

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ПАРАТИОН-МЕТИЛА (МЕТАФОСА) В ПОЧВЕ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д.Н. Муратов, Ю.А. Стекольников, Н.Ю. Стекольников

*Кафедра химии, ГОУ ВПО «Елецкий государственный
университет им. И.А. Бунина»;
chimic55@yandex.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: бензол; газожидкостная хроматография; гексан; метанол; *o*-ксилол; паратион-метил; степень экстракции; экстракция.

Аннотация: Представлены результаты экстракции проб почвы на содержание остаточных количеств паратион-метила (метафоса) различными органическими растворителями. Подобран эффективный экстрагент с высокой степенью экстракции. Предложена методика экстракции.

Результаты антропогенной деятельности человека в области сельского хозяйства угрожают развитию человечества. К негативным последствиям относится многотонное производство средств защиты растений, в особенности пестицидов, которые можно отнести к высокотоксичным химическим веществам. Их применение даже в малых дозах на полях с последующим попаданием в организм человека вместе с сельскохозяйственной продукцией может вызвать его мутацию в связи с кумулятивной способностью накопления в организме. Такие соединения обладают высокой химической стойкостью в окружающей среде или не всегда полностью разлагаются, легко распространяются в среде обитания человека и для них понятие «предельно допустимая концентрация» является условным, поскольку помимо отравляющего действия они воздействуют на иммунную систему, облегчая проникновение различных инфекций.

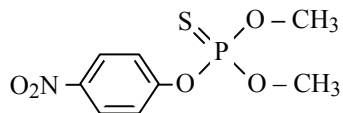
Целью настоящей работы являлась разработка эффективной методики определения остаточных количеств паратион-метила (ПМ) в почве методом газожидкостной хроматографии, которая позволяет сократить время анализа и упростить стадии пробоподготовки и экстракции по сравнению с ранее разработанной методикой [1].

Задачи работы:

- подбор экстрагента с высокой степенью экстракции микроколичеств ПМ из навески почвы;
- выбор оптимального соотношения почва/растворитель;
- определение оптимальных условий проведения экстракции;
- оптимизация стадии пробоподготовки;
- определение нижних границ обнаружения остаточных количеств ПМ в почве;
- подбор оптимальных условий хроматографирования для разделения анализируемого пика от пиков примесей и мешающих веществ.

Вводная часть. Паратион-метил используется в качестве инсектицида для борьбы с паразитами пшеницы, зерновых и зернобобовых культур, сахарной свеклы, кукурузы, льна. Торговое название «Парашют, МКС (450 г/л)» [2].

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_8H_{10}NO_5PS$ (*o,o*-диметил-*o*-4-нитрофенилтиофосфат).

Физические свойства: ПМ – белое кристаллическое вещество; температура плавления 36...36,5 °С; температура кипения 158 °С (2 мм рт. ст.); плотность 1,358 г/см³; растворимость в воде 55...60 мг/л, очень ядовит [3].

В России установлены следующие гигиенические нормативы:

- ПДК в почве 0,1 мг/кг;
- МДУ в зерне хлебных злаков 0,1 мг/кг;
- МДУ в сахарной свекле 0,05 мг/кг [4].

Методическая часть. Определение ПМ проводили методом газожидкостной хроматографии с использованием газового хроматографа «Кристаллюкс-4000М», снабженного электронно-захватным детектором (ЭЗД), после его экстракции из почвы органическими растворителями. Электронно-захватный детектор используют для определения электронного сродства органических соединений, он основан на захвате тепловых электронов в камере с радиоактивным источником. Количественное определение осуществляли методом абсолютной калибровки [5].

Условия хроматографирования. Хроматограф газовый «Кристаллюкс-4000М», снабженный ЭЗД; колонка капиллярная ZB-5 длиной 30 м и внутренним диаметром 0,35 мм фирмы Phenomenex (США); температуры испарителя, колонки, детектора 270, 200, 260 °С соответственно; рабочая колонка № 1 (ЭЗД); расход газа (мл/мин): сброс 1 – 25, сброс 2 – 10, поддув 2 – 30; давление 1 – 0,67 атм, давление 2 – 1 атм; параметр обработки – площадь; абсолютное время удерживания ПМ – 10,89 мин; окно времени – 0,05 мин.

