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
А.И.ЗАЙЧЕНКО
"8" июля 1987 г. №4335-87

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭТИЛЕНБИСДИТИОКАРБАМАТОВ (ЦИНЕБ, МАНЕБ, ПОЛИКАРБАЦИН, МАРЦИН, КУПРАЦИН-I) И ПРОДУКТА ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ (ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНЫ) В ВОДЕ И РАСТИТЕЛЬНОМ МАТЕРИАЛЕ МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

I. Краткая характеристика препаратов приведена в таблице I.

2. Методика определения этиленбисдитиокарбаматов и продукта их превращения (этилентиомочевины) В воде и растительном материале

2.I. Основные положения

2.I.I. Принцип метода

Метод основан на хроматографировании исследуемых соединений в слое сорбента (силикагель) после извлечения органическим растворителем в виде комплексного соединений с ионами кобальта.

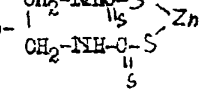
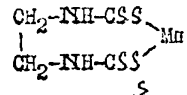
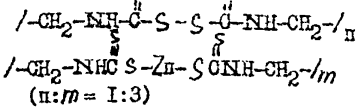
2.I.2. Метрологическая характеристика метода

Диапазон определяемых концентраций 0,0I-0,5 мг/кг (мг/л)

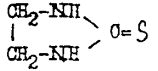
Препарат	Объект	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение	Доверительный интервал среднего; n=5, p=0,95
Поликарбацин	Вода	80	±3,5	80±4,5
	Растения	70	±6,9	70±7,9
Манеб	Вода	80	±5,0	80±5,8
	Растения	70	±6,5	70±7,8

Таблица I

Физико-химические свойства дитиокарбаматов

№ пп	Препарат хим.название	Структурная формула	Мол. масса	$T_{пл}$	Растворимость
I.	Цинеб (этилен-I,2-бис-дитиокарбамат цинка		275,75	I40-I60°C	в воде 0,0I г/л при 20°C, хорошо растворим в разбавленной щелочи
2.	Манеб (II,II-Этилен-бис-дитиокарбамат марганца		$(265,3)_x$	I00	плохо растворим в воде
3.	Поликарбацин (комплексное соединение полиэтилентиурамдисульфида и этилен-бис-дитиокарбамата цинка I:3)	 (n:m = I:3)	–	–	Растворим в разбавленной щелочи, диметилформамида
4.	Купрацин-I (комплексное соединение этилен-бис-дитиокарбаматов меди и цинка I:9)	–	–		Растворим в разбавленной щелочи, диметилформамиде

Продолжение таблицы I.

№ пп:	Препарат, хим.название	Структурная формула	Мол. масса	$T_{пл.}$	Растворимость
5.	Марцинч (комплексное соединение этилен-бис-дитиокарбаматов марганца и цинка I:7)	—	—	—	Раствори в разбавленной щелочи, диметилформамиде
	Продукты превращения этилен-бис-дитиокарбаматов				
	Этилентиомочевина		I02	-	плохо раствори в воде, хорошо в ацетоне, хлороформе, а еще лучше в разбавленных щелочах

2.I.3. Избирательность метода

Определению не мешают хлор,фосфорорганические, азотсодержащие пестициды.

2.3. Реактивы, растворы, приборы

2.3.I. Реактивы, растворы

Хлороформ,хч.,ТУ-6-09-788-76

Гидрат окиси натрия,I% водный раствор

Сульфат натрия безводный,ч.,ГОСТ 4I66-76

Кобальт хлористый,хч.,ГОСТ 4525-77

Бензол,х.ч.,ГОСТ 5955-75

Диметилформамид,ч.,ГОСТ 20258-74

Серная кислота,чда.,ГОСТ 4204-77

Иод,3-5% водный раствор

Ацетонитрил,ч.,ТУ 6-09-3534-84

Иодид калия,чда.,ГОСТ 4232-74

Нитрат висмута основной,чда

Пластинки "Силуфол" (ЧССР)

Проявляющие реактивы: №I-3-5% водный раствор иода; №2 - реактив Драгендорфа. Приготовление реактива: Основной раствор: А) 3,85 г основного нитрата висмута растворяют в 55 мл дистиллированной воды и прибавляют 25 мл ледяной уксусной кислоты. Б) 3 г иодида калия растворяют в 20 мл дистиллированной воды. Растворы А и Б сливают вместе. Срок хранения до 6 мес в темном месте.

Рабочий раствор для обработки пластинок. К 7 мл основного раствора прибавляют 50 мл дистиллированной воды и I0 мл ледяной уксусной кислоты. Срок хранения в темном месте до I0 дней.

Стандартный раствор этилен-бис-дитиокарбамата готовят в I%-ном едком натре (I00 мкг/мл). Очистку препаратов проводить нельзя в связи с нерастворимостью их в обычно применяемых органических растворителях. При взятии навесок для приготовления стандартов производят перерасчет на I00%-ный препарат.

I0 мл стандартного раствора препарата в I%-ном едком натре нейтрализуют раствором серной кислоты, переносят в делительную воронку, прибавляют через сутки 0,I мл 0,5%-ного раствора хлористого кобальта и проводят экстракцию хлороформом или бензолом, дважды встряхивая по I0 мин с I0 мл растворителя в каждой порции. Растворитель сливают через слой безводного сульфата натрия, количественно переносят в прибор для отгонки растворителей и отгоняют до первоначального объема (I0 мл). Полученный раствор наносят в качестве стандарта на пластинку. I мл раствора содержит I00 мкг/мл препарата.

