

**A. P. Ranskyi, Dc. Sc. (Chemistry), Prof.; R. V. Petruk; O. V. Sandomirsky**  
**ANALYTICAL CONTROL OF PHOSPHORUS CONTAINING PESTICIDES**

*The paper reviews methods of analysis of phosphorus-containing pesticides. There had been analyzed the thin-layer, gas, gas-liquid, high-performance liquid chromatography and mass spectroscopy as well as their combination for the effective analysis of organophosphorus pesticides.*

**Key words:** *phosphorus-containing pesticides, chromatographic methods of analysis, eluents, solid phase.*

### Introduction

We have previously [1,2] researched the reagent processing of pesticide products (PP) of class of derivatives of alkyl (aryl) carboxylic acids [3-13], s-triazine [14] and sulphur-containing organic compounds [15-18], which are unsuitable for proper use. Reagent processing stipulated for the removal of active substances from the preparative forms of pesticide preparations as target or modified technical products, technical raw materials or chemicals [19.20]. But it is also important the identification of the initial acting substances in preparative forms [21] as well as the analytical control of residual concentrations of PE, usually in secondary aqueous and aqueous-organic solutions [22-27]. The first place among the useless PE belongs to preparations on the base of organophosphorus compounds, which is stipulated for by the wide range of their biological effects (herbicides, insecticides, acaricides, fungicides, bactericides, grain treater etc.) physical and chemical characteristics, biological and toxic effects on living organisms [28]. This paper considers the most common methods of control and determination of organophosphorus pesticides (OPP) in soils, water and foods of plant origin.

### Thin layer chromatography

Thin layer chromatography (TLC) on the first stage of control can significantly reduce the total time of PP analysis using the following methods: gas chromatography (GC), liquid chromatography (LQC), gas-liquid chromatography (GLQC), high performance liquid chromatography (HPLQC), or their combinations with mass spectral (MS) method of analysis: GC-MS, LQC-MS, HPLQC-MS. Table 1 presents some data on the use of TLC for the initial analysis of active substances OPP.

Table 1

#### Conditions for the determination of some OPP using the method of thin layer chromatography

| №<br>п/п | Pesticides                                                                                      | Conditions of analysis |                                            |           | Source |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------------------|-----------|--------|
|          |                                                                                                 | solid phase            | eluents                                    | Rf        |        |
| 1.       | atrazine, carbaryl, carbofuran, aksuron, diuron, dimethoate, imizalil, oxalamide, Methamidophos | silica gel             | vinegar naphtha, dichloromethane           |           | 29     |
| 2.       | micotoxigants                                                                                   |                        |                                            |           | 30     |
| 3.       | metaphos, trichlorometafos -3                                                                   | KSK plates             | formyl trichloride: benzen 0,28-0,31 = 1:1 | 0,28-0,31 | 31     |
| 4.       | dimethoate                                                                                      | plate "sorbfil"        | toluen: ethanol: acetate acid 7:1:0,1      | 0,52      | 32     |

The data, presented in the table show that TLC are quite efficiently used in the initial analysis of

OPP, using the available solid phases and eluents.

### **Gas and gas-liquid chromatography**

The number of scientific publications on gas and gas-liquid method of determining the OPP is very limited. Thus [33] states the development of GC-method for the determination of the remains of OPP in flour, which includes their automatic extraction with ethyl acetate, identification and quantification. Paper [34] describes the use of six solvents (ethyl acetate, toluen, izooktan, acetone, hexane, acetonitrile) in the extraction and determination of OPP. The researched OPP are stable in acetonitrile with the addition of 0.1% AsON; dicofol and talonil are not stable in acetone; fenthion and disulfanes decomposed in ethyl acetate. In [35] GC method was used in conjunction with solid phase extraction to determine attacin, chlorpyrifos, melation and butahlor in natural waters, using solid-phase extraction and GC with nitrogen-phosphate detector.

### **High performance liquid chromatography**

In [36] there had been developed a method for the determination of the new generation of PP: indoksokarb, karbosulfan, chlorosulphurol, thiram, dazomet etc in water, soil and air using HPLQC method. Experimentally there had been determined the conditions of excreting the above PP: water-chloroform extraction, air - pumping through sorbing agent HAD-2 or polysorb followed by extraction with acetone, chloroform or ethane nitrile. In [37] there had been developed the HPLQC method using the fluorescence detector to determine the residue amount of glyphosate in sugar. Following the original methods, glyphosate is being extracted, dried up, dissolved in vinegar naphtha and used for the quantitative determination. In [38] there had been presented the universal method for the determination of the residual amount of 73 pesticide preparations in vegetables and fruits using HPLQC together with tandem mass spectroscopy. The residual amount of PP had been removed from food by extraction of ethane nitrile with further quantitative determination.

