-500 М с детектором постоянной скорости рекомбинации. Стеклянная колонка размером 500 х 3 мм с насадкой Инертон-супер (0.125-0.160 мм) с 3% ОУ-17. Температурные режимы: термостат колонки -260, испарителя -270, детектора - 280°С. Скорость газа-носителя (азота) - 60 мл/мин. Шкала электрометра - $8/10^9$. Скорость протяжки ленты самописца -200 мм/час. Абсолютное время удерживания -4,42 мин.

2.6.4. Обработка результатов анализа.

Количественное определение проводят методом сравнения площади пика флувалината в пробе и известного количества стандарта с помощью системы автоматического анализа САА-05 или находят площади пиков одним из общепринятых методом. Содержание флувалината в анализируемом материале (С) в мг/г находят по формуле:

$$C=\frac{S_p.C_{ст}.У.100}{S_{ст}.У_a.Р.К}$$ где

Sp - площадь пика анализируемой пробы, $мм^2$;

Sст - площадь пика стандарта, $мм^2$;

Сст - содержание флувалината в стандарте, нг;

У - объем раствора, из которого отбирают аликвоту, мл;

Уст - объем аликвоты, которую вводят в хроматограф, мкл;

Р - навеска анализируемого образца, г;

К - процент определения.

3. Требования техники безопасности.

Соблюдаются требования безопасности рекомендуемые при работе с легковоспламеняющимися растворителями и токсичными веществами.

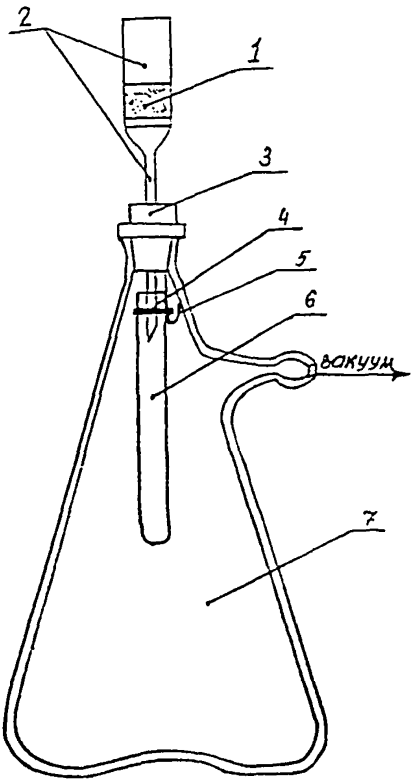


Рис.1. Устройство для очистки экстракта методом жидкостной хроматографии.
1.Силикагель. 2.Фильтрующая воронка. 3.Пробка. 4.Резиновая муфта. 5.Металлический крюк. 6.Пробирка. 7.Колба с тубусом.

Предметный указатель.

1. Ахил- пропаквизафоп.
2.Берет-специаль- феншклонил + имазалил.
3.Берет-фенпиклонил.
4.Дикуран- хлортолурон.
5.Логран- триасульфурон.
6.Маврик- флювалинат.
7.Рубиган- фенаримол.
8.Сандофан- оксаликсил.
9.Сатис- триасульфурон + флюгликофен.
10.Телл- примисульфурон.
11.Тилт- пропиконазол.
12.Топик- хлодинафоп + пропаргил.
13.Фронтьер- диметенамид.
14.Эйм- хлорфлуазурон.

Указатель химических названий по ИЮПАК.

1.Диметенамид- стр. 3, 7
2.Оксаликсил- 11
3.Примисульфурон- 19, 24
4.Пропаквизофон- 28, 33
5.Попиконазол- 40
6.Триасульфурон- 45, 51
7.Хлодинафоп-пропаргил- 56, 62
8.Хлортолурон- 67
9.Хлорфлуазурон- 71
10.Фенаримол- 76
11.Фенпиклонил + имазалил- 79
12.Флюгликофен- 93, 98
13.Флювалинат- 87

Примечание

На странице 104 в указателе химических названий по ИЮПАК надо учесть, что номера страниц сдвигаются на 2 влесед.

Заказ 838. Типография, Ветошный пер., 2. Тираж 1000.

gost.e-ecolog.ru