

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 543.054

ЗАЯЦ
МАРИНА АЛЕКСЕЕВНА

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ПРИ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНЫХ
КОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ В НЕКОТОРЫХ ВИДАХ
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Минск, 2015

Работа выполнена в Белорусском государственном университете

Научный руководитель –

Лещев Сергей Михайлович,
доктор химических наук, профессор,
Белорусский государственный университет,
профессор кафедры аналитической химии.

Официальные оппоненты:

Жебентяев Александр Ильич,
доктор фармацевтических наук,
кандидат химических наук, профессор,
Учреждение образования
«Витебский государственный ордена
Дружбы народов медицинский университет»,
заведующий кафедрой
токсикологической и аналитической химии;

Зинькова Татьяна Николаевна,
кандидат химических наук,
Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»,
доцент кафедры аналитической химии.

Оппонирующая организация –

Государственное научное учреждение
«Институт физико-органической химии
Национальной академии наук Беларуси».

Защита состоится 17 ноября 2015 г. в 10.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.09 при Белорусском государственном университете по адресу: 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 8 (юридический факультет), ауд. 407.

Телефон ученого секретаря 209-55-58.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан «15» октября 2015 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций,
доктор химических наук, профессор

Е.А. Стрельцов

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Производство сельскохозяйственной продукции обычно сопровождается применением целого комплекса пестицидов. В то же время важным условием обеспечения безопасности сельскохозяйственной продукции является недопущение превышения содержания остаточных количеств пестицидов выше максимально допустимого уровня. Соответствующий контроль обычно осуществляется хроматографическими методами после проведения предварительной подготовки проб, предусматривающей отделение аналитов от матричных компонентов. В настоящее время существует достаточно большое количество методик пробоподготовки сельскохозяйственной продукции при определении остаточных количеств пестицидов. При этом они часто недостаточно эффективны, длительны и имеют ряд других недостатков.

Методики, позволяющие получить достаточно чистые образцы аналитов для анализа на относительно дешевом и доступном оборудовании, обычно трудоемки, длительны и дорогостоящи, а также предназначены, как правило, для определения отдельных веществ в отдельных матрицах.

В настоящее время часто применяются экстракционные методы пробоподготовки, использующие общеизвестные достоинства экстракции. При этом разработка методик пробоподготовки основывается на применении закономерностей экстракции. В то же время имеющиеся в литературе данные по экстракции пестицидов относятся, в основном, к малоприменимой с практической точки зрения экстракционной системе октанол – вода или к веществам, применение которых в сельском хозяйстве на данный момент не допускается (ДДТ, линдан и др.). С другой стороны, к настоящему времени практически не исследованы такие важные закономерности экстракции пестицидов различных классов, как влияние природы полярного органического растворителя, а также состава водно-органической фазы на экстракцию пестицидов углеводородами из полярных органических растворителей и водно-органических смесей. Недостаточно изучена также диссоциативная экстракция пестицидов, проявляющих выраженные кислотные и основные свойства, водными и неводными средами. Указанные закономерности позволят осуществлять целенаправленный выбор оптимальной экстракционной системы.

Всё вышеперечисленное обуславливает научную значимость работы и несомненную актуальность разработки относительно простых и эффективных экстракционных методик пробоподготовки сельскохозяйственной продукции для определения в ней остаточных количеств пестицидов на доступном хроматографическом оборудовании.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Работа над диссертацией проводилась в рамках:

- ГНТП «Агропромкомплекс – возрождение и развитие села» на 2006–2010 гг. Проект 2.04 «Разработать и внедрить технологии оптимизации фитосанитарной ситуации в агроценозах, основанные на принципах интегрированной защиты растений и обеспечивающие повышение урожайности сельскохозяйственных культур на 10–40 %, уровень экологической чистоты на 15–20%», № госрегистрации 20064920 от 01.08.2006 г. Задание 2.04.07 «Разработать методические указания по определению остаточных количеств пестицидов и базу данных по экологическим характеристикам новых перспективных средств защиты растений (в том числе отечественного производства), подготовить материалы для государственной регистрации новых пестицидов».
- ГНТП «Агропромкомплекс – устойчивое развитие» на 2011–2015 гг. Проект 2.13 «Разработать и внедрить технологии фитосанитарной оптимизации агроценозов в условиях изменения климата, обеспечивающие экономичность и поддержание экологической стабильности, получение биологически полноценной продукции», № госрегистрации 20114454 от 31.10.2011 г.. Задание 2.13.7 «Провести экологическую оценку комплексных систем защиты основных сельскохозяйственных культур от вредных организмов на основе изучения поведения пестицидов в растениях и почве, подготовить рекомендации по формированию экологически безопасного ассортимента пестицидов».
- ГПНИ «Инновационные технологии в АПК» на 2011–2013 гг. Задание 9.3.19 «Разработать методические основы экологической оценки комплексных систем защиты сельскохозяйственных культур от вредных организмов». № госрегистрации 20112765 от 18.08.2011 г.

Цель и задачи исследования. Цель исследования – разработка экстракционных методик пробоподготовки некоторых видов сельскохозяйственной продукции для определения в них остаточных количеств пестицидов хроматографическими методами. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи научного и прикладного характера:

- установить закономерности распределения 47 пестицидов, относящихся к 18 химическим классам, в системах н-гексан – вода, н-гексан – водные растворы ацетонитрила, н-гексан – этиленгликоль, н-гексан – ДМСО, н-гексан – растворы кислот в безводном и водном ацетонитриле; н-гексан –

- водные растворы кислот, хлороформ – буферные растворы с различными рН, рапсовое масло – ацетонитрил, рапсовое масло – этиленгликоль, смесь н-гексана и рапсового масла – растворы кислот в ацетонитриле;
- разработать и апробировать экстракционные методики пробоподготовки сельскохозяйственной продукции с большим содержанием воды и с большим содержанием жиров для последующего хроматографического определения остаточных количеств некоторых пестицидов;
 - разработать рекомендации для выбора методик экстракционной пробоподготовки при хроматографическом определении остаточных количеств пестицидов в различных образцах сельскохозяйственной продукции.

В соответствии с поставленными задачами объектами исследования стали: образцы огурцов, томатов, яблок, зерна и зеленой массы кукурузы, рапсового масла; действующие вещества пестицидов, применяемых при возделывании сельскохозяйственных культур; органические кислоты, входящие в состав рапсового масла; экстракционные системы н-гексан – вода, н-гексан – водные растворы ацетонитрила, н-гексан – этиленгликоль, н-гексан – ДМСО, н-гексан – растворы минеральных кислот в безводном и водном ацетонитриле; н-гексан – водные растворы кислот, хлороформ – буферные растворы с различными рН, рапсовое масло – ацетонитрил, рапсовое масло – этиленгликоль, смесь н-гексана и рапсового масла – растворы кислот в ацетонитриле.

Научная новизна. Впервые выполнено систематическое исследование распределения 47 пестицидов различных классов в экстракционных системах н-гексан – водно-органические смеси, н-гексан – растворы кислот в ацетонитриле и хлороформ – водные буферные растворы с рН 3–10. Разработаны и апробированы методики пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для определения остаточных количеств абамектина, методика экстракционной пробоподготовки яблок для определения остаточных количеств тебуфенпирада, методика экстракционной пробоподготовки зерна и зеленой массы кукурузы для определения остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида, различные варианты методик экстракционной пробоподготовки рапсового масла для определения остаточных количеств пестицидов класса коназолов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности распределения пестицидов различных классов, применяемых при возделывании сельскохозяйственных культур, в экстракционных системах н-гексан – вода, н-гексан – водные растворы ацетонитрила, н-гексан – этиленгликоль, н-гексан – ДМСО, н-гексан –

растворы кислот в безводном и водном ацетонитриле; н-гексан – водные растворы кислот, хлороформ – буферные растворы с различными рН, рапсовое масло – ацетонитрил, рапсовое масло – этиленгликоль, смесь н-гексана и рапсового масла – растворы кислот в ацетонитриле.

