

**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.**

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 количества 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 оксатиксила 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 пропаквизафоп в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.	N 6250-91 29 июля 1991 г.....	30
7. Методические указания по определению пропаквизафоп 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 тонкослойной 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 хлоринафоп - 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 флюогликофена в воде, почве, растительном материале методом газожидкостной хроматографии. N 6247-91 29 июля 1991 г.....	95
20. Методические указания по определению флюогликофена 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.

№ 6252-91

Методические указания по определению хлодинафоп-пропаргил в воздухе рабочей зоны методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии.

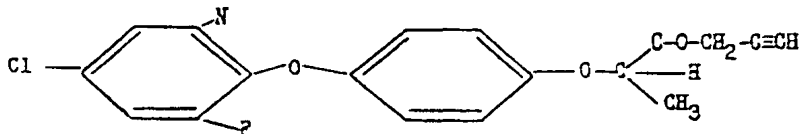
1. Вводная часть.

Топик. 8% концентрат эмульсии.

ф. “Сяба”, Швейцария.

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

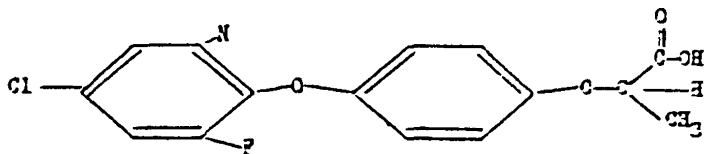
2-пропинил-(R)-2-[4-(5-хлоро-3-фтор-2-пиридинокси)-фенокси]-пропионат СГА 184927 (ИЮПАК).



$C_{17}H_{13}ClFNO_4$

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 $2,4 \cdot 10^{-9}$ торр. Метаболит топика - 2-[4-(5-хлоро-3-фтор-2-пиридинокси)-фенокси]-пропионовая кислота. СГА 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 ЛД₅₀ для крыс 1329 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.

Определение препарата основано на хроматографическом (ТСХ) разделении в тонком слое пластинок "Силуфол" в подвижной фазе гексан: этилацетат: уксусная кислота и проявлении реагентом на основе бромфенолового синего. Газохроматографический метод определения хлоринафоп-пропаргила основан на извлечении метаболита топика CGA 193469, после гидролиза в кислой среде, органическими растворителями и последующем определении с ППР в виде бензильного производного.

2.1.2. Избирательность метода.

Определению не мешают наполнители технических препаратов.

2.1.3. Метрологическая характеристика метода.

Предел измерения в анализируемом объеме пробы - для ГЖХ - 0,2 мкг; для ТСХ - 1,0 мкг.

Предел измерения в воздухе - (при отборе 100 л воздуха): ГЖХ - 0.002 мг/м³; ТСХ - 0,01 мг/м³.

Диапазон измеряемых концентраций - ГЖХ - 0.002-0.2 мг/м³; ТСХ - 0,01-1,0 мг/м³.

Граница суммарной погрешности измерения - ГЖХ - 6.63%; ТСХ - 11.2%.

2.2. Реактивы и материалы.

Ацетон, осч., ТУ 6-09-3513-86.

Гексан, ТУ 6-09-3375-78.

Эфир диэтиловый, 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.

Нитрат серебра, ГОСТ 1277-81.

Бромфеноловый синий, ч.д.а., ТУ 6-09-1068-76.

Уксусная кислота, х.ч., 5%-ный раствор.

Азот газообразный, ГОСТ 9293-74.

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

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

2.3. Приборы и посуда.

Электроаспиратор для отбора проб воздуха, ТУ 64-1-862-77.

Фильтродержатели.

Ротационный испаритель, ИР-1М ТУ-25-11-917-79.

Посуда мерная по ГОСТ 1770-74.

Колбы конические емкостью 300, 100 мл, ГОСТ 10394-74.

Колбы круглодонные емкостью 250, 100, 50 мл ОКШ 500-29/50-М, ГОСТ 10384-72.

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

Пипетки на 0,1; 2,0 и 10 мл, ГОСТ 1770-74.

Хроматограф марки "Цвет" с ДПР.

Колонка стеклянная длиной 1 м и внутренним диаметром 3,5 мм.

Микрошприц МШ-10, 10 мкл, ТУ 2.833.106.

Камера хроматографическая, ГОСТ 23932-79.

Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 10391-79.

Пластинки "Силуфол" (Хемапол, ЧССР).

2.4. Отбор, хранение и подготовка проб.

Воздух со скоростью 5 л/мин. аспирируют через помещенный в фильтродержатель бумажный фильтр "синяя лента" в течение 20 мин. Пробы сохраняются в холодильнике в течение месяца без изменений.

2.5. Подготовка к определению.

2.5.1. Приготовление стандартного раствора.

Основной стандартный раствор (ОСР) тошика с концентрацией 100 мкг/мл готовят взятием навески 10 мг (0,0100 г) и растворением в ацетоне в мерной колбе на 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.

Буферный раствор с $\text{pH}=3,0$. Готовят растворы: Раствор N 1. 0,1 N раствор HCl ; Раствор N 2. 1,0 N раствор NaOH ; Раствор N 3. 21,04 г лимонной кислоты помещают в 1,0 л мерную колбу, 200 мл 1N раствора NaOH и доводят до метки дистиллированной водой; Раствор N 4 (буферный раствор с $\text{pH}=3$): 40,3 мл раствора N 3 доводят 0,1 N раствором HCl до 100 мл.

