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

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

ЧАСТЬ XIII-я

Москва - 1983

gost.e-ecolog.ru

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

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

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, агрохимических, 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 ИМПиТМ им. Марциновского Е.И. и лабораторным советом при Главном санитарно-эпидемиологическом управлении Минздрава СССР.

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

А.И.Заиченко

22 октября 1981 г.

№ 2461-81

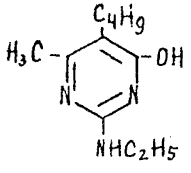
Временные методические указания по определению этиримола в растительной продукции, почве и воде тонкослойной хроматографией

I. Краткая характеристика препарата

I.I. Этиримол

I.2. 5-бутил-2-этиламино-6-метил-пиримидин-4-ол

I.3. Структурная формула



Молекулярная масса 209,3

I.4. Мильго, милькурб супер, мильстем

I.5. Химически чистое соединение этиримола представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 159-160°С. Плохо растворимо в воде и ацетоне. Растворимо в хлороформе, трихлорэтилене, диэтиловом эфире и водных растворах сильных кислот и оснований. Препарат малотоксичен для теплокровных животных. $ЛД_{50}$ 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.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

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

2.I.2. Метрологическая характеристика метода приведена в таблице.

Таблица

Метрологическая характеристика методе определения этиримола с помощью тонкослойной хроматографии

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

Анализируемая 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,I			
Зерно, трава, почва	II,8			

2.I.3. Избирательность метода

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

2.2. Реактивы и растворы

Ацетон, х.ч. ГОСТ 2603-79

Н-гексан, х.ч. ТУ 6-09-3375-78

Хлороформ, х.ч. ГОСТ 3I06-74

Эфир для наркоза, Фармакопея СССР

Метиловый спирт, х.ч. ГОСТ 6995-67

Кислота соляная, х.ч.

Кислота уксусная, ледяная, х.ч. ГОСТ 6I-75

Натрий сернокислый, безводный, чда ГОСТ 4166-76

О-Толидин, чда МРТУ 6-09-6337-69

Калий йодистый, х.ч. ГОСТ 4232-74

Висмут азотнокислый, чда ГОСТ 4110-75

Натрий двууглекислый, чда ГОСТ 4201-66

Калий марганцевокислый,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 120°С.

Кальций сернокислый, безводный,чда, ГОСТ 3210-74
Этиримол,х.ч.

2.2.1. Приготовление стандартного раствора

10 мг химически чистого этиримола 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 азотнокислого висмута растворяют в смеси 40 мл дистиллированной воды и 100 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-1М, ТУ 25-11-917-74
Вакуумный водоструйный стеклянный насос, ГОСТ 10696-75
Мерные колбы на 100 мл, ГОСТ 1770-74
Делительные воронки на 1 л, ГОСТ 8613-75
Водяная баня, ТУ 46-22-608-75
Микропипетки, ГОСТ 20292-74
Электроплитка, ГУ 92-275-76
Сушильный шкаф, ТУ 64-1-1411-76Е
Стеклянный лабораторный холодильник, ХПТ, ГОСТ 9499-70
Воронка Бюхнера, диаметр 13 см, ГОСТ 9147-73
Колба Бунзена на 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 9х12 см
Пульверизатор стеклянный, ГОСТ 1770-74
Камера для хроматографирования, ГОСТ 10565-73
Камера для опрыскивания, ТУ-11-430-70.

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Приготовление пластинок

Для приготовления сорбционной массы из силикагеля на 10 пластинок 9х12 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. Этиримол экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира по 50 мл в течение 3-х минут. Объединенный эфирный экстракт сушат над безводным сернокислым натрием и концентрируют на ротационном испарителе до объема 0,2-0,3 мл. Температура водяной бани 40-45°С. Остаток удаляют в токе воздуха.

Почва. 100 г измельченной почвы помещают в плоскодонную колбу. Этиримол 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°С. Остаток удаляют в токе воздуха.

Растительный материал (зерно, трава).

Тщательно измельченную пробу (100 г зерна, 20 г травы) помещают в плоскодонную колбу на 500 мл с пришлифованной пробкой, заливают 200 мл метанола и помещают на 15 минут на аппарат для встряхивания. Экстракт фильтруют через бумажный фильтр "черная лента" на воронке Бюхнера под вакуумом. Осадок на фильтре промывают двумя порциями метанола (2х200 мл в случае зерна и 2х150 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°С.