2. Применение метода инкрементов для описания и прогнозирования данных по распределению сходных по строению пестицидов.
3. Методика экстракционной пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для определения остаточных количеств абамектина, методика экстракционной пробоподготовки яблок для определения остаточных количеств тебуфенпирада, методика экстракционной пробоподготовки зерна и зеленой массы кукурузы для определения остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида.
4. Методика экстракционной пробоподготовки рапсового масла для последующего количественного газохроматографического определения пестицидов имидазольного и триазольного ряда, позволяющая по сравнению с существующими методиками наиболее полно отделить матричные компоненты и продлить срок службы хроматографического оборудования, а также получать более достоверные и воспроизводимые данные о содержании остаточных количеств пестицидов.
5. Рекомендации по разработке экстракционных методик разделения, извлечения и концентрирования пестицидов, предложенные на основании экспериментальных данных по их распределению.

Личный вклад соискателя. Экспериментальные данные с использованием методов газовой и жидкостной хроматографии, кислотно-основного титрования получены лично автором. Вклад авторов совместных публикаций по теме диссертационной работы заключается в обсуждении условий постановки эксперимента и результатов исследования. Научным руководителем (д.х.н. Лещев С.М.) оказывалась помощь в выборе методологии исследования, планировании эксперимента и интерпретации некоторых результатов, а также при подготовке материалов к опубликованию.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы были представлены на Республиканских научных конференциях с международным участием «Аналитика РБ» (Минск, 2010 г., 2012 г., 2013 г., 2015 г.); Международной научной конференции «Проблемы сорной растительности и методы борьбы с ней» (Минск-Прилуки, 2010 г.); 4-й международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2010 г.); Международной научно-практической конференции «Интегрированная защита растений: стратегия и тактика» (Минск, 2011 г.);

14-м Международном симпозиуме по достижениям в экстракционных технологиях “ExTech 2012” (Мессина, 2012 г.); «Международном симпозиуме по безопасности и качеству пищевых продуктов: применение ядерных и сопутствующих методов» (Вена, 2014 г.); 2-й Международной научно-практической конференции «Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции» (Минск, 2015 г.).

Опубликованность результатов диссертации. Основные результаты диссертации изложены в 25 публикациях, включающих 7 статей в рецензируемых научных журналах (5,64 авторских листа), 3 статьи в сборниках научных трудов, 2 статьи и 12 тезисов в сборниках материалов конференций, 1 заявка на патент.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложений. Полный объем диссертации составляет 132 стр., в том числе 17 таблиц на 11 стр., 11 рисунков на 7 стр., 5 приложений на 10 стр. Библиографический список состоит из 139 наименований на 14 стр., включая 25 авторских работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава содержит обобщенную информацию о достоинствах и недостатках применения различных методов пробоподготовки при хроматографическом анализе сельскохозяйственной продукции на содержание остаточных количеств пестицидов. Приводится сравнение таких методов пробоподготовки как жидкостная экстракция, жидкостная микроэкстракция, экстракция в микроволновом поле, ультразвуковая экстракция, сверхкритическая флюидная экстракция, твердофазная экстракция, твердофазная микроэкстракция, дисперсионная твердофазная экстракция, твердофазная дисперсия матрицы, гель-проникающая хроматография, вымораживание и др. Показано, что эффективность проведения пробоподготовки наиболее распространенным экстракционным методом во многом определяется установлением природы мешающих компонентов и выбором наиболее селективного экстрагента. Рассмотрены главные факторы, влияющие на экстракционный процесс. Показано, что экстракция пестицидов, несмотря на обилие полученных данных, исследована и обобщена недостаточно. В частности, не до конца выявлены и оценены возможности молекулярной и диссоциативной экстракции пестицидов.

Во **второй главе** описаны условия проведения экспериментов, а также методики определения констант и коэффициентов распределения веществ

между гексаном и водно-органическими смесями с использованием хроматографического и титриметрического методов анализа. Оценены стандартные отклонения констант и коэффициентов распределения изученных веществ. Показано, что они не превышают $\pm 10\%$ отн. Описан использованный в работе подход по оценке эффективности извлечения пестицидов н-гексаном из воды и полярными органическими растворителями из гексана. Описаны условия хроматографического определения остаточных количеств пестицидов в образцах сельскохозяйственной продукции.

С целью уменьшения искажения результатов анализа, вызванных наличием матричных компонентов, установление основных закономерностей экстракции проводилось с использованием модельных систем н-гексан – водно-органические смеси и хлороформ – водные буферные растворы с pH 3–10. Подтверждение найденных закономерностей и применение их на практике проводилось на реальных объектах: огурцах, томатах, яблоках, зерне и зеленой массе кукурузы, рапсовом масле.

В третьей главе рассмотрено влияние природы и концентрации органического растворителя (ацетонитрил, этиленгликоль, диметилсульфоксид, метанол, диметилформамид) в водно-органической смеси на экстракционное извлечение и разделение пестицидов различной природы из н-гексана. Рассмотрено влияние pH водной среды в диапазоне от 3 до 10 на экстракционное извлечение хлороформом из воды тиенкарбазон-метила и ципросульфамида, проявляющих слабые кислотные свойства. Рассмотрено влияние добавок соляной кислоты к воде и серной и хлорной кислот к ацетонитрилу на экстракционное извлечение пестицидов класса триазолов и имидазолов данными растворами из н-гексана и из раствора рапсового масла в н-гексане.

Данные, приведенные в таблице 1, иллюстрируют влияние природы органического растворителя на константы распределения некоторых пестицидов. Для подавляющего большинства изученных в данной работе пестицидов (>85%) в системе н-гексан – вода величины $\lg P$ значительно больше нуля. Высокие величины $\lg P$ пестицидов обусловлены как наличием в их молекулах гидрофобных фрагментов, таких как углеводородные и фенильные заместители, атомы хлора и серы, так и эффектами сопряжения в молекулах пестицидов, резко ослабляющих эффективность их гидратации. В системе н-гексан – вода наблюдаются наибольшие различия в величинах констант распределения пестицидов, достигающие 9,1 логарифмических единиц.

Самыми гидрофобными пестицидами, как следует из данных таблицы 1, являются пиретроиды, что обусловлено наличием в их молекулах большого количества углеводородных фрагментов и эффектом делокализации зарядов на полярных группах за счет фенильных радикалов, а также

электроотрицательных заместителей, особенно CF_3 . Большую константу распределения имеет также трифлуралин, благодаря двум пропильным радикалам у атома азота и чрезвычайно сильному эффекту сопряжения функциональных групп в бензольном кольце.

