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
N 6251-91

"29" июля 1991 г.

Методические указания по определению пропаквизафопа в растительном материале, волокне и семенах хлопчатника, воде и почве методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.

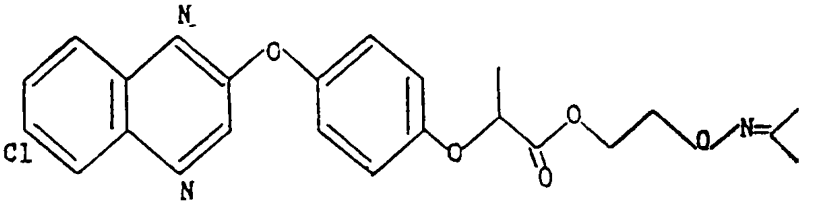
1. Вводная часть.

Ажил, 100% концентрат эмульсии.

ф. "Сиба", Швейцария.

Пропаквизафоп.

2-изопропилиденамино - оксаэтил (R) -2- [4-(6-хлорхиноксамин - 2- окси) фенокси] пропионат(ИЮПАК).



$C_{22}H_{22}ClN_3O_5$

М.м.443,89

Кристаллическое вещество, Тпл. 62,5° С. Растворимость в воде - $1.0 \cdot 10^{-3}$ г/л (1,9 ppm). Растворимость в органических растворителях:

10-50 г/л - гептан, технический этиловый спирт, изопропанол;

>100 г/л - хлороформ, метанол, диметилсульфоксид, диоксан;

> 250 г/л - толуол, ацетон, ацетонитрил, ксилол, циклогексанон.

Давление паров: $1.2 \cdot 10^{-7}$ Па (25° С) или $9.00 \cdot 10^{-10}$ мм. рт. ст.

Ажил - гербицид, эффективный против широкого спектра злаковых сорняков в посевах сахарной свеклы, льна, хлопчатника при норме расхода 1.5 - 2.0 л/га.

Пропаквизафоп относится к малоопасным препаратам. Острая оральная $ЛД_{50}$ для крыс 2300 мг/кг, дермальная 2000 мг/кг. Наблюдается умеренное раздражение глаз и кожи у кроликов. Токсичен для рыб. Отрицательного действия для птиц, и других организмов не было обнаружено.

Разработано: Мурашко С.В. ВНИИГИНТОКС г. Киев.

2.Методика определения.

2.1.1. Принцип метода.

Метод основан на извлечении пропаквизафопа из исследуемого объекта ацетоном и хроматографическом (ТСХ) разделении в тонком слое пластинок "Силуфол" в подвижной фазе гексан: этилацетат: уксусная кислота и проявлении реагентом на основе бромфенолового синего.

Газохроматографический метод (ГЖХ) определения пропаквизафопа основан на извлечении его метаболита после гидролиза экстракта в кислой среде органическим растворителем и последующим определении с детектором постоянной скорости рекомбинации в виде ацильного производного.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода.

Исследуемый объект	Предел обнаружения мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение, %	Доверительный интервал среднего, %
		ГЖХ		
Вода	0.001	89	5.42	±7.01
Почва	0.005	81	5.63	±6.91
Растительный материал	0.005	80	8.65	±10.61
Сахарная свекла	0.005	78	8.72	±10.52
Хлопчатник :				
семена	0.010	70	8.70	±10.60
волокна	0.005	78	6.90	±7.05
		ТСХ		
Вода	0.5	82	6.06	±7.92
Почва	0.5	80	5.75	±7.06
Растительный материал	0.5	68	9.10	±11.05
Сахарная свекла	0.5	68	9.60	±11.10
Хлопчатник: семена	0.5	65	9.05	±10.35
волокна	0.5	73	8.45	±9.12

2.2. Реактивы и растворы.

Ацетон. осч., ТУ 6-09-3513-86.

Гексан. ТУ 6-09-3375-78.

Диэтиловый эфир (медицинский).

Этилацетат. чда., ГОСТ 22300-76.

Уксусная кислота, ГОСТ 61-75.

0.1 N HCl (фиксанал).

1.0 N HCl (фиксанал).

1.0 N NaOH (фиксанал).

Хлороформ.

Ацетонитрил. ТУ 6-09-3634-87.

Сульфат натрия безводный, ч., ГОСТ 4166-76.

Ацил (производство фирмы Сиба-Гейги, 99,9%).