### **Gas chromatography / mass spectrometry**

The method of GC / MS is widely used in the analysis of various natural objects for the presence of the residual amounts of PP from the class of organochloride and organophosphorus pesticides [39]. Thus, in [40] there had been developed a multyresidual method for the determination of 90 PP in fresh fruits and vegetables. The residual amount of PP had been extracted with acetone and purified on highly crosslinked polystyrene - divinyl benzene polymeride LiChrolutEN with further determination.

In [41] by GLQC / MS method there had been determined the residual amount of PP trifluraline, permethrin in the river water using the solid phase microextraction on polyacrylate sorbing agent. In [42] there had been determined the OPP (parathion-methyl, fenitrothion, malathion, fenthion, bromophos, bromophos-ethyl, etion) using solvent extraction with an intermediate polymer membrane. In [43] there had been researched the optimal conditions of ionization of 19 OPP and their determination by GC / MS method. There had been researched the influence of temperature, electron density, emission intensity and pressure of gas (ammonia or ammonia in methane) on the obtained mass spectra. In [44] there had been researched the determination of OPP trace amount in various human tissues. The analysis included the extraction of organophosphorus pesticide by a mixture of ethyl acetate, purification of extracts by gel-penetrating chromatography and determination of organophosphorus pesticide by the combination of GH / MC in sub-zero chemical ionization in the mode of monitoring the selected ion peak intensity.

### **Liquid chromatography / mass spectrometry**

In contrast with the combined method of GC / MS, which is now widely used, a combined

method of LQC / MC is less in practical use. In [45] there had been developed a method for the determination of 16 PP multi-grades, usually used to protect crops and grain protectants. Sample preparation stage included the use of mixtures of eluents of vinegar naphtha and sodium sulphate with 6.5 solution of NaOH. The resulting extract is used without further purification for the determination of PP, using the method of LQC / MS in positive ion mode.

### Conclusions

1. Analysis of the above methods of control of residual amounts of PP in soils, water, plant food and ingredients of animal origin, various human tissues showed the overwhelming use of chromatographic methods of control as the rapid test method, expressive and the most accurate and reliable one. At the same time, the modern control methods most commonly use the tandem (combined) methods: GC-MS, LQC-MS, HPLQC-MS, LQC-MS-MS and other combinations of mass spectral and chromatographic methods of control.

2. In the analytical control of pesticide sample preparation the significant attention is paid to the sample preparation prior to the quantitative analysis as is described in [46]. The most common methods are solid phase extraction and solid phase microextraction with combined mixture organic extragents.

### REFERENCES

1. Гайдидей О.В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов: дис. канд. техн. наук: 21.06.01/Ольга Владиславовна Гайдидей. – 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» / Тхор Ірина Іванівна: Нац. техн. ун-т України «Київ. політехн. ін.-т». – К., 2008. – 18с.
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, МПК<sup>9</sup> В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних  $\alpha$ -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, МПК<sup>9</sup> 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, МПК<sup>9</sup> 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, МПК<sup>9</sup> 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. 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. Утилизация пестицида ТХАН методом декарбокислирования / [О. В. Побирченко, А. П. Ранский, М. П. Сухой, Л. Н. Гютюнник] // Химическая промышленность. – 1998. – Вып. 2. – С. 60 – 62.
10. Пат. 25367 Україна, МПК<sup>6</sup> В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / Ранський А. П., Сухий М. П., Гайдидей О. В.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 96010263; заявл. 23.01.96; опубл. 25.12.98, Бюл. № 6. – 4 с.
11. Пат. 75667 Україна, МПК<sup>6</sup> В09В 3/00, А 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. – 4 с.
12. Пат. 75669 Україна, МПК<sup>6</sup> В09В 3/00, А 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шebітченко Л. Н.; Наукові праці ВНТУ, 2011, № 4

заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 2004010064 ; заявл. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5. – 4 с.

13. Пат. 75930 Україна, МПК6 В09В 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. – 4 с.

14. Пат. 75668 Україна, МПК7 В09В 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. – 3с.

15. Пат. 20133А Україна, МПК6 В09В 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. – 4с.