2.5.3. Подвижная фаза для ТСХ.

Гексан: этилацетат: уксусная кислота = 66: 33: 1.

2.5.4. Проявляющий реактив.

Проявляющий реагент - 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 10 мл ацетона и доводят до 100 мл 0,5% -м водно-ацетоновым раствором (1:3) нитрата серебра. Хранить в темном прохладном месте.

2.6. Описание определения.

2.6.1. Экстракция и очистка экстрактов методом ТСХ.

Бумажный фильтр помещают в колбу и заливают 50 мл ацетона, экстрагируют в течение 30 мин. на аппарате для встряхивания. Экстракт сливают через слой безводного сульфата натрия в колбу для упаривания. Экстракцию повторяют. Объединенные экстракты упаривают в вакууме на ротационном испарителе при температуре водяной бани 40°C до объема 0,2 мл.

2.6.2. Экстракция и очистка экстрактов методом ГЖХ.

Бумажный фильтр помещают в колбу на 300 мл и заливают 70 мл смеси ацетон: буферный раствор с pH=3 (80:20). Экстрагируют 30 мин. Фильтруют. Экстракцию повторяют. Объединенные экстракты концентрируют в вакууме при температуре 40°C до 30 мл (V₂). Из V₂ берут аликвоту 6,0 мл (V₃) и прибавляют 60,0 мл 0,1 N раствора HCl, плотно закрывают колбу пробкой из шлифа и проводят гидролиз при 100° C в течение 40 мин. Охлаждают, экстрагируют метаболит топика смесью гексан: эфир (4:1) 3x10 мл. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия и упаривают в вакууме водоструйного насоса досуха. Сухой остаток растворяют в 10 мл ацетона, затем прибавляют 0,2 мл 1%-ного раствора пентафторбензилбромид в ацетоне, 3,0 г сульфата натрия и 30 мкл 30%-ного водного раствора углекислого калия, промытого бензолом. Бензилирование проводят в колбе, снабженной обратным холодильником. при 70-75° C в течение 40 мин. Охлаждают и 3 мкл вводят в хроматограф.

2.6.3. Условия хроматографирования.

2.6.3.1. ГЖХ.

Температура колонки - 220° C.

Температура испарителя - 260° C.

Температура детектора - 260° C.

Расход газа-носителя (азота) - 60-75 мл/мин.

Рабочая шкала электрометра - 20.10¹².

Скорость диаграммной ленты - 240 мм/час.

Время удерживания - 15,5 мин.

2.6.3.2. ТСХ.

Пробу, сконцентрированную до объема 0,2 мл, количественно наносят на хроматографическую пластинку "Сялуфол", ополаскивая колбу 2-3 раза (0,1 мл) ацетоном. На эту же пластинку наносят стандартные растворы топика 1,0-0,2 мкг. Пластинку хроматографируют в подвижной фазе гексан: этилацетат: уксусная кислота = 16,25: 8,25: 0,50. После того, как фронт растворителя поднимется на 10 см, пластинку вынимают и высушивают на воздухе. Затем пластинку обрабатывают 0,05%-м раствором бромфенолового синего (реактива) и обесцвечивают фон обработкой пластинки 5%-м раствором уксусной кислоты. Препарат обнаруживается в виде синего пятна на желтом фоне. R_f = 0,60 ± 0,05.

2.6.3. Обработка результатов анализа.

2.6.3.1. ГЖХ.

Расчет результатов анализа проводят по следующей формуле:

$$X = \frac{C \cdot H \cdot V}{H_{см} \cdot V_1 \cdot V_2} \cdot K, \text{ мкг/м}^3, \text{ где}$$

C - количество препарата во введенном в хроматограф стандарт ном растворе, мкг;

Hст - высота (площадь) пика стандартного раствора препарата, введенного в хроматограф, мм (мм²);

H - высота (площадь) пика препарата в исследуемом растворе пробы, мм (мм²);

V - общий объем пробы, мл;

V₁ - объем экстракта, вводимый в хроматограф, мл;

V₂₀ - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л (м³);

K - коэффициент разведения (V₂ / V₃).

2.6.3.2. ТСХ.

Количественное определение тошника проводят путем сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы с пятнами стандартных растворов.

Количество препарата в пробе (X) мг/м³ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H}{V_{20}}, \text{ где}$$

H - количество препарата, найденное в пробе, мкг;

V₂₀ - объем воздуха, отобранный для анализа и приведенный к нормальным условиям, л (м³).

3. Требования безопасности.

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

Предметный указатель.

1. Ахил- пропаквизафоп.
2. Берет-специаль- фенпиклонил + имазапил.
3. Берет-фенпиклонил.
4. Дикуран- хлортолурун.
5. Тогран- триасульфурон.
6. Маврик- флювалинат.
7. Рубиган- фенаримол.
8. Сандофан- оксаликсил.
9. Сатис- триасульфурон + флюгликофен.
10. Гелл- примисульфурон.
11. Гилт- 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. Хлортолурун-	67
9. Хлорфлуазурон-	71
10. Фенаримол-	76
11. Фенпиклонил + имазапил-	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 вперед.

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