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 6253-91.

Методические указания по определению хлодинафоп- пропаргила в растительном материале, зерне, почве и воде методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.

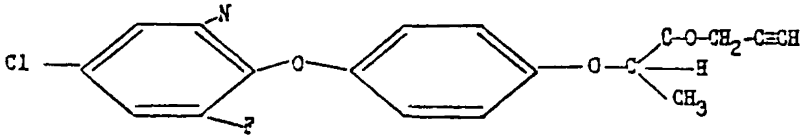
1. Вводная часть.

Топик. 8% концентрат эмульсии.

ф. "Сиба" Швейцария.

Хлодинафоп - пропаргил 80 г/л + антидот 20 г/л.

2-пропинил-(R)-2-[4-(5-хлоро-3-фтор-2-пиридинилокси)-фенокси] - пропионат (ИЮПАК).

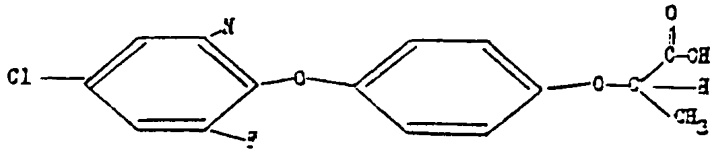


$C_{17}H_{13}ClFNO_4$

М.м.349.75

Кристаллическое вещество белого цвета, Тпл 65° С. Растворимость в воде - 0,7 мг/л при 20° С. Давление пара при 20° С - 2,4 . 10^{-9} торр.

Метаболит топика - 2-[4-(5-хлоро-3-фтор-2-пиридинилокси)-фенокси]-пропионовая кислота CGA 193469.



$C_{14}H_{11}ClFNO_4$

М.м.311.60

Топик - гербицид, рекомендованный для борьбы с однолетними злаковыми сорняками в посевах яровой пшеницы. Применяется по всходам культуры при норме расхода 0,4 - 0,75 л/га.

Хлодинафоп - пропаргил относится к малоопасным препаратам. Острая оральная $ЛД_{50}$ для крыс 1829 мг/кг, дермальная > 2000 мг/кг. Не раздражает кожу и слизистую глаз у кроликов.

Разработчики: Мурашко С.В. ВНИИГИНТОКС, г.Киев.

2. Методика определения.

2.1. Основные положения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод определения хлодинафоп - пропаргила основан на извлечении его метаболита после гидролиза в кислой среде из исследуемого объекта смесью органических растворителей и последующем определении с ДПР в виде бензильного производного.

Метод определения гербицида в тонком слое силикагеля основан на извлечении его з виде кислоты и обнаружении зон локализации проявляющим реагентом.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Исследуемый объект	Предел обнаружения.мг/кг	Среднее значение определения.%	Стандартное отклонение.%	Доверительный интервал среднего.%
ГЖХ				
Почва	0.005	80.0	6.70	±8.00
Растительный материал	0.005	80.0	8.70	±10.60
Зерно (пшеница)	0.005	81.0	5.63	±6.90
Зерно (ячмень)	0.005	80.5	5.70	±7.05
Вода	0.001	92.0	4.65	±5.82
ТСХ				
Почва	0.3	75.4	8.25	±10.12
Растительный материал	0.5	62.0	9.05	±11.11
Зерно (пшеница)	0.5	70.0	9.60	±11.78
Зерно (ячмень)	0.5	72.0	9.52	±11.34

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон, осч., ТУ 6-09-3513-86.

Гексан, ТУ 6-09-3375-78.

Диэтиловый эфир (медицинский).

Этилацетат, ч.д.а., ГОСТ 22300-76.

0.1 N HCl (фиксанал).

1.0 N HCl (фиксанал).

1.0 N NaOH (фиксанал).

Сульфат натрия безводный.

Лимонная кислота, ГОСТ 3652-69.

Пентафторбензилбромид, ч., 1%-й раствор в ацетоне, (реактив по заказу синтезирует институт органической химии СО АН СССР; 630090, г. Новосибирск, проспект Лаврентьева, д. 9).

Углекислый калий, х.ч., ГОСТ 4221-76, 30%-й водный раствор, промытый бензолом.

Азот в баллоне, особой чистоты, ГОСТ 9293-74.

Неподвижная фаза 5% ХЕ-60 на Хроматоне N-AW-DMCS.

2.3. Приборы и посуда.

Ротационный испаритель типа ИР-1М, ТУ 25-11-917-76.

