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 X

Москва - 1980

gost.e-ecolog.ru

" Утверждаю "

Заместитель Главного

государственного санитарного

врача Союза ССР

А.И. Заиченко

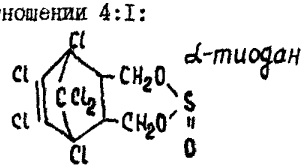
№ 1883 5. 06. 1978

Методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами

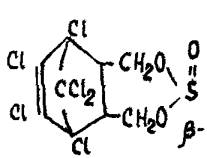
I. Краткая характеристика препарата

Тиодан - I,2,3,4,7,7-гексахлор-бицикло-(2,2,I)-гептен-2,5,6-бис-оксиметилен-сульфит - высокоэффективный инсектицид, рекомендован для применения на маточных плантациях земляники и черной смородины с запрещением использования ягод, собранных с обработанных участков, в пищу.

Тиодан состоит из двух изомеров: α-тиодана с температурой кипения I08-I09°С и β-тиодана с температурой кипения 296-298°С в соотношении 4:I:



α-тиодан



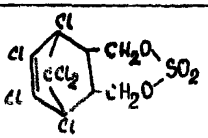
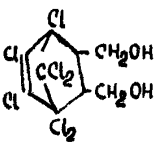
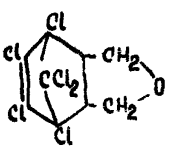
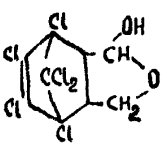
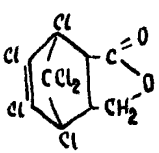
β-тиодан

Тиодан практически нерастворим в воде, умеренно растворим в большинстве органических растворителей. Под действием абиотических и биотических факторов тиодан может превращаться в тиодансульфат, тиоданалкоголь, эфиртиодан, гидроксиэфиртио-

дан и лактонтиодан (таблица I):

Таблица I

Продукты превращения тиодана

Название вещества	Структурная формула
Тиодансульфат	
Тиодандиол (тиоданалкоголь)	
Эфиртиодан	
Гидроксиэфиртиодан	
Лактонтиодан	

Наиболее токсичен тиодансульфат, продукты превращения, не содержащие в своей молекуле серу, в 100 раз менее токсичны, чем серосодержащие соединения.

2. Методика определения тиодана и продуктов его превращения в растительном материале и почве.

2.I. Принцип метода.

Метод основан на экстракции тиодана и продуктов его превращения из растительной пробы и почвы петролейным эфиром, очистке экстрактов на колонке, заполненной активированным углем марки КАД-молотый, и количественном определении методами тонкослойной или газо-жидкостной хроматографии.

Хроматографическое в тонком слое определение проводится на пластинках со слоем силикагеля марки КСК или Silufol UV-254 путем сравнения величины и интенсивности пятен свидетелей и пробы

Для газо-хроматографического определения используется колонка с 5% SE-30 длиной I м, детекторы электронного захвата (ДЭЗ) или постоянной скорости рекомбинации (ДПР). Количественное определение проводится сравнением высот пиков анализируемых и стандартных растворов.

2.I.I. Метрологическая характеристика метода

Предел обнаружения методом ТСХ составляет 0,I мг/кг, методом ГЖХ - для α-тиодана 0,002 мг/кг, для β-тиодана - 0,002 мг/кг, для тиодансульфата - 0,0I мг/кг. Степень извлечения препаратов составляет 87-93%.

2.2. Реактивы и растворы

Петролейный эфир, ч., (фракция 40-70°С), ТУ МХП I867-48

н-Гексан, х.ч.,ГОСТ 2603-63

Уголь активированный, КАД-молотый, МРТУ 6-09-I049-64

Натрий сернокислый, б/в, х.ч., ГОСТ 4I66-66

Силикагель КСК

Пластинки Silufol UV-254, Kavalier (ЧССР)

Хроматон N-AW-ДМЦС (0,I6-0,20 мм) с 5% SE-30 (ЧССР)

Проявляющие реактивы для ТСХ:

I. 0,2I г азотнокислого серебра (ГОСТ I277-63) растворяют в 0,5 мл воды, добавляют I,2 мл 2-феноксиэтанола (МРТУ 6-09-I46I-64) и доводят объем до 25 мл ацетоном (ГОСТ 2603-63).