Таблица 1. – Логарифмы констант распределения некоторых пестицидов в экстракционных системах н-гексан – вода $\lg P_{\text{гекс/вод}}$, н-гексан – ацетонитрил $\lg P_{\text{гекс/АН}}$, н-гексан – этиленгликоль $\lg P_{\text{гекс/ЭГ}}$ и н-гексан – ДМСО $\lg P_{\text{гекс/ДМСО}}$ при 20 °С

Соединение	$\lg P_{\text{гекс/вод}}$	$\lg P_{\text{гекс/АН}}$	$\lg P_{\text{гекс/ЭГ}}$	$\lg P_{\text{гекс/ДМСО}}$	Класс соединения
Трифлуралин	6,05	-0,70	2,00	0,11	динитроанилин
Прохлораз	2,18	-1,52	-0,61	-1,74	имидазол
Хлорпрофам	2,12	-0,97	-0,40	–	карбамат
Тау-флювалинат	8,34	-1,17	–	–	пиретроид
Азоксистробин	1,13	-2,61	-0,79	-2,78	стробилурин
Атратон	-0,59	-1,15	<-1,2	–	триазин
Пенконазол	2,14	-1,11	-0,37	-1,37	триазол
Триадимефон	2,05	-1,34	-0,16	-1,84	триазол
Флутриафол	0,26	-2,16	-2,22	-3,45	триазол
Ципроконазол	1,07	-1,30	-1,67	-2,50	триазол
Эпоксиконазол	1,84	-1,88	-1,17	-2,28	триазол
Ленацил	-0,76	-1,66	-1,60	-1,89	урацил
Гексахлорбензол	5,69	0,57	2,26	0,63	хлорорганическое соединение

К самым гидрофильным можно условно отнести пестициды урацильного, триазинового и триазольного рядов за счет высокой гидрофильности гетероциклических фрагментов. Структурные формулы некоторых из исследованных пестицидов приведены на рисунке 1.

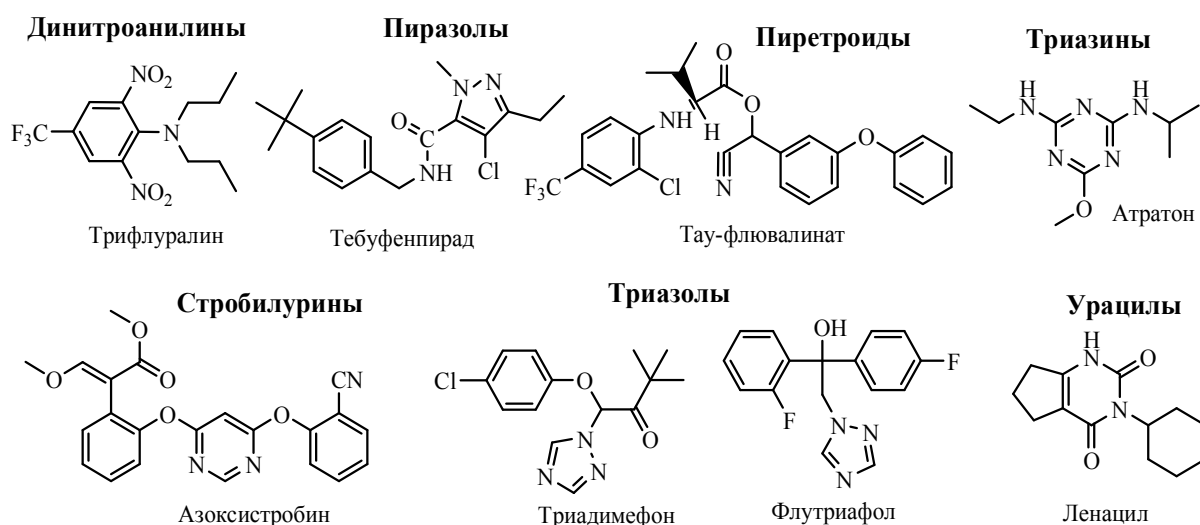


Рисунок 1. – Структурные формулы некоторых из исследованных пестицидов

Из данных, приведенных в таблице 1 видно, что замена воды на полярные органические растворители приводит к резкому уменьшению логарифмов констант распределения, достигающему 9,5 единиц (см. тау-флювалинат). В большинстве случаев величина $\lg P$ меняет знак с положительного на отрицательный, и имеет место инверсия эффекта экстрагируемости. В системах н-гексан – полярные органические растворители величины $\lg P$ гидрофобных пестицидов обычно уменьшаются при переходе от этиленгликоля к ацетонитрилу и от ацетонитрила к диметилсульфоксиду.

Замена воды на органические растворители приводит к резкому нивелированию величин $\lg P$ изученных пестицидов. Так, максимальный размах колебаний $\lg P$ в системе н-гексан – вода составляет 9,1 единиц: от 8,34 для тау-флювалината до -0,76 для ленацила. В системе же н-гексан – ацетонитрил размах колебаний составляет всего 3,2 единицы: от -2,61 для азоксистробина до 0,57 для гексахлорбензола (ГХБ). Размах колебаний $\lg P$ в системе н-гексан – этиленгликоль занимает промежуточное положение и составляет 4,5 единицы: от 2,26 для ГХБ до -2,22 для флутриафола.

Зависимость изменения констант распределения веществ от введения того или иного заместителя хорошо согласуются с принципом аддитивности инкрементов групп логарифмов констант распределения. Так, введение атома кислорода в молекулу или замена $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ группы на $-\text{CH}=\text{CH}-$ группу, или замена $\text{Cl}-$ на $\text{F}-$, или на NO_2 -радикал, или на CH_3 -группу приводит к уменьшению $\lg P$ веществ во всех рассмотренных системах. В то же время попытки рассчитать константы распределения исследованных веществ только на основании известных инкрементов групп часто приводят к довольно большим отклонениям расчётных величин от экспериментальных, достигающих нескольких порядков. Особенно это касается соединений с близко расположенными полярными функциональными группами. Например, для флутриафола различие между экспериментальной и расчетной величиной $\lg P_{\text{гекс/вод}}$ составляет 2,8 единицы, для триадимефона – 4,0.

Величины $\lg P$ пестицидов в системах н-гексан – водно-органические смеси во многих случаях находятся в диапазоне между величинами $\lg P$ для системы н-гексан – вода и системы н-гексан – соответствующий органический растворитель.

В то же время, для систем н-гексан – водные растворы ацетонитрила и н-гексан – водные растворы метанола (рисунок 2) наблюдаются минимумы констант распределения абамектина, имазалила, прохлораза и ряда пестицидов класса триазолов при концентрации метанола или ацетонитрила 80–90% (об.).

Это явление можно объяснить значительно более сильным увеличением сольватации полярных групп по сравнению с выталкиванием неполярных групп распределяемого вещества при небольшом разбавлении водой метанола или ацетонитрила, а также резким уменьшением растворимости метанола в н-гексане. Аналогично уменьшают константы распределения небольшие добавки аналога воды — этиленгликоля.

Переход от модельного н-гексана к рапсовому маслу для систем с участием этиленгликоля и ацетонитрила увеличивает коэффициенты распределения пестицидов класса триазолов и имидазолов на 0,8–1,5 порядка в зависимости от вещества за счет сольватации молекул пестицидов сложноэфирными группировками масла. Следовательно, эффективность экстракции рассматриваемых пестицидов из масла по сравнению с н-гексаном значительно уменьшается.

При экстракции пестицидов ацетонитрилом из рапсового масла следует учитывать содержащиеся в нем карбоновые кислоты. Несмотря на то, что их концентрация обычно не превышает 2 %, коэффициент распределения суммы кислот рапсового масла примерно на 1,5 порядка меньше коэффициента распределения самого масла ($\lg P=1,8$). Отсюда следует, что при экстракции пестицидов из рапсового масла гораздо сложнее отделить кислоты рапсового масла, чем триглицериды.

