

УДК 632.95 + 661.635

А. П. Ранський, д. х. н., проф.; Р. В. Петрук; О. В. Сандомирський

## АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ФОСФОРОВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

*Проведено огляд найбільш поширених методів аналізу фосфоровмісних пестицидних препаратів, проаналізовано тонкошарову, газову, газо-рідинну, високоефективну рідинну хроматографію та мас-спектроскопію, а також їхнє поєднання для ефективного аналізу ФОП.*

**Ключові слова:** фосфоровмісні пестициди, хроматографічні методи аналізу, елюенти, тверді фази.

### Вступ

Раніше нами [1, 2] було детально досліджено реагентну переробку непридатних до цільового використання пестицидних препаратів (ПП) із класу похідних алкіл-, арил-карбонових кислот [3 – 13], сим-триазинів [14] і сірковмісних органічних сполук [15 – 18]. Реагентна переробка передбачала вилучення діючих речовин із препаративних форм пестицидних препаратів у вигляді цільових або модифікованих технічних продуктів, технічної сировини або хімічних реактивів [19, 20]. Однак при цьому важливим є ідентифікація вихідних діючих речовин у препаративних формах [21] та аналітичний контроль залишкових концентрацій ПП, як правило, у вторинних водних та водно-органічних розчинах [22 – 27]. Чільне місце серед непридатних ПП посідають препарати на основі фосфорорганічних сполук, що зумовлено їхнім широким спектром біологічної дії (гербіциди, інсектициди, акарициди, фунгіциди, бактерициди, протравники зерна тощо) фізико-хімічних характеристик, біологічного та токсичного впливу на живі організми [28]. У цій роботі розглянуто найбільш поширені методи контролю та визначення фосфорорганічних пестицидів (ФОП) у ґрунтах, воді та харчових продуктах рослинного походження.

### Тонкошарова хроматографія

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) на першому етапі контролю дозволяє суттєво скоротити загальний час аналізу ПП під час використання таких методів, як: газова хроматографія (ГХ), рідинна хроматографія (РХ), газо-рідинна хроматографія (ГРХ), високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), або їхні поєднання з мас-спектральним (МС) методом аналізу: ГХ-МС, РХ-МС, ВЕРХ-МС. У таблиці 1 наведено деякі дані щодо використання ТШХ для початкового аналізу діючих речовин ФОП.

Таблиця 1

#### Умови визначення деяких ФОП методом тонкошарової хроматографії

№ п/п	Пестициди	Умови аналізу			Література
		тверда фаза	елюент	R <sub>f</sub>	
1.	атразин, карбарил, карбофуран, аксурон, диурон, диметоат, імізаліл, оксаміл, метомідофос	силікагель	етилацетат, дихлорметан		29
2.	мікотоксиканти				30
3.	метафос, трихлорметафос-3	пластини КСК	хлороформ: бензен=1:1	0,28 – 0,31	31
4.	диметоат	платини «сорбфіл»	толуен: етанол : ацетатна кислота=7:1:0,1	0,52	32

Наведені в таблиці дані свідчать про те, що ТШХ досить ефективно використовується під час початкового аналізу ФОП з використанням доступних твердих фаз та елюентів.

### **Газова та газо-рідинна хроматографія**

Кількість наукових публікацій щодо газового та газо-рідинного методів визначення ФОП досить обмежена. Так, у роботі [33] констатується розробка ГХ-методу визначення залишків ФОП у муці, який містить їхню автоматичну екстракцію етилацетатом, ідентифікацію та кількісне визначення. У роботі [34] зазначено використання шести розчинників: етилацетату, толуену, ізооктану, ацетону, гексану, ацетонітрилу – під час екстракції та визначення ФОП. Досліджені ФОП стабільні в ацетонітрилі з домішкою 0,1% АсОН; дикофол і талоніл не стабільні в ацетоні; фентіон і дисульфон розклалися в етилацетаті. У роботі [35] метод ГХ використовували разом з твердофазною екстракцією для визначення атрацина, хлорпірифоса, мелатіона і бутахлора в природних водах, використовуючи твердофазну екстракцію й ГХ з азотно-фосфатним детектором.

### **Високоєфективна рідинна хроматографія**

У роботі [36] розроблено методику визначення ПП нового покоління: індоксакарбу, карбосульфону, хлорсульфурону, тіраму, дазамету та інших – у воді, ґрунті й повітрі методом ВЕРХ. Експериментально встановлено умови вилучення зазначених ПП: вода – екстракція хлороформом; повітря – прокачування через сорбент ХАД-2 або полісорб з подальшим екстрагуванням ацетоном, хлороформом або ацетонітрилом. У роботі [37] розроблено метод ВЕРХ з використанням флуоресцентного детектора для визначення залишкових кількостей гліфосата в цукрі. За оригінальною методикою екстрагують гліфосат, висушують його, розчиняють в етилацетаті та використовують для кількісного визначення. У роботі [38] наведено універсальну методику визначення залишкових кількостей 73 пестицидних препаратів в овочах і фруктах з використанням ВЕРХ разом з тандемною мас-спектроскопією. Залишкові кількості ПП із продуктів харчування вилучали екстракцією ацетонітрилом з подальшим їхнім кількісним визначенням.