Колбы грушевидные (круглодонные) емкостью 500 мл, 250 мл, 100 мл и 50 мл ОКШ 500-29150-14, ГОСТ 10384-72.

Колбы мерные на шлифах, вместимостью 50, 100 мл, ГОСТ 1770-74.

Пробирки мерные на шлифах, вместимостью 5 и 10 мл, ГОСТ 1770-74.

Аппарат для встряхивания, ТУ 25-11-917-79.

Колба Бунзена, ГОСТ 6514-63.

Воронка Бюхнера, ГОСТ 6574-63.

Делительная воронка, емкостью 250 мл.

Холодильник Либиха.

Баня водяная.

Колбы конические, емкостью 500 мл, ГОСТ 1770-74.

Микрошприц на 10 мкл, МШ-10, TYSE - 2833.024.

Секундомер СД Спр.1.2000, ГОСТ 5072-79.

Газовый хроматограф серии "Цвет" - с ДПР.

Колонки стеклянные длиной 1,0 м и внутренним диаметром 3,5 мм.

Камера хроматографическая, ГОСТ 23932-79.

Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 10391-79.

Пластинки хроматографические "Силуфол" УФ-254 (Хемапол, ЧССР).

2.4. Отбор, хранение и подготовка проб.

Отбор, хранение и доставка проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов", утвержденных заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР N 2057-79 от 21.08.79 г.

2.5. Подготовка к определению.

2.5.1. Приготовление стандартного раствора.

Основной стандартный раствор (ОСР) топика с концентрацией 100 мкг/мл готовят взятием навески 10 мг (0,0100 г) и растворением в ацетоне в мерной колбе емкостью 100 мл. Хранить в холодильнике в течение 3-х месяцев. Рабочие стандартные растворы с содержанием 10 мкг/мл и 1,0 мкг/мл готовят соответствующим разбавлением ОСР ацетоном. Хранить в холодильнике в течение 2-х месяцев.

2.5.2. Приготовление буферного раствора с pH = 3.0.

Готовят раствор N 3 - 21,04 г лимонной кислоты помещают в 1,0 л мерную колбу, затем 200 мл 1 N раствора едкого натра и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор N 1 - 0,1N раствор HCl, раствор N 2 - 1,0 N раствор NaOH. Раствор N 4 - 40,3 мл раствора N 3 доводят 0,1 N раствором HCl до метки.

2.5.3. Подвижная фаза для ТСХ.

Гексан: этилацетат: уксусная кислота = 33: 16,5: 0,5

2.5.4. Проявляющий реактив. 0,05%-й раствор бромфенолового синего в ацетоне (10 мл) разбавляют до 100 мл 1%-м водно-ацетоновым (1:3) раствором азотнокислого серебра. 5%-й раствор уксусной кислоты.

2.6. Описание определения.

2.6.1. Экстракция, очистка экстрактов.

2.6.1.1. Почва. 25 г анализируемой пробы помещают в плоскодонную колбу емкостью 500 мл, заливают 100 мл смеси ацетон: буферный раствор с pH=3 (80:20). Смесь перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 1 часа, фильтруют на воронке Бюхнера с фильтром "синяя лента".

Остаток на фильтре тщательно промывают 50 мл смеси ацетон: буферный раствор с pH=3 (80:20). Фильтрат (150 мл) концентрируют до 30 мл (V_4) в вакууме при ~ 40° С. Из V_4 берут аликвоту 5 мл (V_5) и прибавляют 60 мл 0,1 N раствора HCl, плотно закрывают пробкой на шлифе и проводят гидролиз при 100° С в течение 40 мин.

После гидролиза к реакционной смеси прибавляют 6,0 мл 1N NaOH (pH - щелочная). Смесь экстрагируют 10-15 мл гексана и затем 6-10 мл этилацетата (органическую фазу выбрасывают). К водной фазе прибавляют 6 мл 1 N HCl (pH - кислая).

Охлаждают и экстрагируют метаболит топика CGA 193469 смесью гексан-диэтиловый эфир (4:1) 3x10 мл. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия и упаривают в вакууме водоструйного насоса досуха. Далее проводят бензилирование в случае проведения определения методом ГЖХ.

2.6.1.2. Растительный материал. 10 г измельченной зелени (ячменя) помещают в плоскодонную колбу емкостью 300 мл, заливают 70 мл смеси ацетон: буферный раствор с pH=3 (80:20) и экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 1 часа.

Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с бумажным фильтром "синяя лента". Остаток на фильтре промывают 30 мл указанной выше смеси. Объединенный фильтрат концентрируют при 40° С на ротационном испарителе до 20 мл (V_4). Далее определение проводят согласно разделу 2.6.1.1.

