

ГОСКОМИССИЯ ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ ПРИ МИНСЕЛЬХОЗЕ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТЬ-
ЛИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕ-
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОМИССИЯ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СРЕДСТВАМ БОРЬБЫ С ВРЕДИТЕЛЯМИ,
БОЛЕЗНЯМИ РАСТЕНИЙ И СОРНИКАМИ ПРИ МСХ СССР

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ
В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

ЧАСТЬ XIII

Данные методики апробированы и рекомендованы
в качестве официальных группой экспертов при
Госкомиссии по химическим средствам борьбы с
вредителями, болезнями растений и сорняками
при МСХ СССР

Москва-1983

Настоящие методические указания предназначены для санитарно-эпидемиологических станций и научно-исследовательских учреждений Минздрава СССР, а также ветеринарных, агротехнических, контрольно-токсикологических лабораторий Минсельхоза СССР и лабораторий других Министерств и ведомств, занимающихся анализом остаточных количеств пестицидов и биопрепаратов в продуктах питания, кормах и внешней среде.

Срок действия временных методических указаний устанавливается до утверждения гигиенических регламентов.

Методические указания апробированы и рекомендованы в качестве официальных группой экспертов при Госкомиссии по химическим средствам борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками при МСХ СССР. (Председатель группы экспертов – М.А.Клисенко).

Методические указания согласованы и одобрены отделом перспективного планирования санэпидслужбы ИМПиТИ им. Мариновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

А.И.Зайченко

22 октября 1981 г.

№ 2461-81

Временные методические указания
по определению этиримола в растительной продукции,
почве и воде тонкослойной хроматографией

1. Краткая характеристика препарата

1.1. Этиримол

1.2. 5-Оутил-2-этиламино-6-метил-пиримидин-4-ол

1.3. Структурная формула



1.4. Мильго, милькурб супер, мильстем

1.5. Химически чистое соединение этиримола представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 159-160°С.

Плохо растворимо в воде и эфире. Растворимо в хлороформе, трихлорэтилене, диэтиловом эфире и водных растворах сильных кислот и оснований. Препаратор малотоксичен для теплокровных животных.

ЛД₅₀ для крыс при оральном введении составляет 6 340 мг/кг. Выпускается в форме коллоидных растворов с содержанием 250-280 г/л действующего вещества.

2. Методика определения этиримола

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

Метод основан на экстракции этиримола органическим растворителем, очистке экстракта с последующим определением тонкослойной хроматографией.

2.1.2. Метрологическая характеристика метода приведена в таблице.

Таблица

Метрологическая характеристика метода определения

этиримола с помощью тонкослойной хроматографии

Диапазон определяемых концентраций 0,05-1,0 мг/л или мг/кг

Альизирующая проба	Предел обнаружения, мг/л или мг/кг	Число параллельных определений	Размах варьирования, %	Среднее значение определения, %
Вода	0,005	3	20,0	90,0
Зерно, трава, почва	0,02-0,04	3	25,0	85,0
Стандартное отклонение, %				
Вода	II,1			
Зерно, трава, почва	II,8			

2.1.3. Избирательность метода

Метод специфичен, другие соединения в данных условиях хроматографирования определению не мешают.

2.2. Реактивы и растворы

Ацетон, х.ч. ГОСТ 2808-79

Н-гексан, х.ч. ТУ 6-09-8875-78

Хлороформ, х.ч. ГОСТ 9106-74

Эфир для наркоза, Фармакопея СССР

Метиловый спирт, х.ч. ГОСТ 6995-67

Кислота соляная, х.ч.

Кислота уксусная, ледяная, х.ч. ГОСТ 61-75

Натрий сернокислый, безводный, чда ГОСТ 4166-76

О-Толидин, чда МРТу 6-09-6337-69

Калкий подистый, х.ч. ГОСТ 4232-74

Висмут азотнокислый, чда ГОСТ 4110-75

Натрий дихуаниксидный, чда ГОСТ 4201-76

Калий марган-цевокислый, чда, ГОСТ 20490-75

Силикагель л/м 5/10 (ЧССР)

Силикагель КСК, №2 ГОСТ 3956-76. Силикагель измельчают на шаровой мельнице, просеивают через сито с размером отверстий 0,2мм промывают концентрированной соляной кислотой и отмывают на воронке Бюхнера дистиллированной водой до нейтральной реакции. Сушат 24 часа при 120⁰С.

