

УДК 632.95 + 661.635

А. П. Ранский, д. х. н., проф.; Р. В. Петрук; А. В. Сандомирский

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕСТИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Проведен обзор наиболее распространенных методов анализа фосфорсодержащих пестицидных препаратов, проанализированы тонкослойная, газовая, газо-жидкостная, высокоэффективная жидкостная хроматография и масс-спектропия, а также их сочетания для эффективного анализа ФОП.

Ключевые слова: фосфорсодержащие пестициды, хроматографические методы анализа, элюент, твердые фазы.

Введение

Ранее нами [1, 2] была детально исследована реагентная переработка непригодных к целевому использованию пестицидных препаратов (ПП) из класса производных алкил-, арил-карбоновых кислот [3 – 13], сим-триазина [14] и серосодержащих органических соединений [15 – 18]. Реагентная переработка предусматривала выделение действующих веществ из препаративных форм пестицидных препаратов в виде целевых или модифицированных технических продуктов, технического сырья или химических реактивов [19, 20]. Однако при этом важной является идентификация исходных действующих веществ в препаративных формах [21] и аналитический контроль остаточных концентраций ПП, как правило, во вторичных водных и водно-органических растворах [22 – 27]. Первое место среди непригодных ПП занимают препараты на основе фосфорорганических соединений, что обусловлено их широким спектром биологического действия (гербициды, инсектициды, акарициды, фунгициды, бактерициды, протравители зерна и т. п.) физико-химических характеристик, биологического и токсического воздействия на живые организмы [28]. В данной работе рассмотрены наиболее распространенные методы контроля и определения фосфорорганических пестицидов (ФОП) в почвах, воде и пищевых продуктах растительного происхождения.

Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) на первом этапе контроля позволяет существенно сократить общее время анализа ПП при использовании таких методов, как: газовая хроматография (ГХ), жидкостная хроматография (РХ), газо-жидкостная хроматография (ГЖХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), или их сочетания с масс-спектральным (МС) методом анализа: ГХ-МС, РХ-МС, ВЭЖХ-МС. В таблице 1 приведены некоторые данные об использовании ТСХ для первоначального анализа действующих веществ ФОП.

Таблица 1

Условия определения некоторых ФОП методом тонкослойной хроматографии

№ п/п	Пестициды	Условия анализа			Литература
		твердая фаза	элюент	R _f	
1.	атразин, карбарил, карбофуран, аксурон, диурон, диметоат, имизалил, оксамил, метомидофос	силикагель	этилацетат, дихлорметан		29
2.	микотоксиканты				30
3.	метафос, трихлорметафос-3	пластины КСК	хлороформ бензен=1:1	0,28 – 0,31	31
4.	диметоат	пластины «сорбфил»	толуэн: этанол: ацетатная кислота = 7:1:0,1	0,52	32

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что ТСХ достаточно эффективно используется при первоначальном анализе ФОП с использованием доступных твердых фаз и элюентов.

Газовая и газожидкостная хроматография

Количество научных публикаций по газовому и газо-жидкостному методам определения ФОП весьма ограничено. Так, в работе [33] констатируется разработка ГХ-метода определения остатков ФОП в муке, включающий их автоматическую экстракцию этилацетатом, идентификацию и количественное определение. В работе [34] отмечено использование шести растворителей: этилацетата, толуола, изооктана, ацетона, гексана, ацетонитрила – при экстракции и определении ФОП. Исследованные ФОП стабильны в ацетонитриле с примесью 0,1% АсОН; дикофол и талонил не стабильны в ацетоне; фентион и дисульфен разлагались в этилацетате. В работе [35] метод ГХ использовали вместе с твердофазной экстракцией для определения атрацина, хлорпирифоса, мелатиона и бутахлора в природных водах, используя при этом твердофазную экстракцию и ГХ с азотно-фосфатным детектором.

Высокоэффективная жидкостная хроматография

В работе [36] разработана методика определения ПП нового поколения: индоксокарба, карбосульфана, хлорсульфурина, тирама, дазамета и других – в воде, почве и воздухе методом ВЭЖХ. Экспериментально установлены условия выделения указанных ПП: вода – экстракция хлороформом; воздух – прокачка через сорбент ХАД-2 или полисорб с последующим экстрагированием ацетоном, хлороформом или ацетонитрилом. В работе [37] разработан метод ВЭЖХ с использованием флуоресцентного детектора для определения остаточных количеств глифосата в сахаре. По оригинальной методике экстрагируют глифосат, высушивают его, растворяют в этилацетате и используют для количественного определения. В работе [38] приведена универсальная методика определения остаточных количеств 73 пестицидных препаратов в овощах и фруктах с использованием ВЭЖХ совместно с тандемной масс-спектрометрией. Остаточные количества ПП из продуктов питания изымали экстракцией ацетонитрила с последующим их количественным определением.

