

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

Всероссийский 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.

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель Главного Государственного  
санитарного врача СССР

" 8 " июня 198<sup>9</sup> г.

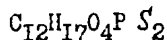
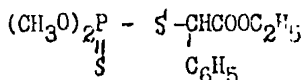
№ 5030-89

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- $\delta$ - $\alpha$ -(этоксикарбонил)бензил/дитиофос-  
фит - (фентоат, элсан, паптион)

Структурная формула



М.м. 320,4

Маслянистая жидкость со специфическим неприятным запахом,  
 $t_{\text{кип.}}$  70-80°C при  $2,5 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. Плохо растворим в воде  
(0,02%), хорошо растворим во многих органических растворителях.

Выпускается в виде 50%-ного концентрата эмульсии, смесиваще-  
гос порошка, дуста, гранул. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,15 мг/м<sup>3</sup>,  
МДУ в плодах 0,1 мг/кг, ОДК в почве 0,4 м./кг.

2. Методика газохроматографического и тонкослойнохроматогра-

фического определения цидиала в почве

2.1. Основные положения

2.1.1. Принцип метода

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

жидкостной (ГЖХ) и тонкослойной (ТСХ) хроматографии.

ГЖХ определение проводят с термоионным детектором (ТИД), колонка стеклянная 1000 x 3,5 мм, фаза 5%  $\text{S E-30}$  на хроматоне  $\text{N-AW-1MD S}$  ;.

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.

C - среднее значение определения 93%

S - стандартное отклонение 95%

Доверительный интервал среднего при  $p=0,95$ ,  $n=15$   $\pm 5,6\%$

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  $p=0,95$ ,  $n=10$   $\pm 6\%$ .

### 2.1.3. Избирательность метода

Определению могут мешать фосфорорганические пестициды (ФОР), 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 пестициды в присутствии других ФОР.

## 2.2. Реактивы, растворы, материалы

Ацетон, х.ч., ГОСТ 2603-79

n-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" (25 x 25 см) "Хемапол", ЧССР

Бумажные фильтры легкие (фильтрующие (красная лента)

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

Азот - газ особой чистоты, содержание O<sub>2</sub> не более 0,003%, ГОСТ 9299-74

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 <sup>в ацетонной среде</sup> 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 x 3,5 мм), запол-  
нена хроматоном Л-АВ-НМДС с 5% СЕ-30

Прибор для отгонки растворителей (ротационный вакуумный испари-  
тель) 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 "Унифицирован-  
ными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пище-  
вых продуктов и объектов окружающей среды для определения микро-  
количеств пестицидов, утвержденными заместителем Главного Госу-  
дарственного 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 естественном-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 и водный раствор  $\text{CaCl}_2$  (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 рекстрагируют пестицид н-гексаном 3 x 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°C. 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 1:3) - общий объем 30 мл. Упарить экстракт до ~ 0,3 мл и анализировать методом ТСХ.

### 2.5.3. Определение цидиала

#### 2.5.3.1. Условия ГХХ определения

Хроматограф "Цвет- с ТИД:

- колонка стеклянная, длина 1 м, диаметр 3,5 мм, заполненная Хроматоном М-АW-НМС (0,16-0,20 мм) с 5%  $\delta$ -30;
- температура термостат колонки 210°C;
- температура испарителя 230°C;
- расход газа-носителя 22 мл/мин; водорода 14-17 мл/мин, воздуха 400 мл/мин;
- рабочая шкала электрометра  $2 \cdot 10^{-10}$  а;
- скорость протяжения ленты 240 мм/час.

Вводит 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 наносит пробу, ополаскивая колбу 3-4 раза небольшими количествами (0,1 мл) n-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 МІ опрыскивают пластинку раствором бромфенолового синего с  $AgNO_3$ , нагревают 5 мин при 110°C 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°C и опрыскивают 10%-ным ацетоновым раствором тетраэтилен-пентамина. 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;

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

X -- содержание пестицида в пробе мг/кг;

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

$H_{\text{ст}}$  -- высота (площадь) пика на хроматограмме <sup>стандарта</sup> мм (мм<sup>2</sup>);

H -- высота (площадь) пика а на хроматограмме пробы, мм (мм<sup>2</sup>);

$V_I$  -- хроматографируемый объем пробы, мл;

V -- общий объем анализируемого экстракта, мл;

P -- масса анализируемой пробы, г.

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

$$X = \frac{A}{P}, \text{ где}$$

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)