Распределение гербицидов тиенкарбазон-метила и ципросульфамида, проявляющих слабые кислотные свойства, между хлороформом и водными буферными растворами с различными pH подчиняется общим правилам распределения слабых кислот. Из рисунка 3 видно, что в области pH, когда рассматриваемые пестициды находятся в диссоциированной форме ($\text{pH} > 5$), увеличение значения pH на единицу приводит к уменьшению логарифма коэффициента распределения пестицидов также на единицу. При уменьшении pH водного раствора для веществ со слабокислотными группами характерно

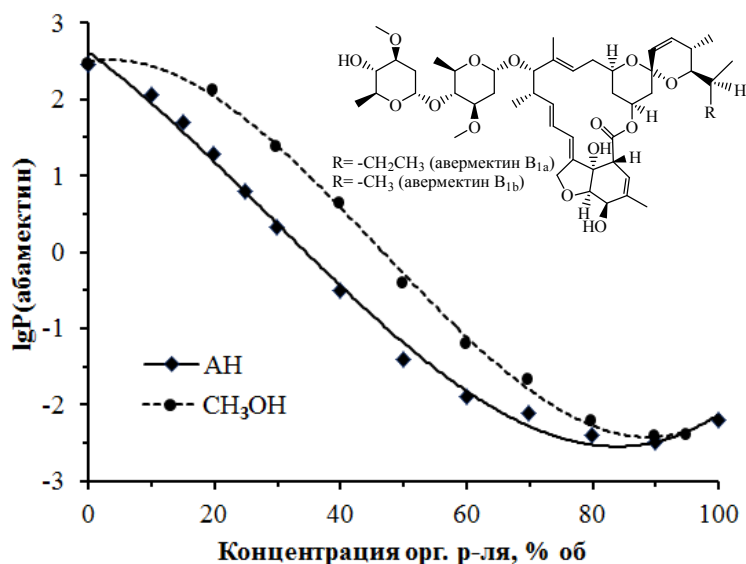


Рисунок 2. – Логарифмы константы распределения абамектина между гексаном и водными растворами ацетонитрила (АН), а также гексаном и водными растворами метанола (CH₃OH)

уменьшение их мольной доли диссоциированной формы и увеличение мольной доли молекулярной формы. Этим объясняется меньшее изменение величины $\lg D$ пестицидов от pH в области pH от 3 до 4 для тиенкарбазон-метила и от 3 до 5 для ципросульфамида.

Зависимость логарифмов коэффициентов распределения пестицидов класса триазолов, проявляющих слабые основные свойства, также подчиняется общим правилам распределения слабых оснований. Следует отметить, что вещества этого класса плохо протонируются в водных растворах соляной кислоты. Оценочное значение pK_b тебуконазола составляет примерно 12,7–12,8.

Из таблиц 1 и 2 следует, что при переходе от экстракционной системы н-гексан – вода к системе н-гексан – 1 М раствор соляной кислоты, т.е. при уменьшении pH с 7 до 0, логарифмы коэффициентов распределения пестицидов, содержащих в молекуле триазольное кольцо уменьшаются на 1,6–2,3 единицы (для эпоксиконазола и ципроконазола соответственно).

Из таблицы 2 видно, что наименьшие коэффициенты распределения 1,2,4-триазолов и 1,3-имидазолов наблюдаются для системы н-гексан – подкисленные растворы ацетонитрила. Это вызвано, по всей видимости, высокой активностью ионов водорода и высокой стабильностью образуемой соли (отсутствием сольволиза) в безводном ацетонитриле. Уже небольшие добавки воды заметно снижают этот эффект.

При сравнении использованных для подкисления серной и хлорной кислот предпочтение следует отдать последней, т.к. коэффициенты распределения с ее участием меньше. Это обусловлено дифференцирующим влиянием ацетонитрила на силу кислот. Следует отметить, что при переходе от системы н-гексан – ацетонитрил к системе н-гексан – 0,01 М раствор хлорной кислоты в ацетонитриле коэффициенты распределения коназолов падают в среднем на 1,9–3,5 порядка (для триадимефона и пенконазола соответственно).

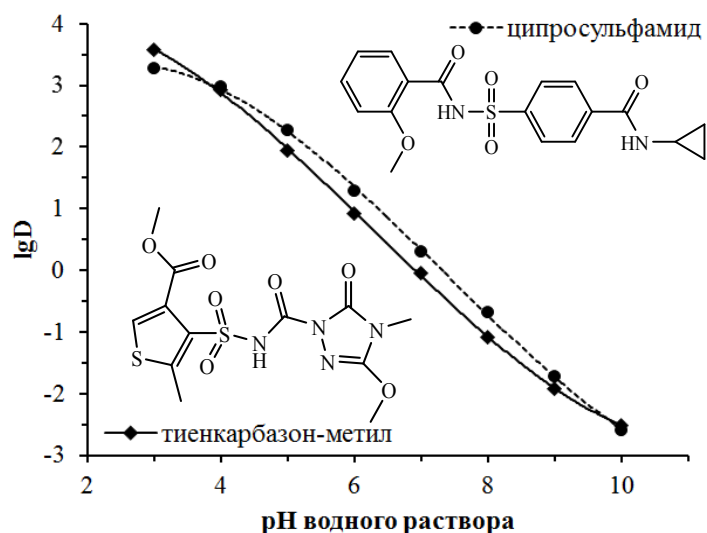


Рисунок 3. – Логарифмы коэффициентов распределения $\lg D$ тиенкарбазон-метила и ципросульфамида между хлороформом и водными буферными растворами с различными

Таблица 2. – Логарифмы коэффициентов распределения коназолов между н-гексаном или раствором рапсового масла в н-гексане и водно-ацетонитрильными растворами кислот, а также между рапсовым маслом и ацетонитрилом и между рапсовым маслом и этиленгликолем при 20 °С

Соединение	Гекс – 1 М HCl _{вод}	Гекс – (АН – 0,1 М HCl _{вод} = 4-1)	Гекс – АН (0,01 М H ₂ SO ₄)	Гекс – АН (0,01 М HClO ₄)	Гекс – масло (2-1) – АН (0,01 М HClO ₄)	Гекс – масло (2-1) – АН (0,1 М HClO ₄)
Дифенокназол	1,05	-1,68	-3,9	-4,6	-2,4	-2,9
Метконазол	-0,27	-1,88	-4,4	<-4,6	-2,5	-2,8
Пенконазол	–	–	–	-4,6	–	-2,6
Прохлораз				<-4,9		-3,0
Тебуконазол	-0,13	-1,92	-4,1	-4,5	–	-2,9
Триадимефон	–	–	–	-3,2	–	-2,5
Флутриафол	-1,59	-2,53	-4,3	<-4,6	–	-3,3
Ципроконазол	-1,22	-2,02	-4,4	<-4,6	-2,7	-2,9
Эпоксиконазол	0,29	-1,80	-3,9	<-4,6	-2,4	-2,9

При переходе от системы н-гексан – 0,01 М раствор хлорной кислоты в ацетонитриле к системе смесь рапсового масла и н-гексана в объемном соотношении 1:2 – 0,01 М раствор хлорной кислоты в ацетонитриле коэффициенты распределения пестицидов увеличиваются на 2,0–2,2 порядка за счет сольватации молекул пестицидов сложноэфирными группировками масла (таблица 2).

Для еще большего уменьшения lgD пестицидов можно использовать более концентрированные растворы хлорной кислоты в ацетонитриле, например 0,1 М. При этом коэффициенты распределения коназолов остаются достаточно низкими для того, чтобы извлекать их из масла рапса с одновременным концентрированием. Следует отметить, что коэффициенты распределения в системе смесь рапсового масла и н-гексана в объемном соотношении 1:2 – 0,1 М раствор хлорной кислоты в ацетонитриле меньше таковых для системы рапсовое масло – ацетонитрил в 160–800 раз, что с учетом разбавления масла в 3 раза позволяет использовать в 50–300 раз меньше ацетонитрила для пробоподготовки (для эпоксиконазола и протиокназола-дестио соответственно) с достижением той же степени извлечения остаточных количеств пестицидов класса коназолов.

