

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

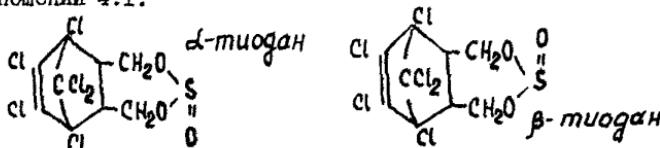
" Утверждаю "  
Заместитель Главного  
государственного санитарного  
врача Союза ССР  
А.И. Заиченко  
№ 1883 5. 06. 1978

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:  $\alpha$ -тиодана с температурой  
кипения 108-109°C и  $\beta$ -тиодана с температурой кипения 296-298°C  
в соотношении 4:1:



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<br>(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.

### 2.1. 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 пластинах 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  $\alpha$ -тиодана 0,002 мг/кг, для  $\beta$ -тиодана - 0,002 мг/кг, для тиодансульфата - 0,01 мг/кг. Степень извлечения препаратов составляет 87-93%.

#### 2.2. Реактивы и растворы

Петролейный эфир, ч., (фракция 40-70°C), ТУ МХЛ 1867-48  
н-Гексан, х.ч., ГОСТ 2603-63

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

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

Силикагель КСК

Пластины *Silufol UV-254*, *Kavalier* (ЧССР)

Хроматон Н-АВ-ДМЦС (0,16-0,20 мм) с 5% *SE-30* (ЧССР)

Произвляющие реагенты для ТСХ:

1. 0,21 г азотнокислого серебра (ГОСТ 1277-63) растворяют в 0,5 мл воды, добавляют 1,2 мл 2-феноксиэтанола (МРТУ 6-09-1461-64) и доводят объем до 25 мл ацетоном, (ГОСТ 2603-63).

2. 0,21 мг азотнокислого серебра растворяют в 1,2 мл воды, добавляют 1,2 мл 25% аммиака (ГОСТ 3780-64) и доводят объем до 25 мл ацетоном.

Стандартные растворы анализируемых веществ, содержащие по 5 мкг/мл вещества в *n*-дексане.

### 2.3. Приборы и посуда

Колбы конические со шлифами и пробками (тип КНШ)

Колбы круглодонные со шлифами (тип ККШ)

Делительные воронки (тип УП)

Воронки (тип Ia)

Пробирки градуированные со штифтом, 10-15 мл, (тип ПКШ)

Микропипетки, 0,1-0,2 мл

Колонки хроматографические стеклянные для очистки экстрактов, 15 x 1,5 см

Хроматографическая камера

Камера для опрыскивания пластинок

Пульверизатор

Аппарат для встряхивания колб, любого типа

Вакуумный ротационный испаритель, любого типа

Хроматоскоп (хемоскоп)

Терmostат, любого типа

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

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

Микропризы, 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. Экстракти 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 ГХХ 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 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.  $R_f$   $\alpha$ -тиодана - 0,1,  $\beta$ -тиодана - 0,35, тиодансульфата - 0,44.

Содержание препарата в пробе вычисляют по формуле:

$$X = A/P, \text{ где}$$

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<sup>0</sup>С, термостата детектора - 210<sup>0</sup>С, термостата колонок - 190<sup>0</sup>С. Скорость газа-носителя (азот ос.ч. МРТУ 6-02-375-66) - 100 мл/мин. Шкала электрометра - 0,25.10<sup>-10</sup> а. Время удерживания  $\alpha$ -тиодана 3,2 мин,  $\beta$ -тиодана - 4,2 мин, тиодансульфата - 6,8 мин, тиоданалкоголя - 5,2 мин, эфиртиодана - 1,1 мин, гидроксифиртиодана - 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:

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

X - количество препарата, мг/кг,

C<sub>1</sub> - концентрация стандартного раствора, мкг/мл,

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

$Y_1$  и  $Y_2$  - объемы стандартного и анализируемого раствора, вве-  
денного в колонку хроматографа, мкл,

$Y_3$  - объем экстракта пробы для анализа, мл,

$P$  - масса пробы, г.

3. Настоящие методические указания разработаны:

Вайнтрауб Ф.Л., к.с/х.н., по материалам ВНИИ биологи-  
ческих методов защиты растений (г. Кишинев),

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

СОДЕРЖАНИЕ

|  |      |
|--|------|
| <u>Хлорсодержащие пестициды</u>  | стр. |
| 1. Методические указания по определению хлоргенических пестицидов (гексахлорциклогексана, гентахлора, альдрина, ДДЭ, ДДД, ДДТ) в растительных маслах и животных жирах, фосфатидных концентратах, лузге, жмыже 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 афоса в зерне и полосе пшеницы. .... 17   |      |
| <u>Фосфорсодержащие пестициды</u>  |      |
| 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..... 31  |      |
| 7. Методические указания по газохроматографическому определению 0,0,5-триимиттиофосфата 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   |      |
| 10. Методические указания по определению остаточных количеств этрела и его производных (гидрела, дигидрела) в яблоках, огурцах, томатах, семенах хлопка и хлопковом масле газожидкостной хроматографией..... 51  |      |

| <u>Азотсодержащие пестициды</u>  | 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 бензата 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.....  | 81   |
| I6. Методические указания по определению каторана и диур на в эфирных маслах и в маслосодержащем сырье методом газо-жидкостной хроматографии.....  | 85   |
| I7. Методические указания по определению каторана 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 -диаминодифенилметана ("основание Арнольда"), входящего в состав п-спарата КЭМ в качестве ингибитора фотохимического окисления..... | 94   |
| I9. Методические указания по определению пиклорамина в воде и почве методом газожидкостной хроматографии.....  | 99   |
| I0. Методические указания по определению тербацила в продуктах растительного происхождения, вине, виноградном соке, почве, воде, хроматографическими методами.....   | 107  |
| I1. 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.....              | 117  |

стр.

|  |     |
|--|-----|
| 22. Методические указания по определению остаточных количеств трилана в картофеле, тонкослойной хроматографией ..... | 128 |
| 23. Методические указания по определению фенотиазина в меле 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 хлорхолин-хлорида в растительной продукции, воде и почве методом тонкослойной ионообменной хроматографии..... | 141 |

Бактериальные пестициды

|   |     |
|---|-----|
| 26. Методические указания на метод определения трихоктенина в воздухе.....  | 154 |
| 27. Методические указания на микробиологический метод определения гризина в воздухе.....  | 157 |
| 28. Методические указания по определению полиэздров ви-<br>руса ядерного полиадроза непарного шелкопряда в воде,<br>почве, на растительных объектах и в воздухе иммунофло-<br>ресцентным методом..... | 161 |