2.6.2. Очистка экстракта.

Сконцентрированный фильтрат из растительного материала переносят количественно дистиллированной водой (3х5 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 н-гексаном по 25 мл. Растворители отбрасывают. Раствор нейтрализуют твердым бикарбонатом натрия до pH 6-7. Этиримол извлекают тремя порциями диэтилового эфира по 50 мл в течение 5-х минут.

Объединенный экстракт сушат над безводным сернокислым натрием. Половину высушенного 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 наличии в пробе коэкстрактивных веществ (особенно при анализе травянистых образцов) 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 кран и через колонку пропускают высушенный эфирный экстракт пробы.

Этиримол элюируют 60 мл смеси метанол:ацетон:диэтиловый эфир =I:2:7. Растворители упаривают досуха.

2.6.3. Условия хроматографирования

Сухой остаток растворяют в небольшом количестве метанола и количественно переносят на пластинку "Silufol" или стеклянную пластинку с тонким слоем силикагеля. Справа наносят стандартные растворы препарата с содержанием 2, 3 и I0 мкг этиримола и проводят хроматографирование в системе подвижных растворителей хлороформ:метанол (I0:I)- при работе с пластинками"Silufol " или гексан:ацетон (3:2)- для стеклянных хроматографических пластинок. Хроматографическую камеру в течение 2-х часов насыщают парами подвижных растворителей, для чего стенки камеры обкладывают фильтровальной бумагой, которая пропитывается подвижными растворителями.

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

Для обнаружения этиримола пластинку "Silufol" помещают под "хроматоскоп". Препарат обнаруживается в виде темных пятен на зеленом фоне (пластинки с люминесцентной добавкой). Предел обнаружения - 0,2 мкг. Контуры пятен отмечают иглой, после чего пластинку помещают в камеру с парами хлора, для этого в эксикатор приливают 50 мл I,5%- го раствора марганцевокислого калия и 50 мл I0%-го водного раствора соляной кислоты. Через 30 минут камера готова для использования. Пластинку выдерживают в камере 5 минут и затем на воздухе в течение одного часа, для удаления избытка хлора. После этого ее обрабатывают реактивом №I и в течение 5 минут облучают УФ-светом. Этиримол обнаруживается в виде фиолетовых пятен на желтом фоне. Величина R_f=0,43±0,0I.

Стеклянные пластинки обрабатывают реактивом №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 $$X = \frac{10^5 \cdot A}{a \cdot R \cdot к}$$

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

к- 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 Чулковой 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 защиты растений, Рамонь Воронежской обл.).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

Стр.

I. Временные методические указания указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДД, -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 ГЖХ. I2

3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и блоках методом ТСХ. 23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

I. Методические указания по определению афоса в воздухе рабочей зоны методами ГЖХ и ТСХ. 29

2. Временные методические указания по определению бомстара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЖХ. 36

3. Методические указания по определению глифосата и его метаболита- аминометилфосфоновой кислоты методом хроматографии в воде, почве, растительном материале. 46

4. Методические указания по определению остаточных количеств дурсбана 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. 6I

6. Методические указания по определению метилмеркаптофоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хмеля ГЖХ и ТСХ. 67

7. Временные методические указания по определению офунака 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

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

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 ГЖХ. 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

I. Временные методические указания по определению гранилбутирата методом ГЖХ 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 ГЖХ. 211

4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

5. Временные методические указания по определению омайта методами ГЖХ и ТСХ в почве, в воде и растениях. 224

6. Методические указания по определению хлората магния в почве, воде, растениях (подсолнечнике, луке) и в воздухе полярографическим и хроматографическим (ТСХ) методами. 230

7. Временные методические указания по определению остаточных количеств некоторых аналогов ювенильного гормона (алтосида, алтозара и п-бромфенилового эфира гераниола) в растениях картофеля и почве методами ТСХ и ГЖХ. 247

Дополнения 258

М- 71958 от 20.I.83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873
Типография ВАСХНИЛ

gost.e-ecolog.ru