

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

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИ-  
ЦИДОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ, КОРМАХ И ВНЕШ-  
НЕЙ СРЕДЕ

ЧАСТЬ XII-я

Москва - 1983

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

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 био-препаратов 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 ИМПТИ им. Маршановского 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

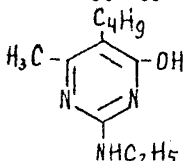
Временные методические указания  
по определению этиримол в растительной продукции,  
почве и воде тонкослойной хроматографией

I. Краткая характеристика препарата

I.1. Этиримол

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

I.3. Структурная формула



Молекулярная масса 209,8

I.4. Мильго, милькурб супер, мильстем

I.5. Химически чистое соединение этиримол представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 159-160°C.

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

LD<sub>50</sub> для крыс при оральном введении составляет 6 340 мг/кг. Выпускается в форме коллидных растворов с содержанием 250-280 г/л действующего вещества.

## 2. Методика определения этиримоло

### 2.1. Основные положения

#### 2.1.1. Принцип метода

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

2.1.2. Метрологическая характеристика метода приведена в таблице.

Таблица

Метрологическая характеристика метода определения этиримоло с помощью тонкослойной хроматографии  
Диапазон определяемых концентраций 0,05-1,0 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			

#### 2.1.3. Избирательность метода

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

### 2.2. Реактивы и растворы

Ацетон, х.ч. ГОСТ 2608-79

Н-гексан, х.ч. ТУ 6-09-8975-78

Хлороформ, х.ч. ГОСТ 9106-74

Эфир для наркоза, Фармакопей СССР

Метиловый спирт, х.ч. ГОСТ 6995-67

Кислота соляная, х.ч.

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

Нитрий сернокислый, безводный, чда ГОСТ 4166-76

О-Толуидин, чда МРТУ 6-09-6337-69

Кальк подкислый, х.ч. ГОСТ 4282-74

Висмут азотнокислый, чда ГОСТ 4110-75

Натрия двуурекисный, чда ГОСТ 4201-76

Калий марганцевокислый, чда, ГОСТ 20490-75

Силикагель л/м 5/10 (ЧССР)

Силикагель КСК, №2 ГОСТ 3956-76. Силикагель измольчают 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°C.

Кальций сернокислый, безводный, чда, ГОСТ 8210-74

Этиримол, х.ч.

### 2.2.1. Приготовление стандартного раствора

10 мг химически чистого этиримоле 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 46-22-603-75

Микропипетки, ГОСТ 20292-74

Электроплитка, ГУ 92-275-76

Сушильный шкаф, ТУ 64-1-1411-76Б

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 10594-72

Стеклянные пластинки 9x12 см

мультиверизатор стеклянный, ГОСТ 1770-74

Камера для хроматографирования, ГОСТ 10565-73

Камера для опрыскивания, ТУ-ИИ-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 n-гексана. Растворители отбрасывают. После этого pH водной пробы доводят до 6-7 добавлением твердого бикарбоната натрия. Этирилом экстрагируют тремя порциями диэтилового эфира по 50 мл в течение 3-х минут. Объединенный эфирный экстракт сушат над безводным сернистым натрием и концентрируют на ротационном испарителе до объема 0,2-0,3 мл. Температура водной ванны 40-45°C. Остаток удаляют в токе воздуха.

Почва. 100 г измельченной почвы помещают в плоскодонную колбу. Эфиром 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, 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" 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 дистиллированной водой (3x5 мл) в делительную воронку и подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH~1.

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

Раствор промывают диэтиловым эфиром и n-гексаном по 25 мл. Растворители отбрасывают. Раствор нейтрализуют твердым бикарбонатом натрия до pH 6-7. Эфиром 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 стекловолноне. Растворителю дают стечь до уровня силикагеля. Затем открывают край и через колонку пропускают высушенный эфирный экстракт пробы.

Этиримол элюируют 60 мл смеси метанол:эцетон:диэтиловый эфир =1:2:7. Растворители уперивают 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 10 мкг этиримола и проводят хроматографирование в системе подвижных растворителей хлороформ:метанол (10:1) — при работе с пластинками "Silufol" или гексан:эцетон (3:2) — для стеклянных хроматографических пластинок. Хроматографическую камеру в течение 2-х часов насыщают парами подвижных растворителей, для чего стенки камеры оклеивают 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 1,5%-го раствора марганцевокислого калия и 50 мл 10%-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 KI и в течение 5 минут облучают УФ-светом. Этиримол обнаруживается в виде кислотных пятен на желтом фоне. Величина  $R_f = 0,45 \pm 0,01$ .

Стеклообразные пластинки обрабатывают реактивом №2. Этиримол проявляется в виде яркочерных 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

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

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 Чилием 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

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

	Стр.
1. Временные методические указания по определению ХОП (ДДТ, ДДЭ, ДДД, -ГХЦГ) в рыбе и рыбной продукции методом газожидкостной хроматографии.	1
2. Методические указания по определению ХОП и симтриазиновых пестицидов при их совместном присутствии в почве с помощью ГЛХ.	12
3. Временные методические указания по определению остаточных количеств митрана в воде, сливах и яблочках методом ТСХ.	23

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению азота в воздухе рабочей зоны методами ГЛХ и ТСХ.	29
2. Временные методические указания по определению бопастара в ботве и клубнях картофеля, листьях и стеблях хлопчатника, капусте, почве и воде ТСХ и ГЛХ.	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.	61

6. Методические указания по определению метилмеркапто-  
фоса в воде, почве, винограде и зеленой массе хме-  
ля ГЖХ и ТСХ. 67
7. Временные методические указания по определению офу-  
нака методами ГЖХ и ТСХ в почве, растениях, воде водое-  
мов. 76
8. Временные методические указания по определению протио-  
фоса в растительном материале, почве и воде методами  
ГЖХ и ТСХ. 82
9. Временные методические указания по определению се-  
лекрона в растительной продукции, почве и воде ТСХ  
и ГЖХ. 91
10. Временные методические указания по определению хлоро-  
фоса энзимно-хроматографическим методом в листьях  
белладонны и траве мяты перечной. 98
11. Методические указания по определению в зерне и про-  
дуктах его переработки ФОП, применяемых для обеззаражи-  
вания зерна и зернохранилищ, хроматографическими мето-  
дами. 105

#### АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕСТИЦИДЫ

1. Методические указания по определению остаточных коли-  
честв 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 роваля 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 ГЭХ. 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 ГЭХ 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 ГЭХ. 211
4. Временные методические указания по хроматографическому определению изатрина в почве и воде. 217

- |   |     |
|---|-----|
| 5. Временные методические указания по определению омаита 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 |

Л- 71958 от 20. I. 83г Тираж 2000 экз., заказ № 1873

Типография ВАСХНИЛ