Окись алюминия II ст. активности.

Силикагель марки КСК.

Уголь активированный марки ОУ-"А".

Бензол, хч., ГОСТ 5955-78.

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

Углекислый калий, хч., ГОСТ 4221-76, 30%-ный 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 50, 250, 100, 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 вместимостью 500 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 2 м и внутренним диаметром 3,5 мм.

Камера хроматографическая, ГОСТ 23932-79.

Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 10391-79.

Пластинки хроматографические " Силуфол" (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 стандартных растворов.

Основной стандартный раствор (ОСР) ацила 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 проявляющего реактива.

1) 0,05%-ный раствор бромфенолового синего в ацетоне (10 мл) разбавляют до 100 мл 1%-м водно-ацетоновым (1:3) раствором азотнокислого серебра: 2) 5% раствор уксусной кислоты.

2.5.3. Подвижная фаза для ТСХ.

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

2.6. Описание определения.

2.6.1. Экстракция, очистка экстрактов.

2.6.1.1. Вода. К 200 мл H_2O прибавляют 20 г хлористого натрия и экстрагируют 50 мл хлороформа в течение 1 часа на Шуттель-аппарате. Отделяют органический слой. Экстракцию повторяют. Объединенные экстракты сушат безводным сульфатом натрия и упаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 50 мл 0,1N HCl, колбу закрывают пробкой и проводят гидролиз при 100° С в течение 40 минут. Охлаждают и водный слой подщелачивают 1,0 N NaOH до pH 9-10.

Экстрагируют 2 х 10 мл гексана, экстракт выбрасывают. К водной фазе прибавляют 1,0 N HCl до pH 1-2 и экстрагируют 3 х 10 мл смесью гексан: эфир = 4:1. Экстракт упаривают досуха. Далее проводят бензилирование.

2.6.1.2. Почва. 25,0 г анализируемой пробы помещают в плоскодонную колбу, емкостью 500 мл, заливают 80 мл ацетона. Смесь перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 2-х часов, фильтруют на воронке Бюхнера с фильтром "синяя лента". Остаток на фильтре тщательно промывают 50 мл ацетона. Объединенный фильтрат упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса при температуре водяной бани 40° С и проводят очистку на колонке (l=50 см, d=0,5 см), заполненную в следующей последовательности: 10 г окиси алюминия II ст. активности, 5 г силикагеля марки КСК и 2 г безводного сульфата натрия. Остаток после упаривания растворяют в 2 мл гексана и переносят на колонку.

Затем проводят элюирование 70 мл смеси гексан: этилацетат (9: 1), эту фракцию выбрасывают. Элюируют вещество 200 мл гексан: этилацетат (7:3), элюат упаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 50 мл 0,1 N HCl, закрывают пробкой и проводят гидролиз при 100° С в течение 40 минут. Охлаждают и экстрагируют 3 х 10 мл смесью гексан: эфир (4:1). Объединенные экстракты упаривают досуха и проводят бензилирование.

2.6.1.3. Растительный материал. 10 г измельченной зелени помещают в плоскодонную колбу, емкостью 500 мл, заливают 100 мл ацетона, экстрагируют в течение 1 часа. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера с фильтром "синяя лента". Экстракцию повторяют. Остаток на фильтре тщательно промывают 50 мл ацетона. Объединенный экстракт упаривают досуха. Остаток растворяют в 2 мл гексана и проводят очистку на колонке (l=50 см, d=0,5 см), заполненную 10

г окиси алюминия II ст. активности, 5 г силикагеля марки КСК, 2 г безводного сернокислого натрия.

Элюируют 70 мл смеси гексан: этилацетат (9:1), эту фракцию выбрасывают. Затем проводят элюирование 200 мл смеси гексан: этилацетат 7:3, его упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса. К остатку прибавляют 50 мл 0,1 N HCl, колбу закрывают пробкой и проводят гидролиз при температуре водяной бани 100° С в течение 40 мин. Охлаждают и экстрагируют 3 х 10 мл смесью гексан: эфир 4:1. Экстракт упаривают досуха и проводят бензилирование.

