

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 I

Москва - 1980

" Утверждаю "

Заместитель Главного

государственного санитарного

врача Союза ССР

А.И. Заиченко

№ 1883

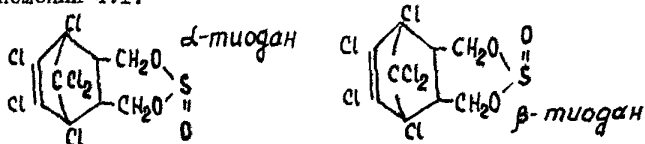
5. 06. 1978

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

I. Краткая характеристика препарата

Тиодан - 1,2,3,4,7,7-гексахлор-бицикло-(2,2,1)-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 108-109°C и β -тиодана с температурой кипения 296-298°C
в соотношении 4:1:

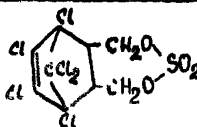
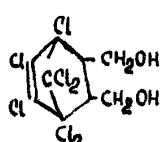
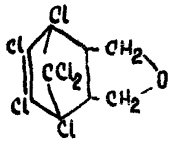
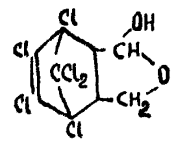
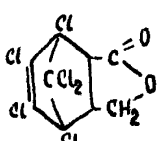


Тиодан практически не растворим в воде, умеренно раство-
рим в большинстве органических растворителей. Под действием
абиотических и биотических факторов тиодан может превращаться
в тиодансульфат, тиоданалкоголь, эфиртиодан, гидроксифиртио-

дан и лаконттиодан (таблица I):

Т а б л и ц а I

Продукты превращения тиодана

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

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.

2.1. Принцип метода.

Метод основан на экстракции тиодана и продуктов его превращения из растительной пробы и почвы петролевым 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 1 м, детекторы электронного захвата (ДЭЗ) или постоянной скорости рекомбинации (ДПР). Количественное определение проводится сравнением высот пиков анализируемых и стандартных растворов.

2.1.1. Метрологическая характеристика метода

Предел обнаружения методом ТСХ составляет 0,1 мг/кг, методом ГЖХ - для α -тиодана 0,002 мг/кг, для β -тиодана - 0,002 мг/кг, для тиодансульфата - 0,01 мг/кг. Степень извлечения препаратов составляет 87-93%.

2.2. Реактивы и растворы

Петролеальный эфир, ч., (фракция 40-70°C), ТУ МХП 1867-48
н-Гексан, х.ч., ГОСТ 2803-63

Уголь активированный, КАД-молотый, МРТУ 6-09-1049-64

Натрий сернистый, б/в, х.ч., ГОСТ 4166-66

Силикагель КСК

Пластинки *Silufol UV-254, Kavatier* (ЧССР)

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

Проявляющие реактивы для ТСХ:

1. 0,2I г азотнокислого серебра (ГОСТ I277-63) растворяют в 0,5 мл воды, добавляют I,2 мл 2-феноксизтанола (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 ККШ)

Колбы круглодонные со шлифами (тип ККШ)

Делительные воронки (тип УП)

Воронки (тип Ia)

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

Микропипетки, 0,1-0,2 мл

Колонки хроматографические стеклянные для очистки экстрактов, I5 x 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"), снабженный детекторами электронного захвата (ДЭЗ) или постоянной скорости рекомбинации (ДНР)

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 петroleйного 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 тиадан и продукты его превращения 30 мл н-гексана. Элюат концентрируют под вакуумом до 5-10 мл для ГЛХ или до 1-2 мл для ТСХ.

2.5.2. Хроматографическое в тонком слое определение

Для анализа отбирают часть пробы или берут всю пробу, петroleйный эфир отгоняют и остаток растворяют в 0,5-0,8 мл диэтилового эфира. Образец и свидетели наносят на пластинку и хроматографируют в петroleйном эфире. Пластинку просматривают в хроматоскопе или обрабатывают 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 - 0,1, β -тиодана - 0,35, тиодансульфата - 0,44.