В **четвертой главе** описано применение молекулярной и диссоциативной экстракции для пробоподготовки сельскохозяйственной продукции с целью последующего определения в ней остаточных количеств пестицидов, содержание которых строго регламентировано.

Описаны подходы в использовании экспериментально найденных констант распределения гидрофобных пестицидов в разработке методик их извлечения и концентрирования из объектов с большим содержанием воды (вода, соки, растительное сырьё и т.д.) и из жиров (растительных масел), а также методик разделения гидрофобных и гидрофильных пестицидов.

В данной работе разработана методика пробоподготовки яблок для определения в них остаточных количеств инсектицида тебуфенпирада методом газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием. Методика заключается в экстракции тебуфенпирада из анализируемых образцов массой 20 г 80 % водным раствором ацетонитрила, разбавлении экстрактов водой, реэкстракции н-гексаном и упаривании экстрактов на ротормном вакуумном испарителе. Методика характеризуется пределом количественного определения 0,01 мг/кг, степенью извлечения 95 % и относительным стандартным отклонением 4 %.

Разработана методика пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для определения в них остаточных количеств инсектицида абамектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием. Методика заключается в экстракции абамектина из анализируемых образцов массой 20 г 50 % водным раствором ацетонитрила, последовательном обезвоживании экстрактов добавлением хлорида натрия и безводного сульфата натрия, упаривании ацетонитрила и очистке экстрактов от гидрофильных матричных компонентов в системе н-гексан – 20 % водный раствор ацетонитрила и от гидрофобных компонентов – в системе н-гексан – 50 % водный раствор ацетонитрила. Методика характеризуется пределом количественного определения 0,01 мг/кг, степенями извлечения 77 ± 4 %, 85 ± 3 % и 80 ± 4 % из огурцов, томатов и яблок соответственно.

Разработана методика пробоподготовки зерна и зеленой массы кукурузы для одновременного определения в них тиенкарбазон-метила и ципросульфамида, действующих веществ нового гербицида Аденго, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектированием. Методика заключается в экстракции тиенкарбазон-метила и ципросульфамида из анализируемых образцов массой 20 г 80 % водным раствором ацетонитрила, очистке экстрактов промывкой н-гексаном, частичном обезвоживании экстрактов добавлением хлорида натрия, упаривании ацетонитрила на ротормном вакуумном испарителе и очистке экстрактов в

системах хлороформ – водный раствор 1/15 М Na_2HPO_4 + 3% NaCl и хлороформ – водный буферный раствор с pH 3,5. Методика характеризуется пределом количественного определения 0,02 мг/кг, степенями извлечения 73 ± 4 % и 87 ± 4 % из зерна и зеленой массы кукурузы соответственно.

Разработана методика пробоподготовки рапсового масла для одновременного определения в нём остаточных количеств фунгицидов класса коназолов, методом газовой хроматографии с электронно-захватным детектированием. Методика заключается в следующем: 5 г масла растворяют в 15 мл н-гексана, насыщенного ацетонитрилом и экстрагируют коназолы 3 мл 0,1 М раствора хлорной кислоты. Верхний слой отбрасывают, а нижний промывают дважды по 10 мл н-гексана, насыщенного ацетонитрилом, с целью удаления гидрофобных матричных компонентов. После этого к ацетонитрильному экстракту добавляют 4 мл 1 М водного раствора HCl и полученный раствор промывают 1 раз 2 мл н-гексана для удаления большинства коэкстрактивных компонентов, в том числе пигментов масла, н-гексан отбрасывают. Потери пестицидов на этой стадии не превышают 3%. Затем к ацетонитрильному экстракту добавляют 15 мл 10 % водного раствора гидрофосфата калия (K_2HPO_4) и извлекают пестициды класса азолов 2-кратной экстракцией по 5 мл дихлорметана. Дихлорметановые экстракты объединяют, упаривают до ~0,5 мл на ротаторном вакуумном испарителе и выдувают досуха в токе воздуха (или азота). Сухой остаток, в котором практически отсутствуют органические кислоты и гидрофильные примеси, растворяют в 1 мл смеси н-гексан – ацетон (4 – 1, по объему) и анализируют методом газовой хроматографии.

Степени извлечения азольных пестицидов составляли 85–115 %. Пределы количественного определения для большинства пестицидов в рапсовом масле, подготовленном по предлагаемой методике, составляли в зависимости от вещества 0,003–0,1 мг/кг и были гораздо ниже максимально допустимых уровней, установленных в Республике Беларусь.

Хроматограммы образцов рапсового масла с добавкой и без добавки азольных пестицидов, подготовленных по процедуре, описанной выше, показаны на рисунке 4. Эффективность разработанной методики можно оценить при сравнении хроматограмм образцов масла, подготовленных по предложенной и более простой методике, основанной на экстракции ацетонитрилом без дальнейшей очистки от сопутствующих коэкстрактивных веществ (рисунок 4, хроматограмма *a*). Из рисунка 4 видно, что без очистки экстрактов почти половина пестицидов класса коназолов не может быть определена на уровне концентрации, соответствующей МДУ, из-за очень высокого уровня шума.

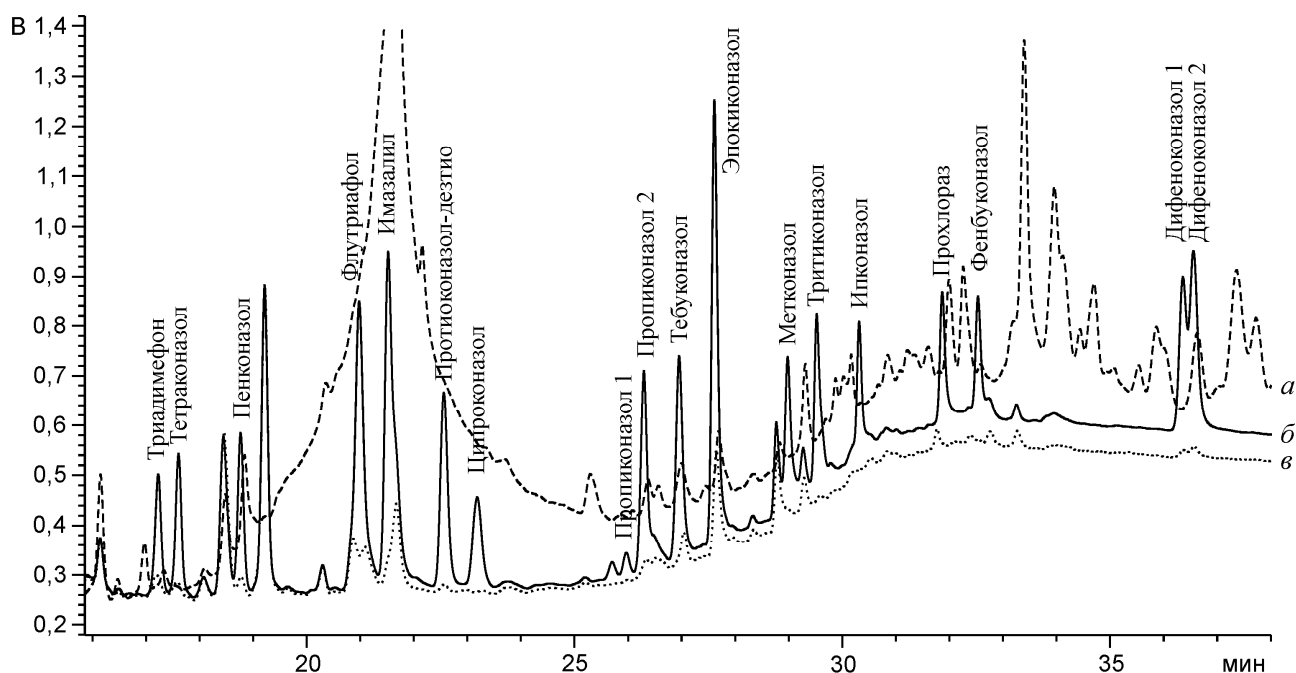


Рисунок 4. – Наложенные хроматограммы ацетонитрильного экстракта рапсового масла без добавки пестицидов и без очистки экстракта (а) и образцов рапсового масла с добавкой (б) и без добавки (в) пестицидов, подготовленных по разработанной методике.

