МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

Всесоюзный научно-исследовательский институт
гигиены и токсикологии пестицидов, полимеров
и пластических масс

# МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ

## СБОРНИК МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ И РЕКОМЕНДАЦИЙ

К И Е В - 1 9 9 0 г.

gost.e-ecolog.ru

"УТВЕРЖДАЮ"
Заместитель Главного Государственного
санитарного врача СССР

" 8 " июня 1989 г.

№ 5030-89

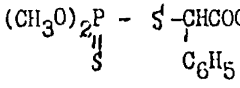
# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЦИДИАЛА (ФЕНТОАТА) В ПОЧВЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

(дополнение к методическим указаниям №3222-85 от 11.3.85 г.)

## I. Краткая характеристика препарата

Цидиал – 0,0-Диметил- S-/α-(этоксикарбонил)бензил/дитиофосфит – (фентоат, элсан, паптион)

Структурная формула



$C_{12}H_{17}O_4PS_2$

М.м. 320,4

Маслянистая жидкость со специфическим неприятным запахом, t кип. 78-80°С при $2,5.10^{-5}$мм рт.ст. Плохо растворим в воде (0,02%), хорошо растворим во многих органических растворителях.

Выпускается в виде 50%-ного концентрата эмульсии, смачивающегося порошка, дуста, гранул. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,15 мг/м$^3$, МДУ в плодах 0,1 мг/кг, ОДК в почве 0,4 мг/кг.

## 2. Методика газохроматографического и тонкослойнохроматографического определения цидиала в почве

### 2.1. Основные положения

### 2.1.1Принцип метода

Метод основан на извлечении цидиала из почвы смесью ацетон-0,05 н водный раствор хлористого кальция (1:1) с последующей реэкстракции в н-гексан и дальнейшем определении методами газо-

жидкостной (ГЖХ) и тонкослойной (ТСХ) хроматографии.

ГЖХ определение проводят с термоионным детектором (ТИД), колонка стеклянная 1000 х 3,5 мм, фаза 5% $S$ Е-30 на хроматоне N-AW-HMDS ;.

ТСХ определение проводят после очистки экстракта углем ОУ-А. Хроматографирование проводят в тонком слое пластинок "Силуфол", подвижная фаза гексан-ацетон 3:1; Проявляющий реагент либо на основе бромфенолового синего с азотнокислым серебром, либо на основе 4-(п-нитробензил)пиридина с тетраэтиленпентамином.

2.1.2. Метрологическая характеристика методов

ГЖХ. Диапазон линейной зависимости величины хроматографического сигнала от количества введенного в хроматограф препарата цидиала 0,5-15 нг. Нижний предел обнаружения цидиала 0,5 нг. Нижний предел обнаружения цидиала в почве 0,004 мг/кг.

$\bar{C}$ - среднее значение определения 93%

$S$ - стандартное отклонение 95%

Доверительный интервал среднего при p=0,95, n= 15 ±5,6%

ТСХ . Нижний предел обнаружения цидиала на пластинке обоими реагентами 1 мкг. Нижний предел обнаружения цидиала в почве 0,04 мг/кг

Среднее значение определения 94%

$S$ - стандартное отклонение 7,8%

Доверительный интервал среднего при p=0,95, n=10 - ±6%.

2.1.3. Избирательность метода

Определению могут мешать фосфорорганические пестициды (ФОП), имеющие в рекомендуемых условиях ГЖХ определения близкое $t$ удерживания, а в условиях ТСХ близкое значение $R_f$ . Сочетание рекомендуемых в методике условий анализа ГЖХ и ТСХ позволяет идентифицировать цидиал в присутствии других ФОП.

2.2. Реактивы, растворы, материалы

Ацетон, х.ч., ГОСТ 2603-79

н-Гексан х.ч., ТУ 6-09-3375-78

Бензол х.ч., ГОСТ 5955-81

Кальций хлористый, ч., ГОСТ 4468-77

Уголь активированный ОУ-А

Натрия сульфат безводный, ч., ГОСТ 4166-76

Пластинки "Силуфол" (15 х 15 см) "Хемапол", ЧССР

Бумажные фильтры легко фильтрующие (красная лента)

Хроматон N-AW-HMДС (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30, (Хемапол, ЧССР)

Азот - газ особой чистоты, содержание $O_2$ не более 0,003%, ГОСТ 9293-74

Водород из баллона или получаемый из генератора водорода

Воздух из баллона или нагнетаемый компрессором

Основной стандартный раствор (ОСР) цидиала в ацетоне 500 мкг/мл (0,5 мг/мл) готовят растворением 50 мг пестицида (в стеклянной колбе) в 100 мл ацетона. Хранят в холодильнике не более 6 месяцев.