Стандартный раствор этилентиомочевины готовят в хлороформе (I00 мкг/мл).

2.3.2. Приборы и посуда

Посуда мерная по ГОСТ I770-74

Колбы конические н/ш емкостью 250 мл

Цилиндры мерные

Воронки химические, d= 7-9 см

Приборы для отгонки растворителей (с конусообразными колбами, емкостью 25 мл)

Колбы мерные (50,I00 мл)

Пипетки (I,5,I0 мл)

Микропипетки для нанесения стандартных растворов

Пипетки капиллярные для нанесения проб

Камера для хроматографирования

Стеклянный пульверизатор для опрыскивания пластинок

Водяная баня

Аппарат для встряхивания

2.4. Подготовка проб к анализу

Отбор проб производится в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб", утвержденными Зам.Главного Государственного санитарного врача СССР №2051-79.

Отобранные пробы хранят в холодильнике. Срок хранения 5-7 дней после отбора.

2.5. Проведение определения этилен-бис-дитиокарбамат ов

2.5.1. Экстракция

Вода. К 200 мл исследуемой воды в колбе с притертой пробкой приливают 200 мл 2%-ного водного раствора едкого натра, встряхивают 3-5 мин и оставляют на 40 мин, периодически встряхивают. Щелочный раствор нейтрализуют (по индикаторной универсальной бумаге) прибавлением разбавленной серной кислоты (1:1) и переносят в делительную воронку. К нейтральному раствору через сутки прибавляют 0,5 мл 0,5%-ного раствора хлористого кобальта в диметилформамиде. Образовавшееся комплексное соединение экстрагируют дважды по 30 мл хлороформом. Объединяют хлороформный экстракт, сушат безводным сульфатом натрия, концентрируют до объема 0,2-0,3 мл. Остаток количественно наносят на хроматографическую пластинку.

Растительный материал - (яблоки, капуста, картофел). 50 г пробы измельчают, помещают в коническую колбу на 250 мл, заливают 100 мл 0,2 н щелочи, экстрагируют в течение 1 часа, экстракцию повторяют 2 х 50 мл. К объединенному экстракту прибавляют серную кислоту в соотношении 1:1 до pH 6,7 и оставляют

на I сутки. Затем к пробе прибавляют 0,5 мл хлористого кобальта в диметилформамиде, хорошо перемешивают. Экстрагируют комплексное соединение дважды по 30 мл хлороформа. Объединяют хлороформный слой, сушат безводным сульфатом натрия, упаривают до объема 0,2-0,3 мл. Далее проводят определение методом ТСХ.

2.5.2. Проведение определения этилентиомочевины

Вода. Из 200 мл исследуемой пробы экстрагируют препарат дважды по 40 мл хлороформом. Экстракты отделяют, объединяют, сушат безводным сульфатом натрия, упаривают хлороформ до 0,2-0,3 мл. Остаток количественно наносят на пластинку "силуфол".

Растительный материал. К 25 г пробы приливают 50 мл хлороформа, встряхивают 30 мин. Экстракцию повторяют дважды. Раствор фильтруют, сушат хлороформный экстракт безводным сульфатом натрия, упаривают до объема 0,2-0,3 мл. Далее проводят определение методом ТСХ.

2.5.2. Определение методом ТСХ.

Пробу, сконцентрированную до объема 0,2-0,3 мл количественно наносят на хроматографическую пластинку на расстоянии 2 см от края. Диаметр пятна до I см. Колбу смывают несколько раз хлороформом, который наносят в эту же точку. Рядом наносят 2,4,6,I0 мкг стандартного раствора препарата. Пластинку первоначально хроматографируют в системе CCl_4 - бутанол (I00:0,75). После испарения растворителя хроматографируют вторично в системе бензол-ацетонитрил (9:I). После высушивания на воздухе пластинку обрабатывают проявляющим реактивом.

При обработке пластинки раствором иода (реактив №I) исходные вещества и этилентиомочевина проявляются в виде пятен белого цвета на синем фоне.

При обработке пластинки проявляющим реагентом №2 Э (реактив Драгендорфа) препараты проявляются в виде пятна кирпично-оранжевого цвета. Величина R_f составляет: этилен-бис-дитиокарбаматы-0,65; этилентиомочевина - 0,15.

2.5. Количественное определение.

Содержание а препарата в пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A}{P}$$, где

X - содержание препарата в пробе, мг/кг (мл/л);

A - количество препарата, найденное путем сравнения размера и интенсивности пятен пробы и стандартного раствора, мкг;

P - навеска анализируемой пробы, г (мл).

2.7. Требования безопасности

Выполняются в соответствии с "Правилами устройства, техники безопасности, производственной санитарии, противоэпидемического режима и личной гигиены при работе в лаборатории (отделениях, отделах) санэпидучреждений систем МЗ СССР №2255-81 от 20.II.81 г.

3. Разработчики

Клисенко М.А., Тивоненко В.А., Гиренко Л.Б., Морару Л.Е.
(ВНИИГИНТОКС, Киев).

gost.e-ecolog.ru