2. 0,2I мг азотнокислого серебра растворяют в I,2 мл воды, добавляют I,2 мл 25% аммиака (ГОСТ 3780-64) и доводят объем до 25 мл ацетоном.

Стандартные растворы анализируемых веществ, содержащие по 5 мкг/мл вещества в н-гексане.

2.3. Приборы и посуда

Колбы конические со шлифами и пробками (тип КНКШ)

Колбы круглодонные со шлифами (тип ККШ)

Делительные воронки (тип УП)

Воронки (тип Iа)

Пробирки градуированные со шлифом, I0-I5 мл, (тип ПКШ)

Микропипетки, 0,I-0,2 мл

Колонки хроматографические стеклянные для очистки экстрактов, I5 х I,5 см

Хроматографическая камера

Камера для опрыскивания пластинок

Пульверизатор

Аппарат для встряхивания колб, любого типа

Вакуумный ротационный испаритель, любого типа

Хроматоскоп (хемоскоп)

Термостат, любого типа

Прибор для облучения УФ-светом с лампой ПРК-4, любого типа

Газовый хроматограф (серии "Цвет" или "Газохром"), снабженные детекторами электронного захвата (ДЭЗ) или постоянной скорости рекомбинации (ДПР)

Микрошприцы, 10 мкл

Колонки хроматографические стеклянные длиной 1 м, вн. диам. 3 мм

Секундомер

Бумажные фильтры

2.4. Подготовка к определению. Приготовление хроматографической колонки.

Колонка заполняется сернокислым натрием, б/в, (высота слоя 1 см) активированным углем (высота слоя - 2 см) и перед употреблением промывается н-гексаном.

2.5. Проведение определения

2.5.1. Экстракция

50 г измельченного растительного материала или почвы экстрагируют трижды 75 мл петролейного эфира при встряхивании в течение часа. Экстракты фильтруют через сернокислый натрий, б/в, слой 1,5-2 см в круглодонную колбу. Полученный экстракт концентрируют с помощью вакуумного испарителя до 5-6 мл. Далее пробу очищают на хроматографической колонке. В колонку осторожно вносят сконцентрированный экстракт и элюируют тиодан и продукты его превращения 30 мл н-гексана. Элюат концентрируют под вакуумом до 5-10 мл для ГЖХ или до 1-2 мл для ТСХ.

2.5.2. Хроматографическое в тонком слое определение

Для анализа отбирают часть пробы или берут всю пробу, петролейный эфир отгоняют и остаток растворяют в 0,5-0,8 мл диэтилового эфира. Образец и свидетели наносят на пластинку и хроматографируют в петролейном эфире. Пластинку просматривают в хроматоскопе или опрыскивают одним из проявляющих реагентов. Только после про-

ветривания на воздухе пластинки подвергают УФ-облучению. Тиодан и тиодансульфат проявляются в виде пятен коричневого цвета. Более четкие результаты получаются при применении первого проявителя. R_f α-тиодана - 0,I, β-тиодана - 0,35, тиодансульфата - 0,44.

Содержание препарата в пробе вычисляют по формуле:

$$X = A/P ,$$ где

X - содержание препарата в пробе, мг/кг,

A - количество препарата, найденное в пробе, мкг,

P - количествоисследуемой пробы, г.

2.5.3. Условия проведения газо-хроматографического анализа

Условия определения: температура испарителя - 220°С, термостата детектора - 2I0°С, термостата колонок - I90°С. Скорость газа-носителя (азот ос.ч. МРТУ 6-02-375-66) - I00 мл/мин. Шкала электрометра - $0,25.I0^{-I0}$ а. Время удерживания α-тиодана 3,2 мин, β-тиодана - 4,2 мин, тиодансульфата - 6,8 мин, тиоланалкоголя - 5,2 мин, эфиртиодана - I,I мин, гидроксиэфиртиодана - 2,5 мин, лактонтиодана - 3,0 мин.

Количественное определение проводят, сравнивая высоты или площади пиков исследуемых соединений и стандартных растворов. В колонку хроматографа вводят 5 мкл раствора. Содержание препаратов в исследуемом объеме вычисляют по формуле:

$$X = \frac{H_2 \cdot У_I \cdot C_I \cdot У_3}{H_I \cdot У_2 \cdot P} ,$$ где

X - количество препарата , мг/кг,

C_I - концентрация стандартного раствора, мкг/мл,

H_I и H_2 - высоты пиков стандартного и анализируемых растворов, мм,

$У_I$ и $У_2$ - объемы стандартного и анализируемого раствора, введенного в колонку хроматографа, мкл,

$У_3$ - объем экстракта пробы для анализа, мл,

Р - навеска пробы, г.