2.6.1.4. Вода. 200 мл воды помещают в плоскодонную колбу емкостью 500 мл, прибавляют 70 мл хлороформа. Смесь экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 1.5-2 часов.

Экстракцию повторяют дважды. Отделяют хлороформный слои и упаривают его в вакууме водоструйного насоса досуха. К сухому остатку прибавляют 50-60 мл 0.1 N HCl, кислотный гидролиз проводят при температуре водяной бани 100° С в течение 40 мин. Охлаждают и экстрагируют метаболит топика CGA - 193469 трижды смесью гексан: эфир = 4:1 по 5 мл. Экстракт упаривают досуха. Далее проводят бензилирование в случае определения методом ГЖХ.

2.6.1.3. Зерно. Определение проводят согласно разделу 2.6.1.2.

2.6.2. Получение производных.

К сухому остатку прибавляют 10 мл ацетона, 0.2 мл 1%-ного ацетонового раствора пентафторбензилбромида, 0,03 мл 30%-ного водного раствора углекислого

калия и 3 г безводного сульфата натрия. Бензилирование проводят в круглодонной колбе с обратным холодильником при 70-75° С в течение 40 минут. Охлаждают и 3 мкл вводят в хроматограф.

2.6.3. Условия хроматографирования.

2.6.3.1. ГЖХ.

Газовый хроматограф серии "Цвет" с ДПР.

Колонка хроматографическая стеклянная 1.0 м с внутренним диаметром 3.5 мм.

Неподвижная фаза 5% ХЕ-60 на Хроматоне N-AW-DMCS.

Температура колонки - 220° С.

Температура испарителя - 260° С.

Температура детектора - 260° С.

Газ - носитель - азот с расходом 65-70 мл/мин.

Вводимый объем - 3 мкл.

Шкала множителя - $20 . 10^{12}$.

Скорость диаграммной ленты - 240 мм/час.

Время удерживания - 15,5 мин.

2.6.3.2. ТСХ.

Пробу метаболита топика CGA 193469, сконцентрированную до 0.2 мл количественно переносят на пластинку " Силуфол". Параллельно наносят серию стандартных растворов с содержанием метаболита 0,2; 0,5 и 1 мкг действующего вещества топика. Хроматографируют в системе растворителей гексан: этилацетат: уксусная кислота = 66: 33: 1.

После высушивания пластинку обрабатывают 0.05%-ным раствором бромфенолового синего и обесцвечивают фон обработкой пластинки 5%-ным раствором уксусной кислоты. Топик обнаруживается в виде синего пятна на желтом фоне. $R_f = 0.75 \pm 0.05$.

Определение содержания топика в пробе проводят путем сравнения интенсивности окраски и размера пятен проб с пятнами стандартных растворов. Пропорциональная зависимость площади пятна стандартных растворов.

Пропорциональная зависимость площади пятна от концентрации наблюдается в пределах 0.5 - 2.0 мкг. При больших концентрациях анализируют аликвоту экстракта.

2.6.4. Обработка результатов анализа.

2.6.4.1. ГЖХ.

Количественную оценку проводят методом абсолютной калибровки по сравнению со стандартом топика.

Расчет результатов анализа проводят по формуле:

$$X = \frac{C.H_2.V_1.V_2}{H_1.V_3.P} K, \text{где}$$

X - содержание клодинафоп-пропаргила в анализируемой пробе, мг/кг;

C - концентрация стандартного раствора, мм;

H_1 - высота пика стандартного раствора, мм;

H_2 - высота пика пробы,мм;

V_2 - объем стандартного бензилированного раствора топика, введенного в хроматограф, мкл;

V_1 - объем бензилированного экстракта пробы, мл;

V_3 - объем бензилированной пробы, введенной в хроматограф, мкл;

P - навеска анализированной пробы, г;

K - коэффициент разведения (V_4 / V_5).

2.6.4.2. ТСХ.

Количество препарата (X, мг/кг) в анализируемой навеске пробы вычисляют по формуле:

$$X=\frac{Y.V}{V_1.P}$$, где

Y - количество пестицида в хроматографируемом объеме пробы, мкг;

V - общий объем пробы, мл;

V_1 - объем пробы, взятый для хроматографирования, мл;

P - навеска пробы, г.

3. Требования техники безопасности.

Соблюдать все требования безопасности, обычно рекомендуемые для работы с органическими растворителями и токсическими веществами.

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