Содержание пестицидов в масле с добавкой (мг/кг) следующее: триадимефон – 0,01; тетраконазол – 0,01; пенконазол – 0,01; флутриафол – 1,0; имазалил – 0,02; протиоконазол-дестро – 0,1; ципроконазол – 0,1; пропиконазол – 0,02; тебуконазол – 2,0; эпосиконазол – 0,02; метконазол – 1,0; тритиконазол – 0,05; ипконазол – 0,5; прохлораз – 0,01; фенбуконазол – 0,3; дифеноконазол – 0,05.

Методика, предложенная в данной работе, очень проста, в ней используются только дешевые и достаточно распространенные реагенты, что позволяет выполнить такую процедуру практически в любой лаборатории, независимо от ее оснащенности. Процедура пробоподготовки 4-х образцов занимает около 1,5 часов. По сравнению с однократной экстракцией ацетонитрилом, разработанная методика позволяет получить намного более чистые образцы и, как следствие, воспроизводимые хроматограммы без очистки лайнера испарителя, по крайней мере, при 200 вводах проб.

Предлагаемая методика была использована для анализа 17 образцов масла ярового рапса и 13 образцов масла озимого рапса. В одном образце масла ярового рапса остаточное содержание пропиконазола (0,25 мг/кг) превысило МДУ, установленный в Беларуси (0,1 мг/кг). Во всех остальных случаях остаточные количества пестицидов были ниже МДУ.

На основании полученных коэффициентов распределения пестицидов класса триазолов были разработаны также другие варианты методик

определения остаточных количеств тебуконазола, протиоконазола-дестии и флутриафола в масле рапса.

Таким образом, показана возможность использования полученных экспериментальных данных по распределению пестицидов в различных экстракционных системах для извлечения пестицидов из различных матриц, очистки экстрактов, а также разделения пестицидов.

Разработанные методики пробоподготовки различных видов сельскохозяйственной продукции для последующего определения остаточных количеств пестицидов превосходят существующие в настоящее время по ряду характеристик, среди которых простота приборного оформления, точность, достоверность получаемых результатов, экспрессность, возможность использования более простого и дешевого хроматографического оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Получены и систематизированы экспериментальные данные по распределению 47 пестицидов, применяемых при возделывании сельскохозяйственных культур, в системах н-гексан – водно-органические смеси [1–6, 12–16, 18–24], н-гексан – растворы кислот в ацетонитриле [4, 6, 18, 21–24] и хлороформ – водные буферные растворы с pH 3–10 [7, 9, 11, 22].
2. Показано, что замена воды на водно-органические смеси и полярные органические растворители, приводит к значительному падению констант распределения пестицидов, достигающему 9,5 порядков. Причем степень падения констант выше для более гидрофобных веществ [2, 4, 6, 13, 16, 18, 22–24].
3. Обнаружено, что для систем н-гексан – водные растворы ацетонитрила и н-гексан – водные растворы метанола наблюдаются минимумы констант распределения абамектина, имазалила, прохлораза и ряда пестицидов класса триазолов при концентрации метанола и ацетонитрила 80–90 % (об.) [1–6, 12–16, 18–24].
4. Установлено, что добавка сильных неорганических кислот к ацетонитрилу в системе н-гексан – ацетонитрил вызывает резкое падение коэффициентов распределения пестицидов, содержащих в молекуле триазольное или имидазольное кольцо [4, 6, 18, 21–24].
5. На основании величин коэффициентов распределения пестицидов разработаны и апробированы методики пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для определения остаточных количеств абамектина [2, 8, 13, 16, 22], методика экстракционной пробоподготовки яблок для определения

остаточных количеств тебуфенпирада [1, 15, 22], методика экстракционной пробоподготовки зерна и зеленой массы кукурузы для определения остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида [7, 9, 11, 22], различные варианты методик экстракционной пробоподготовки рапсового масла для определения остаточных количеств пестицидов класса коназолов [4, 6, 10, 17, 18, 21–25].

6. На основании данных по экстракции в системах н-гексан – вода и н-гексан – полярные органические растворители разработаны рекомендации по извлечению гидрофобных пестицидов из различных матриц, их концентрированию и разделению [3, 5, 12, 14, 19, 20, 22].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные методики по определению тебуфенпирада в яблоках методом газожидкостной хроматографии, абамектина в огурцах, томатах и яблоках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии используются в лаборатории динамики пестицидов РУП «Институт защиты растений», усовершенствованная методика пробоподготовки рапсового масла для последующего определения в нем фунгицидов класса азолов методом газовой хроматографии используется в лаборатории динамики пестицидов РУП «Институт защиты растений» и в Контрольно-аналитической лаборатории ОАО «Управляющая компания холдинга «Агрокомбинат «Мачулищи» для анализа сельскохозяйственной продукции на содержание остаточных количеств пестицидов. Имеются 3 справки о практическом использовании разработанных методик.

Преимуществом данных методик является возможность определения выше перечисленных пестицидов на относительно дешевом и доступном хроматографическом оборудовании.

Новизна разработанной методики по определению фунгицидов класса коназолов в рапсовом масле подтверждена зарегистрированной заявкой на патент [25].

Полученные результаты по распределению пестицидов могут служить научной основой для разработки методик пробоподготовки изученных пестицидов в различных матрицах. Разработанные методики определения пестицидов также могут быть использованы в других организациях, занимающихся вопросами аналитического контроля сельскохозяйственной продукции на содержание остаточных количеств пестицидов.

СПИСОК РАБОТ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Экстракционная пробоподготовка яблок для газохроматографического определения остаточных количеств тебуфенпирада / М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич, С.М. Лещев, **М.А. Заяц** // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 3. – С. 42–48.
2. Экстракционная методика пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для последующего определения остаточных количеств абабектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич, С.М. Лещев, **М.А. Заяц** // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2, Химия. Биология. География. – 2010. – № 3. – С. 33–38.
3. Распределение пестицидов между n-октаном и полярными органическими растворителями / С.М. Лещёв, **М.А. Заяц**, М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 1. – С. 30–35.
4. Экстракционная методика пробоподготовки масла рапса для газохроматографического определения тебуконазола / **М.А. Заяц**, С.М. Лещев, М.Ф. Заяц, Р.Н. Давыдова // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 2. – С. 30–36.
5. Distribution of pesticides in n-hexane/water and n-hexane/acetonitrile systems and estimation of possibilities of their extraction isolation and preconcentration from various matrices / M.F. Zayats, S.M. Leschev, N.V. Petrashkevich, **M.A. Zayats**, L. Kadenczki, R. Sztítás, H. Szemán Dobrik, N. Keresztény // Analytica Chimica Acta. – 2013. – Vol. 774. – P. 33–43.
6. Zayats, M.F. An improved extraction method of rapeseed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography / M.F. Zayats, S.M. Leschev, **M.A. Zayats** // Analytical Chemistry Research. – 2015. – Vol. 3. – P. 37–45.
7. Определение остаточных количеств гербицида Аденго в кукурузе методом диссоциативной экстракции / М.Ф. Заяц, **М.А. Заяц**, С.М. Лещёв, Н.В. Петрашкевич // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 3. – С. 27–33.