Содержание препарата в пробе вычисляют по формуле:

$$X = A/P, \quad \text{где}$$

X - содержание препарата в пробе, мг/кг,

A - количество препарата, найденное в пробе, мкг,

P - количество исследуемой пробы, г.

2.5.3. Условия проведения газо-хроматографического анализа

Условия определения: температура испарителя - 220°C , термостата детектора - 210°C , термостата колонок - 190°C . Скорость газа-носителя (азот ос.ч. МРТУ 6-02-375-66) - 100 мл/мин. Шкала электрометра - $0,25 \cdot 10^{-10}$ а. Время удерживания α -тиодана 3,2 мин, β -тиодана - 4,2 мин, тиодансульфата - 6,8 мин, тиоланалкоголя - 5,2 мин, эфиртиодана - 1,1 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:

$$X = \frac{H_2 \cdot Y_1 \cdot C_1 \cdot Y_3}{H_1 \cdot Y_2 \cdot P}, \quad \text{где}$$

X - количество препарата, мг/кг,

C_1 - концентрация стандартного раствора, мкг/мл,

H_1 и H_2 - высоты пиков стандартного и анализируемых растворов, мм,

U_1 и U_2 - объемы стандартного и анализируемого раствора, введенного в колонку хроматографа, мл,

U_3 - объем экстракта пробы для анализа, мл,

P - 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

<u>Хлорсодержащие пестициды</u>	стр.
1. 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.	10
4. Спектрофотометрический метод определения остаточных количеств азота в зерне и соломе пшеницы.....	17
 <u>Фосфорсодержащие пестициды</u>	
5. Методические указания по определению базудина и оксизазудина в растительном материале, почве и воде тонкослойной и газожидкостной хроматографией.....	23
6. Методические указания по определению карбофенфосфата и его продуктов превращения в растительном материале и почве хроматографическими методами.....	31
7. Методические указания по газохроматографическому определению 0,0,5-триметилтиофосфата в растительном материале.....	40
8. Методические указания по определению фталфосфа в почве и смывах методом тонкослойной хроматографии.....	44
9. Методические указания по определению остаточных количеств этилфосфа в воде, почве и растительном материале методом газожидкостной хроматографии.....	47
10. Методические указания по определению остаточных количеств атрезы и его производных (гидрезы, дигидрезы) в яблоках, огурцах, томатах, семенах хлопка и хлопковом масле газожидкостной хроматографией.....	51

<u>Азотсодержащие пестициды</u>	стр.
11. Методические указания по определению остаточных количеств анилата в растительных пробах пшеницы.....	63
12. Методические указания по определению базаграна в воде методом газо-жидкостной хроматографии.....	66
13. Методические указания по определению остаточных количеств БМК и бенлата по БМК в растительных объектах, почве и воде тонкослойной хроматографией.....	70
14. Методические указания по определению остаточных количеств N', N' -диметилгидразина янтарной кислоты в тканях растений фотометрическим методом.....	77
15. Методические указания по определению димифа в почве, табаке и табачном дыме методом газожидкостной хроматографии.....	81
16. Методические указания по определению которана и диуф на в эфирных маслах и в маслосодержащем сырье методом газо-жидкостной хроматографии.....	85
17. Методические указания по определению которана в воде и почве методом хроматографии в тонком слое.....	90
18. Методические указания по спектрофотометрическому определению остаточных количеств- N', N, N', N' -тетраметил-4,4-диаминолифенилметана ("основание Арнольда"), входящего в состав препарата КЭИМ в качестве ингибитора фотохимического окисления.....	94
19. 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.....	107
21. Методические указания по определению гербицидов производных тиокарбаминовой кислоты (вернам, ронит, сутан, тиллам, оптам, яман) в воде, почве, растительном материале, биосубстратах и воздухе газо-хроматографическим методом.....	117

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 трихостина в воздухе..... 154

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

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