3. Настоящие методические указания разработаны:

Вайнтрауб Ф.П., к.с/х.н., по материалам ВНИИ биологических методов защиты растений (г. Кишинев),

Петровой Т.М., к.б.н., по материалам ВНИИ защиты растений (г. Ленинград).

СОДЕРЖАНИЕ

Хлорсодержащие пестициды стр.

I. Методические указания по определению хлорорганических пестицидов (гексахлорциклогексана, гептахлора, альдрина, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в растительных маслах и животных жирах, фосфатидных концентратах, лузге, жмыхе и шроте методом газожидкостной хроматографии. I

2. Методические указания по определению гексахлорбутадиена в почве газохроматографическим методом 7

3. Методические указания по определению тиодана и продуктов его превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами. I0

4. Спектрофотометрический метод определения остаточных количеств афоса в зерне и полове пшеницы.....I7

Фосфорсодержащие пестициды

5. Методические указания по определению базудина и оксибазудина в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией..... 23

6. Методические указания по определению гардоны и его продуктов превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами..... 3I

7. Методические указания погазохроматографическому определению 0,0,5-триметилтиофосфата в растительном материале..... 40

8. Методические указания по определению фталофоса в почве и смывах методом тонкослойной хроматографии..... 44

9. Методические указания по определению остаточных количеств этафоса в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии..... 47

I0. Методические указания по определению остаточных количеств этрела и его производных (гидрела, дигидрела) в яблоках, огурцах, томатах, семенах хлопка и хлопковом масле газожидкостной хроматографией.....5I

Азотсодержащие пестициды стр.

II. Методические указания по определению остаточных количеств анилата в растительных пробах пшеницы..... 63

I2. Методические указания по определению базаграна в воде методом газо-жидкостной хроматографии..... 66

I3. Методические указания по определению остаточных количеств БМК и бенлата по БМК в растительных объектах, почве и воде тонкослойной хроматографией..... 70

I4. Методические указания по определению остаточных количеств N',N'- -диметилгидразина янтарной кислоты в тканях растений фотометрическим методом..... 77

I5. Методические указания по определению димила в почве,табаке и табачном дыме методом газожидкостной хроматографии..... 8I

I6. Методические указания по определению которана и диур на в эфирных маслах и в маслосодержащем сырье методом газо-жидкостной хроматографии..... 85

I7. Методические указания по определению которана в воде и почве методом хроматографии в тонком слое..... 90

I8. Методические указания по спектрофотометрическому определению остаточных количеств- N',N,N',N'-тетраметил-4,4 -диаминолифенилметана ("основание Арнольда"), входящего в состав препарата КЭМ в качестве ингибитора фотохимического окисления..... 94

I9. Методические указания по определению пиклорама в воде и почве методом газожидкостной хроматографии..... 99

20. Методические указания по определению тербацила в продуктах растительного происхождения,вине,виноградном соке,почве,воде,хроматографическими методами..... I07

2I. Методические указания по определению гербицидов производных тиокарбаминовой кислоты (вернам,ронит, сутан,тиллам,эптам,ялан) в воде,почве,растительном материале,биосубстратах и воздухе газо-хроматографическим методом..... II7

стр.

22. Методические указания по определению остаточных количеств трилана в картофеле, тонкослойной хроматографией 128

23. Методические указания по определению фенотиазина в меде методом тонкослойной хроматографии..... 133

Прочие пестициды

24. Методические указания по определению остаточных количеств формальдегида в почве, воде, продуктах и отходах сахарного производства..... 136

25. Методические указания по определению хлорхолинхлорида в растительной продукции, воде и почве методом тонкослойной ионообменной хроматографии.....141

Бактериальные пестициды

26. Методические указания на метод определения трихотецина в воздухе.....154

27. Методические указания на микробиологический метод определения гризина в воздухе.....157

28. Методические указания по определению полиэдров вируса ядерного полиэдроза непарного шелкопряда в воде, почве, на растительных объектах и в воздухе иммунофлюоресцентным методом..... 161

gost.e-ecolog.ru