Статьи в сборниках научных трудов

8. Остаточные количества пестицидов в огурцах после применения химической защиты культуры от вредных организмов / Н.В. Петрашкевич, М.Ф. Заяц, **М.А. Заяц**, Д.А. Долматов // Овощеводство: сб. науч. тр. /

РУП “Институт овощеводства”; редкол.: А.А. Аутко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2010. – Т. 18. – С. 97–104.

9. Определение остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в зерне и зеленой массе кукурузы / М.Ф. Заяц, **М.А. Заяц**, С.М. Лещев, Н.В. Петрашкевич // Защита растений: сб. науч. тр. / РУП “Институт защиты растений”; редкол.: Л.И. Трепашко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2010. – Вып. 34. – С. 239–250.
10. Кивачицкая, М.М. Определение остаточных количеств протиоконазол-дезтио в масле рапса / М.М. Кивачицкая, М.Ф. Заяц, **М.А. Заяц** // Защита растений: сб. науч. тр. / РУП “Институт защиты растений”; редкол.: Л.И. Трепашко (гл. ред.) [и др.]. – Несвиж, 2011. – Вып. 35. – С. 274–281.

Материалы научных конференций и тезисы докладов

11. Заяц, М.Ф. Методика определения остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида в зерне и зеленой массе кукурузы / М.Ф. Заяц, **М.А. Заяц**, С.М. Лещев // Проблемы сорной растительности и методы борьбы с ней: тез. докл. междунар. науч. конф., посвящ. памяти Н.И. Протасова и К.П. Паденова, Минск-Прилуки, 22–25 февр. 2010г. / РУП Науч. практ. Центр НАН Беларуси по земледелию, Институт защиты растений, Белорус. с.-х. акад.; ред. кол. С.В. Сорока [и др.]. – Несвиж: Несвиж. укрупн. тип., 2010. – С. 75–77.
12. **Заяц, М.А.** Извлечение гидрофобных пестицидов полярными органическими растворителями из углеводов и растительного сырья / **М.А. Заяц**, С.М. Лещев, М.Ф. Заяц // Аналитика РБ – 2010: сб. тез. докл. респ. науч. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 14–15 мая 2010 г. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: В.В. Егоров [и др.]. – Минск, 2010. – С. 60.
13. Экстракционная методика пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для последующего определения остаточных количеств абамектина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич, С.М. Лещев, **М.А. Заяц** // Аналитика РБ – 2010: сб. тез. докл. респ. науч. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 14–15 мая 2010 г. / Белорус. гос. ун-т; редкол.: В.В. Егоров [и др.]. – Минск, 2010. – С. 61.
14. **Заяц, М.А.** Экстракция гидрофобных пестицидов полярными органическими растворителями / **М.А. Заяц**, С.М. Лещев, М.Ф. Заяц // Экстракция органических соединений: каталог докл. IV междунар. конф., Воронеж, 20–24 сентября 2010 г. / Воронеж. гос. технол. акад.; науч. ред.: Я.И. Коренман. – Воронеж: ВГТА, 2010. – С. 90.

15. Экстракционная методика пробоподготовки яблок для газохроматографического определения остаточных количеств тебуфенпирада / М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич, С.М. Лещев, **М.А. Заяц** // Экстракция органических соединений: каталог докл. IV междунар. конф., Воронеж, 20–24 сентября 2010 г. / Воронеж. гос. технол. акад.; науч. ред.: Я.И. Коренман. – Воронеж: ВГТА, 2010. – С. 211.
16. Экстракционная пробоподготовка огурцов, томатов и яблок для хроматографического определения остаточных количеств абамектина / М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич, С.М. Лещев, **М.А. Заяц** // Экстракция органических соединений: каталог докл. IV междунар. конф., Воронеж, 20–24 сентября 2010 г. / Воронеж. гос. технол. акад.; науч. ред.: Я.И. Коренман. – Воронеж: ВГТА, 2010. – С. 212.
17. Новые методы определения остаточных количеств пестицидов в растительной продукции, почве, воде / П.М. Кислушко, Н.В. Петрашкевич, М.М. Кивачицкая, М.Ф. Заяц, М.М. Грушенко, А.В. Быковский, **М.А. Заяц**, Ю.А. Кудрявец // Интегрированная защита растений: стратегия и тактика: мат-лы. междунар. науч.-практ. конф., Минск, 5–8 Июля 2011 г. – Несвиж, 2011. – С. 92–97.
18. Экстракция фунгицидов класса триазолов полярными органическими растворителями из углеводов и растительного сырья / **М.А. Заяц**, С.М. Лещев, М.Ф. Заяц, Н.В. Петрашкевич, М.М. Кивачицкая // Аналитика РБ – 2012: сб. тез. докл. 2-й респ. науч. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 14–15 мая 2012 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2012. – С. 28.
19. Распределение пестицидов в экстракционных системах n-гексан – вода и n-гексан – ацетонитрил / М.Ф. Заяц, С.М. Лещев, **М.А. Заяц**, Н.В. Петрашкевич // Аналитика РБ – 2012: сб. тез. докл. 2-й респ. науч. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 14–15 мая 2012 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2012. – С. 29.
20. Distribution of pesticides in extraction systems n-hexane – water and n-hexane – acetonitrile / M. Zayats, N. Petrashkevich, S. Leschev, **M. Zayats**, L. Kadenczki, R. Sztás, H. Szemán Dobrik, N. Keresztény // 14th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, Messina, September, 24–26, 2012. / Book of abstracts. / University of Messina. – Messina, 2012. – P. 128.
21. Novel method of determination of pesticides in rapeseed oil based on dissociation extraction in water-free medium followed by gas chromatography/mass spectrometry / M.F. Zayats, S.M. Leschev, **M.A. Zayats**, N.V. Petrashkevich // International Symposium on Food Safety and Quality:

Applications of Nuclear and Related Techniques, Vienna, November, 10–13, 2014. / Book of abstracts. / IAEA. – Vienna, 2014. – P. 33.

22. Заяц, М.Ф. Методология разработки экстракционных методик пробоподготовки сельскохозяйственной продукции для определения остаточных количеств пестицидов / М.Ф. Заяц, **М.А. Заяц** // Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции: сб. статей 2-й Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 26–27 марта 2015 г. / Белорус. гос. аграрный технический ун-т. – Минск, 2015. – С. 23–26.
23. Экстракционная пробоподготовка семян и масла льна и рапса для определения остаточных количеств флутриафола методом ГХ / М.Ф. Заяц, М.М. Кивачицкая, **М.А. Заяц**, С.М. Лещев // Аналитика РБ – 2015: сб. тез. докл. 4-й респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 15–16 мая 2015 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2015. – С. 26.
24. Экстракционная пробоподготовка растительных масел для определения пестицидов основной природы методом газовой хроматомасс-спектрометрии / М.Ф. Заяц, С.М. Лещев, **М.А. Заяц**, Н.В. Петрашкевич, М.М. Кивачицкая // Аналитика РБ – 2015: сб. тез. докл. 4-й респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, 15–16 мая 2015 г. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 2015. – С. 120.