Кальций сернокислый, безводный, чда, ГОСТ 3210-74

Этирилом, х.ч.

2.2.1. Приготовление стандартного раствора

10 мг химически чистого этирилома растворяют в 100 мл метанола. Хранят в склянках с притертой пробкой. Срок хранения 20 дней.

2.2.2. Проявляющие реагенты

1. 160 мг о-толидина растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты, доводят дистиллированной водой до 500 мл и прибавляют 1 г Йодистого калия. Срок хранения не ограничен.

2. 0,85 г ёзотокислого висмута растворяют в смеси 40 мл дистиллированной воды и 160 мл 40%-ной серной кислоты. Затем прибавляют раствор, состоящий из 8 г Йодистого калия в 20 мл воды. К 6 мл полученного раствора приливают 6 мл 40%-ной серной кислоты и доводят объем до 25 мл. Срок хранения-2 месяца.

2.3. Приборы, аппаратура и посуда

Ротационный испаритель ИР-ИМ, ТУ 25-И-917-74

Вакуумный водоструйный стеклянный насос, ГОСТ 10696-75

Мерные колбы из 100 мл, ГОСТ 1770-74

Делительные воронки на 1 л, ГОСТ 8618-75

Водяная баня, ТУ 46-22-608-75

Микропипетки, ГОСТ 20292-74

Электроплитка, ГУ 92-275-76

Сушильный шкаф, ТУ 64-1-14II-76Е

Стеклянный лабораторный холодильник, ХПТ, ГОСТ 9499-70

Воронка Бюхнера, диаметр 18 см, ГОСТ 9147-73

Колба Бунзена из 500 мл, ГОСТ 6514-75

Аппарат для встряхивания, ТУ 6421-1081-73

Хроматографическая колонка-стеклянная бюретка на 25 мл (высота 50 см; внутренний диаметр 10 мм). ГОСТ 20292-74
Мельница электрическая для сельскохозяйственных культур,
ТУ 46-22-236-76

Круглодонные колбы на 250 мл со шлифом, ГОСТ 10394-72

Стеклянные пластинки 9x12 см

Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 1770-74

Камера для хроматографирования, ГОСТ 10565-73

Камера для опрыскивания, ТУ-II-430-70.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Приготовление пластинок

Для приготовления сорбционной массы из силикагеля на 10 пластинок 9x12 см берут 35 г силикагеля, 2 г гипса и 90 г дистиллированной воды. Силикагель с гипсом растирают в фарфоровой ступке, прибавляют воду и размешивают до образования однородной массы. 10 г суспензии наносят на пластинку и равномерно распределяют по поверхности. Сушат пластинки в горизонтальном положении при комнатной температуре в течение 18-20 часов.

2.5. Отбор проб

Отбор проб производится в соответствии с унифицированными правилами отбора проб для определения микроколичеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции, продуктах питания и объектах окружающей среды, утвержденные заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР № 2051-79.

2.6. Проведение определения

2.6.1. Экстракция

Вода. Пробу воды (250 мл) помещают в делительную воронку, подкисляют соляной кислотой до pH~1 и промывают последовательно 25 мл диэтилового эфира и н-гексана. Растворители отбрасывают. После этого pH водной пробы доводят до 6-7 добавлением твердого бикарбоната натрия. Этимол экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира по 50 мл в течение 3-х минут. Объединенный эфирный экстракт сушат над безводным сарнокислым натрием и концентрируют на ротационном испарителе до объема 0,2-0,3 мл. Температура водяной бани 40-45°C. Остаток удаляют в токе воздуха.

Почва. 100 г измельченной почвы помещают в плоскодонную колбу. Этирилом экстрагируют 80 мл хлороформа (диэтилового эфира) путем энергичного встряхивания в течение одного часа. Растворитель отфильтровывают через бумажный фильтр с безводным сернокислым натрием. Колбу и фильтр дважды промывают 20 мл того же растворителя. Объединенный экстракт концентрируют на ротационном испарителе до объема 0,2-0,3 мл при температуре водяной бани около 50°C. Остаток удаляют в токе воздуха.