### **Газова хроматографія /мас-спектрометрія**

Метод ГХ/МС широко застосовується під час аналізів різних природних об'єктів на наявність у них залишкових кількостей ПП із класу хлорорганічних(ХОП) та фосфорорганічних пестицидів (ФОП) [39]. Так, у роботі [40] розроблено мультизалишковий метод визначення 90 ПП у свіжих овочах і фруктах. Залишкові кількості ПП екстрагували ацетоном та очищали їх на високосшитому полістирол-дивінілбензолному полімері LiChrolutEN з подальшим визначенням.

У роботі [41] методом ГРХ/МС визначено залишкову кількість ПП трифлуарина, перметрина в річковій воді з використанням твердофазної мікроекстракції на поліакрилатному сорбенті. У роботі [42] визначено ФОП (паратіон-метил, фенітротіон, малатіон, фентіон, бромфос, бромфос-етил, фенміфос, етіон) з використанням екстракції розчинником з проміжною полімерною мембраною. У роботі [43] досліджено оптимальні умови іонізації 19 ФОП та їхні визначення методом ГХ/МС. Також досліджено вплив температури, електронної густини, інтенсивності емісії й тиску газу (амоніак або амоніак у метані) на отримані мас-спектри. У роботі [44] досліджено визначення мікрокількостей ФОП у різних тканинах організму людини. Аналіз включав екстракцію ФОП сумішшю етанол-етилацетат, очищенням екстрактів гель-проникаючою хроматографією і визначенням ФОП сполученням ГР/МС за умови мінусової хімічної іонізації в режимі моніторингу інтенсивності піка вибраного іона.

## Рідинна хроматографія/мас-спектрометрія

На відміну від комбінованого методу ГХ/МС, який на сьогодні широко застосовується, комбінований метод РХ/МС має менше практичне застосування. У роботі [45] розроблено методику визначення 16 мультікласів ПП, які, як правило, використовують для захисту зернових культур і протравників зерна. Стадія пробопідготовки складалася з використання суміші елюентів етилацетату й натрію сульфату за наявності 6,5 М розчина NaOH. Отриманий екстракт без додаткового очищення використовували для визначення ПП, використовуючи метод РХ/МС у режимі позитивних іонів.

### Висновки

1. Аналіз наведених методів контролю залишкових кількостей ПП у ґрунтах, воді, продуктах харчування рослинного та тваринного походження, різних тканинах організму людини засвідчив переваги використання хроматографічного методу контролю як експресного, експресивного, найточнішого та найнадійнішого. При цьому як сучасні методи контролю найбільш широко використовують тандемні (комбіновані) методи: ГХ-МС, РХ-МС, ВЕРХ-МС, РХ-МС-МС та інші комбінації мас-спектрального та хроматографічного методів контролю.

2. Під час аналітичного контролю ПП важливе місце посідає пробопідготовка технічного об'єкта перед проведенням його кількісного визначення, як це зазначено в роботі [46], при цьому найбільш поширеними методами є твердофазна екстракція і твердофазна мікроекстракція з використанням комбінованих сумішних органічних екстрагентів.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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, 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. 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., Гайдидей 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 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.
12. Пат. 75669 Україна, МПК6 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., 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 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.

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.

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.

16. Пат. 34805А Україна, МПК6 В09В 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 В09В 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 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.

20. Пат. 22286А Україна, МПК6 С10М 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. Хроматографічний аналіз вторинних розтворів регенерації пестицидів Атразин і Зеазин-50 / А. П. Ранський, А. В. Сандомирський, О. В. Гайдідей // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С. 50 – 53.

25. Ранський А. П. Хроматографічний контроль тетраметилтіурамдисульфіда во вторинних розтворів утилізації пестицида Тиурам / А. П. Ранський, А. В. Сандомирський, Т. Н. Авдієнко // 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. Баланюк, 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. Шарга // 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 mass-spectrometry 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.

**Ранський Анатолій Петрович** – д. х. н., професор, завідувач кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: ranskyi@gmail.com.

**Петрук Роман Васильович** – аспірант кафедри хімії та хімічної технології, e-mail: prroma@mail.ru.

Вінницький національний технічний університет.

**Сандомирський Олександр Вікторович** – провідний інженер, e-mail: sandomirsky@rambler.ru.  
Державне підприємство «Дніпростандартметрологія».