Рабочие стандартные растворы цидиала 50 мкг/мл (а), 5 мкг/мл (б) и 1 мкг/мл (в) готовят разведением основного стандартного раствора:

а) 1 мл ОСР до 10 мл ацетоном; б) 1 мл раствора "а" до 10 мл ацетоном; в) 1 мл раствора "б" до 5 мл ацетоном. Рабочие стандартные растворы хранят в холодильнике не более 1 месяца.

Проявляющие реагенты:

№1 - а) Раствор 0,05 г бромфенолового синего в 10 мл ацетона разбавляют до 100 мл 1%-ным водно-ацетоновым (вода-ацетон 1:3) раствором азотнокислого серебра; б) 5%-ный водный раствор уксусной кислоты. Реактивы устойчивы в течение 2-х месяцев.

№2 – а) 1%-ный раствор 4-(п-нитробензил)пиридина в ацетоне; б) 10%-ный раствор тетраэтиленпентамина в ацетоне. Используют свежеприготовленные растворы.

2.3. Приборы и посуда

Хроматограф марки "Цвет" или аналогичный с ТИД

Колонка хроматографическая т стеклянная (1000 х 3,5 мм), заполненна хроматоном N-AW-HMDS с 5% SE-30

Прибор для отгонки растворителей (ротационный вакуумный испаритель) тип ИР-1М, ТУ 25-11-917-76

Аппарат для встряхивания колб, АВУ-60, ТУ 64-1-2451-78

Колбы мерные вместимостью 25,50,100 мл,ГОСТ 1770-74

Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 50,250 мл, ГОСТ 10394-72

Колбы грушевидные вместимостью 50 мл ОКШ 50-14/23 ТС,ГОСТ 10394-72

Воронки химические,ГОСТ 8613-75

Воронки делительные вместимостью 250 мл

Пипетки на 0,1; 1; 5; 10 мл,ГОСТ 1770-74

Микрошприцы на 10 мкл МШ-10 ТУ Е-2.833.024

Хроматографическая камера; ГОСТ 10565-75

Пульверизаторы стеклянные,ГОСТ 10391-74

2.4. Подготовка к определению

2.4.1. Отбор,хранение и доставка проб

Отбор проб почвы производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов, утвержденными заместителем Главного Государственного санитарного врача СССР 21.08.1979 №2051-79

2.4.2. Подготовка образца для установления воздушно-сухого веса анализируемой почвы

Почву перед анализом просеивают через почвенное сито и анализируют в естественно-влажном состоянии. Параллельно с анализируемым образцом готовят навеску почвы и высушивают ее на воздухе при комнатной температуре для установления содержания влаги.

2.5. Описание определения

2.5.1. Экстракция

25 г почвы помещают в коническую колбу, заливают 50 мл смеси ацетон-0,05 н водный раствор $CaCl_2$ (1:1) и экстрагируют в течение 20 мин на аппарате для встряхивания. Экстракт фильтруют через ватный тампон в делительную воронку емк. 250 мл. Экстракцию повторяют еще раз, объединяют экстракты. К объединенному экстракту прибавляют 100 мл дистиллированной воды и реэкстрагируют пестицид н-гексаном 3 х 30 мл, осторожно встряхивая каждый раз по 2-3 мин. Гексановые экстракты через слой безводного сульфата натрия (~10 г), насыпанного на ватный тампон в химическую воронку, сливают в колбу для отгонки растворителей. Упаривают растворитель до ~ 0,3 мл на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани 45°С. Остаток растворителя испаряют досуха при комнатной температуре. К сухому остатку прибавляют 1 мл н-гексана и анализируют методом ГЖХ.