Газовая хроматография / масс-спектрометрия

Метод ГХ / МС широко применяется при анализе различных природных объектов на наличие в них остаточных количеств ПП из класса хлорорганических (ХОП) и фосфорорганических пестицидов (ФОП) [39]. Так, в работе [40] разработан мультиостаточный метод определения 90 ПП в свежих овощах и фруктах. Остаточные количества ПП экстрагировали ацетоном и очищали их на высокосшитом полистирол-дивинилбензольном полимере LiChrolutEN с последующим определением.

В работе [41] методом ГЖХ / МС определено остаточное количество ПП трифлуарина, перметрина в речной воде с использованием твердофазной микроэкстракции на полиакрилатном сорбенте. В работе [42] определены ФОП (паратион-метил, фенитроцион, малатион, фентион, бромфос, бромфос-этил, фенмифос, етион) с использованием экстракции растворителем с промежуточной полимерной мембраной. В работе [43] исследованы оптимальные условия ионизации 19 ФЛП и их определения методом ГХ / МС. При этом исследовано влияние температуры, электронной плотности, интенсивности эмиссии и давления газа (аммиак или аммиак в метане) на полученные масс-спектры. В работе [44] исследованы определения микроколичеств ФОП в различных тканях организма человека. Анализ включал экстракцию ФОП смесью этанол-этилацетат, очисткой экстрактов гель-проникающей хроматографией и определением ФОП сообщением ГР / МС при

минусовой химической ионизации в режиме мониторинга интенсивности пика выбранного иона.

Жидкостная хроматография / масс-спектрометрия

В отличие от комбинированного метода ГХ / МС, который на сегодняшний день широко применяется, комбинированный метод РХ / МС имеет меньшее практическое применение. В работе [45] разработана методика определения 16 мультиклассов ПП, которые, как правило, используют для защиты зерновых культур и протрав зерна. Стадия пробоподготовки включала использование смеси элюента этилацетата и натрия сульфата при наличии 6,5 М раствора NaOH. Полученный экстракт без дополнительной очистки использовали для определения ПП, используя метод РХ / МС в режиме положительных ионов.

Выводы

1. Анализ приведенных методов контроля остаточных количеств ПП в почвах, воде, продуктах питания растительного и животного происхождения, различных тканях организма человека свидетельствует о преимуществе использования хроматографического метода контроля как экспрессного, экспрессивного, наиболее точного и надежного. При том, что современные методы контроля наиболее широко используют тандемные (комбинированные) методы: ГХ-МС, РХ-МС, ВЭЖХ-МС, РХ-МС-МС и другие комбинации масс-спектрального и хроматографического методов контроля.

2. При аналитическом контроле ПП важное место занимает пробоподготовка технического объекта перед проведением его количественного определения, как это указано в работе [46], при этом наиболее распространенными методами являются твердофазная экстракция и твердофазная микроэкстракция с использованием комбинированных смесевых органических экстрагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов: дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01 / Гайдидей Ольга Владиславовна. – Днепропетровск, 2003. – 202с.
2. Тхор І. І. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / І. І. Тхор. – Нац. техн. ун-т України «Київ. політехн. ін.-т». – К., 2008. – 18 с.
3. Ранський А. П. Хлорвмісні органічні пестицидні препарати як об'єкти реагентного знешкодження / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2009. – № 5. – С. 20 – 25.
4. Пат. 47065 Україна, МПК⁹ В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних α -арил-(гетарил)оцтової кислоти / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Звездецька Н. С.; заявник і власник: Вінницький національний технічний університет – № u200909021; заяв. 31.08.09; опубл. 11.01.10, Бюл. № 1.
5. Пат. 48144 Україна, МПК⁹ В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Євсєєва М. В.; заявник і власник: Вінницький національний технічний університет – № u200909019; заяв. 31.08.09; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.
6. Пат. 48145 Україна, МПК⁹ В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Прокопчук С. П.; заявник і власник: Вінницький національний технічний університет – № u200909020; заяв. 31.08.09; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.
7. Пат. 48146 Україна, МПК⁹ В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Резніченко О. В., Пелішенко С. В.; заявник і власник: Вінницький національний технічний університет – № u200909023; заяв. 31.08.09; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.
8. Ранський А. П. Утилізація хлорвмісних пестицидних препаратів / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва, Т. М. Авдієнко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С. 121 – 124.
9. Побирченко О. В. Утилізація пестицида ТХАН методом декарбоксилювання / О. В. Побирченко, А. П. Ранський, М. П. Сухой, Л. Н. Тютюнник // Химическая промышленность. – 1998. – Вып. 2. – С. 60 – 62.
10. Пат. 25367А Україна, МПК⁶ В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / Ранський А. П., Сухий М. П., Гайдідей О. В.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. –

№ 96010263 ; заявл. 23.01.96 ; опубл. 25.12.98, Бюл. № 6.