Растительный материал. (зерно, травы).

Щадительно измельченную пробу (100 г зерна, 20 г травы) помещают в плоскодонную колбу на 500 мл с пришлифованной пробкой, засыпают 200 мл метанола и помещают на 15 минут на аппарат для встряхивания. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр "черная лента" из воронки Бюхнера под вакуумом. Осадок на фильтре промывают двумя порциями метанола (2x200 мл в случае зерна и 2x150 мл в случае травы). Аликвоту фильтрата (80 мл для зерна и 250 мл для травы) переносят в круглодонную колбу и прибавляют 10 мл воды, упаривают на ротационном испарителе до объема 10 мл при температуре водяной бани около 50°C.

2.6.2. Очистка экстракта.

Сконцентрированный фильтрат из растительного материала переносят количественно дистилированной водой (3x5 мл) в делительную воронку и подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH~1.

Сухой остаток из почвы растворяют в 20 мл 0,01н соляной кислоты и также переносят в делительную воронку.

Раствор промывают диэтиловым эфиром и и-гексаном по 25 мл. Растворители отбрасывают. Раствор нейтрализуют твердым бикарбонатом натрия до pH 6-7. Этирилом извлекают тремя порциями диэтилового эфира по 50 мл в течение 5-х минут.

Объединенный экстракт сушат над безводным сернокислым натрием. Половину высшенного эфирного экстракта из растительного материала помещают в круглодонную колбу на 250 мл. Растворитель отгоняют на ротационном испарителе.

Очищенный эфирный экстракт из почвы также отгоняют на ротационном испарителе.

При недостатке в пробе коэкстрактивных веществ (особенно при анализе травянистых обрезцов) очистку можно провести на колонке с силикагелем. 3 г силикагеля переносят диэтиловым эфиром в стеклянную бюретку на 25 мл, на дно которой предварительно помещают тампон стекловолокна. Растворителю дают стечь до уровня силикагеля. Затем открывают края и через колонку пропускают высушенный эфирный экстракт пробы.

Этиrimол элюируют 60 мл смеси метанол:эцетон:диэтиловый эфир =1:2:7. Растворители упаривают до суха.

2.6.3. Условия хроматографирования

Сухой остаток растворяют в небольшом количестве метанола и количественно переносят на пластиинку "Silufol" или стеклянную пластиинку с тонким слоем силикагеля. Справа наносят стандартные растворы препарата с содержанием 2, 3 и 10 мкг этиrimола и проводят хроматографирование в системе подвижных растворителей хлороформ:метанол (10:1) - при работе с пластиинкой "Silufol" или гексан:эцетон (3:2) - для стеклянных хроматографических пластиинок. Хроматографическую камеру в течение 2-х часов насыщают парами подвижных растворителей, для чего стеникамеры обкладывают фильтровальной бумагой, которая пропитывается подвижными растворителями.

После окончания хроматографирования пластиинку извлекают из камеры и сушат на воздухе до удаления паров растворителя.

Для обнаружения этиrimола пластиинку "Silufol" помещают под "хроматоскоп". Препарят обнаруживается в виде темных пятен на зеленом фоне (пластиинки с люминофорной добавкой). Предел обнаружения - 0,2 мкг. Контуры пятен отмечают иглой, после чего пластиинку помещают в камеру с парами хлора, для этого в экскаватор приливают 50 мл 1,5%-го раствора марганцевокислого калия и 50 мл 10%-го водного раствора соляной кислоты. Через 30 минут камера готова для использования. Пластиинку выдерживают в камере 5 минут и затем на воздухе в течение одного часа, для удаления избытка хлора. После этого ее обрабатывают реактивом М и в течение 5 минут облучают УФ-светом. Этиrimол обнаруживается в виде фиолетовых пятен на желтом фоне. Величина $R_f = 0,43 \pm 0,01$.

Стеклянные пластинки обрабатывают реагентом №2. Этиримол проявляется в виде яркокрасных пятен с величиной $R_f=0,50-0,55$.

2.7. Обработка результатов анализа

Оценка содержания этиримола на хроматограммах проводится сравнением площади и окраски пятен стандарта с пятнами пробы.