2.5.2. Очистка экстракта

Для определения цидиала методом ТСХ, полученный экстракт необходимо очистить. н-Гексан (1 мл) упарить досуха. К сухому остатку прибавить 2 мл смеси бензол-ацетон 1:1 и 0,1 г угля ОУ-А, встряхнуть 2-3 мин, отфильтровать через фильтр "красная лента", промыть уголь смесью растворителей (бензол-ацетон 1:1) - общий объем 30 мл. Упарить экстракт до ~ 0,3 мл и анализировать методом ТСХ.

2.5.3. Определение цидиала

2.5.3.1. Условия ГЖХ определения

Хроматограф "Цвет- с ПИД:

- колонка стеклянная, длина 1 м, диаметр 3,5 мм, заполненная Хроматоном N-AW-HMDS (0,16-0,20 мм) с 5% SE-30;
- температура термостат колонки 210°С;
- температура испарителя 230°С;
- расход газа-носителя 22 мл/мин; водорода 14-17 мл/мин, воздуха 400 мл/мин;
- рабочая шкала электрометра $2.10^{-10}$а;
- скорость протяжения ленты 240 мм/час.

Вводят в хроматограф последовательно по 3-5 мкл стандартного раствора цидиала, содержащего 0,5-2 мкг/мл пестицида, а затем такой же объем пробы. Нижний предел обнаружения 0,5 нг. Время удерживания цидиала 3,0 мин.

Количественное определение проводят методом абсолютной калибровки по высоте или площади хроматографических пиков.

2.5.3.2. Условия ТСХ определения

На пластинку "Силуфол" с помощью капилляра или микропипетки наносят пробу, ополаскивая колбу 3-4 раза небольшими количествами (0,1 мл) н-гексана. На эту же пластинку наносят стандартные растворы (2-20 мкг) цидиала. Пластинку хроматографируют в подвижной фазе (ПФ) гексан-ацетон 3:1 (подъем ПФ на 10 см). После удаления растворителя с пластинки, ее опрыскивают проявляющим реагентом.

При использовании реагента №1 опрыскивают пластинку раствором бромфенолового синего с $AgNO_3$, нагревают 5 мин при 110°С и обесцвечивают фон обработкой пластинки 5%-ным раствором уксусной кислоты. Цидиал обнаруживается в виде синих пятен на желтом фоне, $R_f$ = 0,38. Нижний предел обнаружения 1 мкг.

При использовании реагента №2 опрыскивают пластинку 1%-ным ацетоновым раствором 4-(п-нитробензил)пиридина, нагревают 5 мин при 150°С и опрыскивают 10%-ным ацетоновым раствором тетраэтиленпентамина. Цидиал обнаруживается в виде синих пятен на белом фоне. Нижний предел обнаружения 1 мкг.

Количественное определение цидиала проводят путем сравнения интенсивности окраски и размера пятен проб с пятнами стандартных растворов на одной пластинке.

2.6. Обработка результатов анализа.

2.6.1. ГЖХ Расчет результатов анализа проводят по следующей формуле;

$$X = \frac{C \cdot H \cdot \mathcal{V}}{H_{ст} \cdot \mathcal{V}_I \cdot P}$$ , где

X – содержание пестицида в пробе мг/кг;

C – количество пестицида в хроматографируемом объеме стандартного раствора, мкг;

$H_{ст}$ – высоат (площадь) пика на хроматограмме стандарта мм ($мм^2$);

H – высота (площадь) пика а на хроматограмме пробы, мм ($мм^2$);

$\mathcal{V}_I$ – хроматографируемый объем пробы, мл;

$\mathcal{V}$ – общий объем анализируемого экстракта, мл;

P – масса анализируемой пробы,г.

2.6.2. ТСХ . Расчет содержания цидиала в пробе проводят по формуле:

$$X = \frac{A}{P}$$ , где

A – количество пестицида в анализируемой навеске, найденное на пластинке по сравнению со стандартами, мкг;

P – масса образца, взятого для анализа,г.

3. Требования безопасности

Соблюдать все необходимые требования при работе в химических лабораториях с органическими растворителями и токсическими веществами.

4. Разработчики: Письменная М.В. (ВНИИГИНТОКС, г.Киев)



gost.e-ecolog.ru