11. Пат. 75667 Україна, МПК6 B09B 3/00, A 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 2004010057 ; заявл. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.

12. Пат. 75669 Україна, МПК6 B09B 3/00, A 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шебітченко Л. Н.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 2004010064 ; заявл. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.

13. Пат. 75930 Україна, МПК6 B09B 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 2004010065 ; заявл. 08.01.04 ; Опубл. 15.06.06, Бюл. № 6.

14. Пат. 75668 Україна, МПК7 B09B 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів/ Ранський А.П., Панасюк О.Г., Бурмістр М.В., Лук'яненко В.В., Сандомирський О.В.; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010063; заявл. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.

15. Пат. 20133А Україна, МПК6 B09B 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин/ Ранський А.П., Сухий М.П., Овчаров В.І., Шаповалова Л.В., Рябченко І.В., Орел О.М.; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 95083672; заявл. 04.08.95; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6.

16. Пат. 34805А Україна, МПК6 B09B 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Шебітченко Л. Н., Побірченко О. В., Бойко С. Р., Сухий М. П. ; заявник і власник патенту УДХТУ.– № 99073882; заявл. 08.07.99; опубл.15.03.2001, Бюл. № 2.

17. Пат. 76472 Україна, МПК6 B09B 3/00. Спосіб переробки багатокомпонентних пестицидних препаратів / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В., Лук'яненко В. В., Шебітченко Л. Н., Сандомирський О. В. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010038 ; заявл. 08.01.04 ; опубл.15.08.2006, Бюл. № 8. – 3 с.

18. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату "Фентіурам" та його деривату тетраметилтіурамдисульфід / І. І. Тхор, В. Г. Петрук, А. П. Ранський // Вісник національного університету "Львівська політехніка". Серія Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С 204 – 209.

19. Пат. 52311А Україна, МПК6 C23C 22/02. Спосіб фінішної обробки металевих поверхонь деталей машин та механізмів / Плошенко І. Г., Митрохин О. А., Ранський А. П., Гайдідей О. В., Панасюк О. Г. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2002042740 ; заявл. 05.04.02 ; опубл. 16.12.2002, Бюл. № 12.

20. Пат. 22286А Україна, МПК6 C10M 105/00. Мазильна композиція / Плошенко І. Г., Побірченко О. В., Ранський А. П., Моносов О. Б., Панасюк О. Г. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 97052474 ; заявл. 28.05.97 ; опубл. 03.02.98.

21. Вяткін О. К. Одночасне хроматографічне визначення діючих речовин пестициду Фентіурам / О. К. Вяткін, А. П. Ранський, О. В. Сандомирський та ін. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 1. – С. 17 – 18.

22. Ранський А. П. Реагентне перероблення пестициду ТХАН та фотометричний метод контролю вторинних відходів / А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. В. Сандомирський та ін. // Оптико-електронні і інформаційно-енергетичні технології. – 2002. – № 2 (4). – С. 194 – 197.

23. Ранський А. П. Утилізація пестициду ТХАН. Фотометричний метод контролю / А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. В. Сандомирський та ін. // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 1. – С. 50 – 52.

24. Ранський А. П. Хроматографический анализ вторичных растворов регенерации пестицидов Атразин и Зеазин-50 / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский, О. В. Гайдидей // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С. 50 – 53.

25. Ранский А. П. Хроматографический контроль тетраметилтиурамдисульфида во вторичных растворах утилизации пестицида Тиурам / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский, Т. Н. Авдиенко // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. 50 – 53.

26. Авдієнко Т. М. Фотометричний контроль трихлорфеноляту міді у вторинних розчинах утилізації пестициду Фентіурам / Т. М. Авдієнко, А. П. Ранський, А. В. Сандомирський та ін. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 2. – С. 50 – 53.

27. Ранський А. П. Утилізація пестициду Фентіурам. Хроматографічний метод контролю / А. П. Ранський, О. В. Сандомирський, М. В. Кучук та ін. //Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 52 – 55.

28. Мельников Н. Н. Химические средства защиты растений. Справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, Т. Н. Пылова. – М: Химия, 1980. – 287 с.

29. Moraes Solange Leite. Multiresidue screening methods for determination of pesticides in tomatoes / Moraes Solange Leite, Oliveira Rezende Maria Olimpia // J. Environ.Sci. and Health. B. – 2003. – Vol. 38, No. 5. – P. 605 – 615.

30. Кретова Л. Г. Тонкослойная хроматография. Определение остаточных количеств пестицидов и микротоксинов. Методическое пособие, 2 изд. / Л. Г. Кретова, М. И. Лунев. – М: Агроконсалт, 2004. – 100 с.