Заявки на патент

25. Заяц, М.Ф. Способ извлечения пестицидов класса 1,2,4-триазолов из растительных масел: заявка на пат. Респ. Беларусь, МПК: С 07D 249/08 (2006/01), С 11В 3/00 (2006/01) / М.Ф. Заяц, С.М. Лещев, **М.А. Заяц**; заявитель Республиканское научное дочернее унитарное предприятие «Институт защиты растений». –№ а 20121337; заявл. 21.09.2012.

РЕЗЮМЕ

Заяц Марина Алексеевна

Экстракционная пробоподготовка при хроматографическом определении остаточных количеств пестицидов в некоторых видах сельскохозяйственной продукции

Ключевые слова: молекулярная экстракция, диссоциативная экстракция, разделение пестицидов, концентрирование пестицидов, коназолы, абамектин, тебуфенпирад, тиенкарбазон-метил, ципросульфамид, огурцы, томаты, яблоки, зерно кукурузы, зеленая масса кукурузы, рапсовое масло.

Цель работы – разработка экстракционных методик пробоподготовки, предусматривающих удаление матричных компонентов, некоторых видов сельскохозяйственной продукции для определения в них остаточных количеств пестицидов хроматографическими методами.

Методы исследования: методы газовой хроматографии с электронно-захватным и tandemным масс-спектрометрическим детектированием, высокоэффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным и tandemным масс-спектрометрическим детектированием и метод титрования.

Аппаратура: газовые хроматографы «Кристалл 5000» и «Varian CP3800» с электронно-захватным и tandemным масс-спектрометрическим детекторами соответственно, высокоэффективные жидкостные хроматографы «НР 1100» и «Varian ProStar» с диодно-матричным и tandemным масс-спектрометрическим детекторами соответственно, бюретка.

Полученные результаты и их новизна: Получены и систематизированы экспериментальные данные по распределению 47 пестицидов 18 классов в системах н-гексан – водно-органические смеси, н-гексан – растворы кислот в ацетонитриле и хлороформ – водные буферные растворы с рН 3–10. На основании полученных данных разработаны и апробированы методики пробоподготовки огурцов, томатов и яблок для определения остаточных количеств абамектина, методика экстракционной пробоподготовки яблок для определения остаточных количеств тебуфенпирада, методика экстракционной пробоподготовки зерна и зеленой массы кукурузы для определения остаточных количеств тиенкарбазон-метила и ципросульфамида, различные варианты методик экстракционной пробоподготовки рапсового масла для определения остаточных количеств пестицидов класса коназолов.

Рекомендации по использованию: разработанные методики могут быть использованы в лабораторной практике аналитических лабораторий для контроля сельскохозяйственной продукции на содержание остаточных количеств пестицидов.

Область применения: аналитическая химия, контрольно-токсикологические лаборатории, санитарные службы, учебный процесс.

РЭЗЮМЭ

Заяц Марына Аляксееўна

Экстракцыйная пробападрахтоўка пры храматаграфічным вызначэнні рэшткавых колькасцяў пестыцыдаў у некаторых відах сельскагаспадарчай прадукцыі

Ключавыя словы: малекулярная экстракцыя, дэсацыятыўная экстракцыя, падзел пестыцыдаў, канцэнтраванне пестыцыдаў, каназолы, абамекцін, цэбуфенпірад, ціенкарбазон-меціл, цыпрасульфамід, агуркі, таматы, яблыкі, зерне кукурузы, зялёная маса кукурузы, рапсавы алей.

Мэта работы – распрацоўка экстракцыйных метадык пробападрахтоўкі, якія прадугледжваюць выдаленне матрычных кампанентаў, некаторых відаў сельскагаспадарчай прадукцыі для вызначэння ў іх рэшткавых колькасцяў пестыцыдаў храматаграфічнымі метадамі.

Метады даследавання: метады газавай храматаграфіі з электронна-захопным і тандэмным мас-спектраметрычным дэтэктаваннем, высокаэфектыўнай вадкаснай храматаграфіі з дыёдна-матрычным і тандэмным мас-спектраметрычным дэтэктаваннем і метады цітравання.

Апаратура: газавыя храматаграфы «Крысталл 5000» і «Varian CP3800» з электронна-захопным і тандэмным мас-спектраметрычным дэтэктарамі адпаведна, высокаэфектыўныя вадкасныя храматаграфы «НР 1100» і «Varian ProStar» з дыёдна-матрычным і тандэмным мас-спектраметрычным дэтэктарамі адпаведна, бюрэтка.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Атрыманы і сістэматызаваны эксперыментальныя дадзеныя па размеркаванні 47 пестыцыдаў 18 класаў у сістэмах н-гексан – водна-арганічныя сумесі, н-гексан – растворы кіслот у ацетанітрыле і хлараформ – водныя буферныя растворы з рН 3-10. На падставе атрыманых дадзеных распрацаваны і апрабаваны метадыкі пробападрахтоўкі агуркоў, таматаў і яблыкаў для вызначэння рэшткавых колькасцяў абамекціна, метадыка экстракцыйнай пробападрахтоўкі яблыкаў для вызначэння рэшткавых колькасцяў цэбуфенпірада, метадыка экстракцыйнай пробападрахтоўкі зерня і зялёнай масы кукурузы для вызначэння рэшткавых колькасцяў ціенкарбазон-меціла і цыпрасульфаміда, розныя варыянты метадык экстракцыйнай пробападрахтоўкі рапсавага алею для вызначэння рэшткавых колькасцяў пестыцыдаў класа каназолаў.

Рэкамендацыі па выкарыстанню: распрацаваныя метадыкі могуць быць выкарыстаны ў лабараторнай практыцы аналітычных лабараторый для кантролю сельскагаспадарчай прадукцыі на наяўнасць рэшткавых колькасцяў пестыцыдаў.

Вобласць ужывання: аналітычная хімія, кантрольна-таксікалагічныя лабараторыі, санітарныя службы, навучальны працэс.

SUMMARY

Zayats Maryna Alekseyevna

Extraction sample preparation in chromatographic determination of pesticide residues in certain kinds of agricultural products

Keywords: molecular extraction, dissociative extraction, separation of pesticides, the preconcentration of pesticides, conazoles, abamectin, tebufenpyrad, thiencarbazone-methyl, cyprosulfamide, cucumbers, tomatoes, apples, corn, green mass of maize, rapeseed oil.

Purpose of study: development of extraction methods of sample preparation, involving the removal of matrix components, of certain agricultural products for the determination in it of residual quantities of pesticides by chromatographic methods.

Investigation methods: gas chromatography with electron capture and tandem mass spectrometry detection, high performance liquid chromatography with diode array and tandem mass spectrometry detection, titration method.

Apparatus: gas chromatographs “Crystal 5000” and “Varian CP3800” with electron capture and tandem mass spectrometry detectors, respectively, high performance liquid chromatographs “HP 1100” and “Varian ProStar” with diode array and tandem mass spectrometry detectors, respectively, burette.

Obtained results and their novelty: the data on the distribution of 47 pesticides of 18 classes in the systems of n-hexane - aqueous-organic mixture, n-hexane - acid solutions in acetonitrile and chloroform - aqueous buffer solutions of pH 3-10 were obtained and systematized. Based on the the obtained data the methods of sample preparation of cucumbers, tomatoes and apples for the determination of residues of abamectin, the method of extraction sample preparation of apples for the determination of residual quantities of tebufenpyrad, the method of extraction sample preparation of grain and green mass of corn for the determination of residual quantities of thiencarbazone-methyl and cyprosulfamide, various variants of extraction sample preparation methods of rapeseed oil for the determination of pesticide residues of conazole class were developed and tested.

Recommendations for using: the developed methods can be used in the analytical laboratories for the control of pesticide residues content in agricultural production.

Application area: analytical chemistry, control and toxicology laboratories, sanitary services, educational process.