2.6.1.4. Хлопковые семена. 25 г.хлопковых семян, освобожденных от волокон и измельченных, заливают 50 мл ацетона и экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 2-х часов. Экстракт фильтруют на воронке Бюхнера и упаривают до 2-3 мл. К остатку прибавляют 100 мл 10%-ого водного раствора NaCl и экстрагируют 3 х 50 мл гексаном. Затем проводят реэкстракцию объединенных гексановых экстрактов 3 х 40 мл ацетонитрилом. Ацетонитрильный экстракт упаривают досуха и проводят очистку на колонке, размером 50 см х 0,4 см, заполненную в следующей последовательности: 10 г Al_2O_3 II ст. активности, 5 г силикагеля марки КСК, 2 г безводного сульфата натрия.

Остаток растворяют в 2 мл гексана и проводят хроматографию на колонке: элюируют 70 мл смеси гексан: этилацетат (9:1) и эту фракцию отбрасывают; собирают фракцию 200 мл гексан: этилацетат (7:3), ее упаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 50 мл 0,1 N HCl ,закрывают пробкой и проводят гидролиз при 100 ° С в течение 40 минут. Охлаждают, прибавляют 1,0 N NaOH до pH 9-10 и экстрагируют 2 х 10 мл гексаном, органический слой выбрасывают, к водному слою прибавляют 1,0 N HCl до pH 1-2 и экстрагируют 3 х 10 мл смесью гексан: эфир (4:1). Объединенные экстракты упаривают в вакууме водоструйного насоса при 40° С досуха и проводят бензилирование.

2.6.1.5. Волокно хлопчатника. 10 г волокна хлопчатника измельчают, заливают 100 мл ацетона и экстрагируют на аппарате для встряхивания в течение 2-х часов. Дальнейшее определение проводят аналогично разделу 2.6.1.4

2.6.2. Получение производного.

К сухому остатку прибавляют 10 мл ацетона, 0,2 мл 1% ацетонового раствора пентафторбензилбромида, 30 мкл 30%-ного водного раствора углекислого калия и 3 г безводного сульфата натрия. Бензилирование проводят в круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре водяной бани 70-75° С в течение 40 минут. Охлаждают и хроматографируют.

2.6.3. Условия хроматографирования.

2.6.3.1. ГЖХ.

Газовый хроматограф серия "Цвет" с ДПР.

Колонка хроматографическая стеклянная длиной 2,0 м и внутренним диаметром 3,5 мм.

Неподвижная фаза 5% ХЕ-30 на Хроматоне N-AW-DMCS.

Температура колонки - 190° С.

Температура испарителя - 230° 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 - 7,14 мин.

2.6.3.2. ТСХ.

Пробу, сконцентрированную до 0,5 мл, количественно переносят на пластинку "Силуфол". Параллельно наносят серию стандартных растворов с содержанием 0,3, 0,5 и 1,0 мкг действующего ве щества ажила. Хроматографируют в системе растворителей гексан: этилацетат: уксусная кислота= 66:33:1. После высушивания пластинку обрабатывают 0,05% раствором бромфенолового синего и обесцвечивают фон обработкой пластинки 5%-ным раствором уксусной кислоты. Ажил обнаруживается в виде синих пятен на желтом фоне. $R_f = 0,50 \pm 0,02$. Предел обнаружения - 0,3 мкг.

Определение содержания ажила в пробе проводят путем сравнения интенсивности окраски и размера пятен проб с пятнами стандартных растворов. Пропорциональная зависимость площади пятна от концентрации наблюдается в пределах 0,3-2 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 ажила.

Расчет результатов анализа проводят по формуле:

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

X - содержание пропаквизафопа в анализируемой пробе, мг/кг;

C - концентрация стандартного раствора для ГЖХ, вводимого в хроматограф, мкл/мл;

H_1 - высота пика стандартного раствора, мм;

H_2 - высота пика пробы, мм;

V_1 - объем бензилированного экстракта пробы, мл;

V_2 - объем стандартного бензилированного раствора, веденного в хроматограф, мкл;

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

P - навеска анализируемой пробы, г(мл).

2.6.4.2. ТСХ.

Количество пропаквизафопа (Х, мг/кг, л) в анализируемой навеске пробы вычисляют по формуле:

$$X=\frac{У.V}{V_1.P},$$ где

У - количество пестицида в хроматографируемом объеме пробы, мкг;

V - общий объем пробы, мл;

V_1 - объем пробы, взятый для хроматографирования, мл;

Р - навеска пробы, г (мл).

3. Требования безопасности.

Соблюдать все требования техники 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