16. Пат. 34805 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Шибітченко 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.–4с.

17. Пат. 76472 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки багатокомпонентних пестицидних препаратів / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В., Лук'яненко В. В., Шибітченко 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 тетраметилтіурамдисульфиду / 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. 52311 Україна, МПК6 С23С 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. – 3 с.

20. Пат. 22286 Україна, МПК6 С10М 105/00. Мастильна 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, Бюл. №. – 3 с.

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

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

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

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

31. Бедзай А.О., Щербина О.І., Баланюк В.М., Щербина І.О. Визначення метафосу у харчових продуктах

рослинного походження/ Збірник наукових праць Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2009. – Вип №3, С.104-112.

32. Мата І.М., Шарга Б.М. Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії// Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2010. – Вип 24. – С. 130-134.

33. Bolletti P., Zanchi D. Determinazione gas cromatografica di residui organofosforati in farine// Tech.molit. – 2002. – Vol.53, No 1, P.16-20.

34. Mastovska K., Lehotay S.I. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues// J.Chromatogr. – A. 2004. – 1040. – No 2. – P.259-272.

35. Ren Liping, Tian Qin. Определение следовых количеств пестицидов в природных водах методом газовой хроматографии с применением твердофазной экстракции// J.China Agr.Univ. – 2004. – Vol.9, No 2, P.93-96.

36. Макаруч Я.В. Определение остаточных количеств некоторых пестицидов в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ// 5 Всероссийская конф. По анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2003». – Санкт-Петербург, 2003. – С.89.

37. Fujihira Takayoshi, Shiraiwa Hirofumi. 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// Res.Soc.Jap.Sugar Refin.Technol. – 2002. – No 50. – P.49-52.

38. Hetheron C.L., Sykes M.D., Fussel R.J., A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruits and vegetables using high-performance liquid chromatography/ Tandem massspectrometry// Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2004. – Vol. 18, No 20, - P.2443 – 2450.

39. Скрипник М.М., Миколькин М.В. Препаративное выделение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и диоксинов из экстрактов биоты для определения методом газовой хроматографии /масс-спектрометрии// Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т.1, №2. – С.152-158.

40. Stajnbaher D., Zupancic – Kralj L. Multi-residuemethod for determination of 90 pesticides in fruits and vegetables using solidphase extraction and gas chromatography – mass spectrometry // J.Chromatogr. - A 2003. – V.1015, No 1-2. – P.185-198.

41. Vaz Jorge Moreira, Komatsu Emu. Fast screening determination of some ubiquitous pesticides with SPME in water sampler// Anal.Lett. – 2004. – Vol.37, No 7, P.1427-1436.

42. Schellin M., Hauser B., Popp P. Determination of organophosphorus pesticides using membrane – assisted solvent extraction combined with large volume injection gas chromatography – mass spectrometric detection // J.Chromatogr. - A 2004. – Vol 1040, No 2. – P.251-258.

43. Attendola Luca Borte Francesco, Corollo Anna Stella, Longo Donatella. Analysis of organophosphorus pesticides by gas chromatography – mass spectrometry with negative chemical ionization: a study on the ionization conditions// Anal.chem.acte. - 2002. – V.461, No 1. – P.97-108.

44. Russo Mario Vincenzo, Campanella Luigi. Determination of organophosphorus pesticides residues in human tissues by capillary gas chromatography – negative chemical ionization mass spectrometry analysis// J.Chromatogr. - B. – 2002. – Vol.780, No 2. – P.431-441.

45. Aguera A., Lopez S., Fernandez-Alba A.R. One year routine application of a new method based on liquid chromatography-tandem mass-spectrometry to the analysis of 16 multiclass pesticides in vegetable samples//J.Cromatogr. - A.2004. – Vol.1045, No.1-2. – P.125-135.

46. Ранський А.П., Авдієнко Т.М., Сандомирський О.В. Пробопідготовка для газохроматографічного аналізу токсичних речовин з групи стійких органічних забруднювачів// Вісник ВПІ. – 2009. - №4. – С116-121.

**Anatoliy Ranskyi** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of Department for Chemistry and Chemical Technology, e-mail: ranskyi@gmail.com.

**Roman Petruk** – post graduate student with the Department for Chemistry and Chemical Technology, e-mail: prroma@mail.ru;

Vinnitsa National Technical University.

**Olexander Sandomirskyi** - Senior Engineer, e-mail: sandomirskyi@rambler.ru;

State Enterprise "Dniprostandartmetrolohiya".