Для определения содержания этиримола в пробах используют формулы:

а) в воде и почве $X = \frac{10^5 \cdot A}{a \cdot R}$

где X - содержание этиримола в пробе, мг/л или мг/кг;

A - количество препарата в пробе, найденное сравнением со стандартом, мкг;

a - объем или масса пробы, мл или г;

R - процент определения, найденный предварительно, %.

б) в растительном материале

$$X = \frac{10^5 \cdot A}{a \cdot k}$$

где X - содержание этиримола в пробе, мг/кг;

k - коэффициент, равный в случае зерна - 0,01

в случае травы - 0,005.

Остальные обозначения те же.

3. Требования безопасности

Соблюдаются требования безопасности, обычно рекомендуемые для работы с органическими растворителями и УФ-светом.

4. Настоящие методические указания подготовлены кандидатом химических наук Чмилем В.Д., старшим инженером Чудковой С.В. (Всесоюзный НИИ гигиены и токсикологии полимерных и пластических масс, г.Киев, Героев обороны, 6), кандидатом с/х наук Красных А.А., Павловой Л.Г. (Всероссийский НИИ зернотрест растений, Рамонь Воронежской обл.).

СОДЕРЖАНИЕ

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДА, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии.	I
2. Методические указания по определению ХОП и симтриазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГХХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблоках методом ТСХ.	23
 ФОСФОРОГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ	
1. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГХХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению болстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГХХ.	36
3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита - аминометилбензойной кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале.	46
4. Методические указания по определению остаточных количеств дуробана в воде, почве, лесной растительности и биосредах методом ТСХ.	54
5. Временные методические указания по определению каунтора в растениях сахарной свеклы и почве методом ТСХ.	61

6.	Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ.	67
7.	Временные методические указания по определению обунака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водоемов.	76
8.	Временные методические указания по определению протиофоса в растительном материале, почве и воде методами ГЖХ и ТСХ.	82
9.	Временные методические указания по определению селекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГЖХ.	91
10.	Временные методические указания по определению хлорофоса энзимно-хроматографическим методом в листьях белладонны и траве мяты перечной.	98
11.	Методические указания по определению в зерне и продуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззараживания зерна и зернохранилищ, хроматографическими методами.	105

АЗОТСОДЕРЖАНИЕ ПЕСТИЦИДОВ

1.	Методические указания по определению остаточных количеств акрекса, диносеба, каратана, ДНОКа в воде, почве и растительном материале хроматографическими методами.	119
2.	Временные методические указания по определению байгона методом ГЖХ в молоке.	138
3.	Временные методические указания по определению барнона в воде, почве, растениях методом ГЖХ.	148

- | | |
|--|-----|
| 4. Методические указания по определению кронетона в воде, почве, корнеклубнеплодах и растительном материале ТСХ. | 154 |
| 5. Временные методические указания по определению ридомила методом хроматографии в воде, почве, растительном материале. | 160 |
| 6. Временные методические указания по определению ровраля методом ТСХ в воде, почве, томатах, картофеле, винограде, виноградном соке и вине. | 168 |
| 7. Временные методические указания ронилана в растительной продукции, почве и воде ТСХ и ГХХ. | 175 |
| 8. Временные методические указания по определению эвисекта в растительной продукции, почве и в воде ТСХ. | 182 |
| 9. Временные методические указания по определению этиримола в растительной продукции, почве и воде ТСХ. | 188 |

ПРОЧИЕ ПЕСТИЦИДЫ

- | | |
|---|-----|
| 1. Временные методические указания по определению геранилбутирата методом ГХХ и ТСХ в почве, воде, корнеплодах и листьях сахарной свеклы. | 195 |
| 2. Временные методические указания по определению бромпропилата(неорона) в яблоках и цитрусовых методом газовой хроматографии. | 206 |
| 3. Временные методические указания по определению иллоксана в воде и почве методом ГХХ. | 211 |
| 4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. | 217 |

5. Временные методические указания по определению остаточного методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях.	224
6. Методические указания по определению хлората маргания в почве, воде, растениях (подсолнечнике, лука) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами.	230
7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов ивенильного горючона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ.	247
Дополнения	258

Л- 71958 от 20.1.83 г. Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