31. Бедзай А. О. Визначення метафосу у харчових продуктах рослинного походження / А. О. Бедзай, О. І. Щербина, В. М. Баланик, І. О. Щербина // Збірник наукових праць Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2009. – № 3. – С. 104 – 112.
32. Мата І. М. Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії / І. М. Мата, Б. М. Шапра // Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2010. – Вип 24. – С. 130 – 134.
33. Bolletti P. Determinazione gas cromatografica di residui organofosforati in farine / P. Bolletti, D. Zanchi // Tech.molit. – 2002. – Vol. 53, No. 1. – P. 16 – 20.
34. Mastovska K. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues / K. Mastovska, S. I. Lehotay // J.Chromatogr. – A. 2004. – No 2. – P. 259 – 272.
35. Ren Liping Определение следовых количеств пестицидов в природных водах методом газовой хроматографии с применением твердофазной экстракции / Ren Liping, Tian Qin // J.China Agr.Univ. – 2004. – Vol. 9, No 2, P. 93 – 96.
36. Макаrchук Я. В. Определение остаточных количеств некоторых пестицидов в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ / Я. В. Макаrchук // 5 Всероссийская конф. По анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2003». – Санкт-Петербург, 2003. – С. 89.
37. Takayoshi Fujihira. Разработка метода анализа для определения остаточного содержания пестицидов в сахаре. 4.V. Определение глифосата в остаточных пестицидах, находящихся в сахаре, методом ВЭЖХ с использованием флуоресцентного детектора / Fujihira Takayoshi, Shiraiwa Hirofumi // Res.Soc.Jap.Sugar Refin.Technol. – 2002. – No. 50. – P. 49 – 52.
38. Hetherington C. L. A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruits and vegetables using high-performance liquid chromatography/ Tandem massspectrometry / C. L. Hetherington, M. D. Sykes, R. J. Fussel // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2004. – Vol. 18, No 20, – P. 2443 – 2450.
39. Скрипник М. М. Препаративное выделение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и диоксинов из экстрактов биоты для определения методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии / М. М. Скрипник, М. В. Миколькин // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т.1, № 2. – С. 152 – 158.
40. Stajnbaher D. Multi-residuemethod for determination of 90 pesticides in fruits and vegetables using solidphase extraction and gas chromatography – mass spectrometry / D. Stajnbaher, J L. Zupancic – Kral // J. Chromatogr. – A 2003. – V. 1015, No. 1 – 2. – P. 185 – 198.
41. Vaz Jorge Moreira. Fast screening determination of some ubiguitos pesticides with SPME in water sampler / Vaz Jorge Moreira, Komatsu Emu // Anal. Lett. – 2004. – Vol. 37, No 7, P. 1427 – 1436.
42. Schellin M. Determination of organophosphorus pesticides using membrane – assisted solvent extraction combined with large volume injection gas chromatography – mass spectrometric detection / M. Schellin, B. Hauser, P. Popp // J. Chromatogr. – A 2004. – Vol. 1040, No 2. – P. 251 – 258.
43. Attendola Luca Borte Francesco. Analysis of organophosphorus pesticides by gas chromatography – mass spectrometry with negative chemical ionization: a study on the ionization conditions / Attendola Luca Borte Francesco, Corollo Anna Stella, Longo Donatella // Anal.chem.acte. – 2002. – V. 461, No. 1. – P. 97 – 108.
44. Russo Mario Vineenzo. Determinationof organophosphorus pesticides residues in human tissnes by capillary gas chromatography – negative chemical ionization mass spectrometry analysis / Russo Mario Vineenzo, Campanella Luigi // J. Chromatogr. – B. – 2002. – Vol. 780, No. 2. – P. 431 – 441.
45. Aguera A. One year routine application of a new method based on liquid chromatography-tandem massspectrometry to the analysis of 16 multiclass pesticides in vegetable samples / A. Aguera, S. Lopez, A. R. Fernandez-Alba // J.Cromatogr. – A.2004. – Vol. 1045, No. 1 – 2. – P. 125 – 135.
46. Ранський А. П. Пробопідготовка для газохроматографічного аналізу токсичних речовин з групи стійких органічних забруднювачів / А. П. Ранський, Т. М. Авдієнко, О. В. Сандомирський // Вісник ВПІ. – 2009. – № 4. – С. 116 – 121.

Ранский Анатолий Петрович – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии, e-mail: ranskyi@gmail.com.

Петрук Роман Васильевич – аспирант кафедры химии и химической технологии, e-mail: rrgroma@mail.ru.

Винницкий национальный технический университет.

Сандомирский Александр Викторович – ведущий инженер, e-mail: sandomirsky@rambler.ru.

Государственное предприятие «Днепрстандартметрология».