Отбор проб. Отбор проб проводили в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051–79).

Приготовление стандартных растворов и градуировка прибора. Стандартные растворы ПМ готовили в соответствии с инструкцией по применению стандартных образцов пестицидов. Градуировку прибора проводили согласно инструкции к прибору [5].

Определение условий экстракции. Для экстракции в качестве экстрагентов применяли гексан, бензол, *o*-ксилол, метанол. Работу проводили методом «добавлено/обнаружено».

К навеске 10 г воздушно-сухой почвы в конической колбе на 100 мл добавляли 20 мл экстрагента и закрывали пробкой. Колбу встряхивали на аппарате для механического встряхивания (ЭКРОС, модель 6410 м) в течение 30 мин, затем центрифугировали 5 мин при 5000 об/мин для осаждения почвы. Чистый экстракт сливали в стакан на 50 мл и вводили в хроматограф 2 мкл раствора. Степень экстракции ПМ из почвы в различных растворителях приведена в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что применение таких экстрагентов как гексан и метанол не приводит к высокой степени экстракции ПМ из навески почвы. Кроме того, концентрацию ПМ в почве 0,1 мг/кг (уровень ПДК) гексан вообще не экстрагирует, а экстракция *o*-ксилолом показала наивысшую степень извлечения этого

уровня ПМ в почве (99,68 %). Высокой степенью экстракции обладают *o*-ксилол и бензол, и поэтому дальнейшую работу проводили с использованием этих экстрагентов.

Следующим этапом работы было определение нижних границ обнаружения ПМ в почве, а также подбор оптимального соотношения «почва/растворитель». В табл. 2–4 приведены данные по экстракции микроколичеств ПМ из навески почвы бензолом и *o*-ксилолом при различном соотношении «почва/растворитель».

Таблица 1

**Экстракция ПМ из почвы органическими растворителями
(20 мл экстрагента/10 г почвы)**

Растворитель	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
Гексан	1	0,5923	59,23
	0,1	0	0
Метанол	1	0,7285	72,85
	0,1	0,06765	67,65
Бензол	1	0,9611	96,11
	0,1	0,09526	95,86
<i>o</i> -ксилол	1	0,9851	98,51
	0,1	0,09968	99,68

Таблица 2

**Экстракция микроколичеств ПМ из почвы органическими растворителями
(15 мл экстрагента/10 г почвы)**

Растворитель	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
Бензол	0,05	0,04419	88,38
	0,01	0,00748	74,8
<i>o</i> -ксилол	0,05	0,04577	91,54
	0,01	0,00878	87,8

Таблица 3

**Экстракция микроколичеств ПМ из почвы органическими растворителями
(20 мл экстрагента/10 г почвы)**

Растворитель	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
Бензол	0,05	0,04715	94,3
	0,01	0,00784	78,4
<i>o</i> -ксилол	0,05	0,04869	97,38
	0,01	0,00931	93,1

**Экстракция микроколичеств ПМ из почвы органическими растворителями
(25 мл экстрагента/10 г почвы)**

Растворитель	Добавлено, мг/кг	Обнаружено, мг/кг	Степень экстракции, %
Бензол	0,05	0,04285	85,69
	0,01	0	0
<i>o</i> -ксилол	0,05	0,0431	86,2
	0,01	0,00698	69,8

Из табл. 2–4 следует, что *o*-ксилол обладает наибольшей степенью экстракции микроколичеств ПМ из почвы относительно бензола. Объем растворителя 20 мл является оптимальным для достижения высокой степени экстракции при концентрациях ПМ в почве 0,01...1 мг/кг. Концентрация ПМ ниже уровня 0,01 мг/кг не улавливается детектором, а при концентрации выше 1 мг/кг происходит уменьшение степени экстракции вследствие невысокой растворимости достаточно большого количества ПМ в *o*-ксилоле.

Достаточно невысокая температура термостата колонки (200 °С) позволяет разделить пик ПМ от пиков коэкстрагируемых веществ и избежать стадию очистки экстрагента, а также сократить время анализа. На рис. 1 представлены хроматограммы экстракции различных концентраций ПМ из почвы *o*-ксилолом.

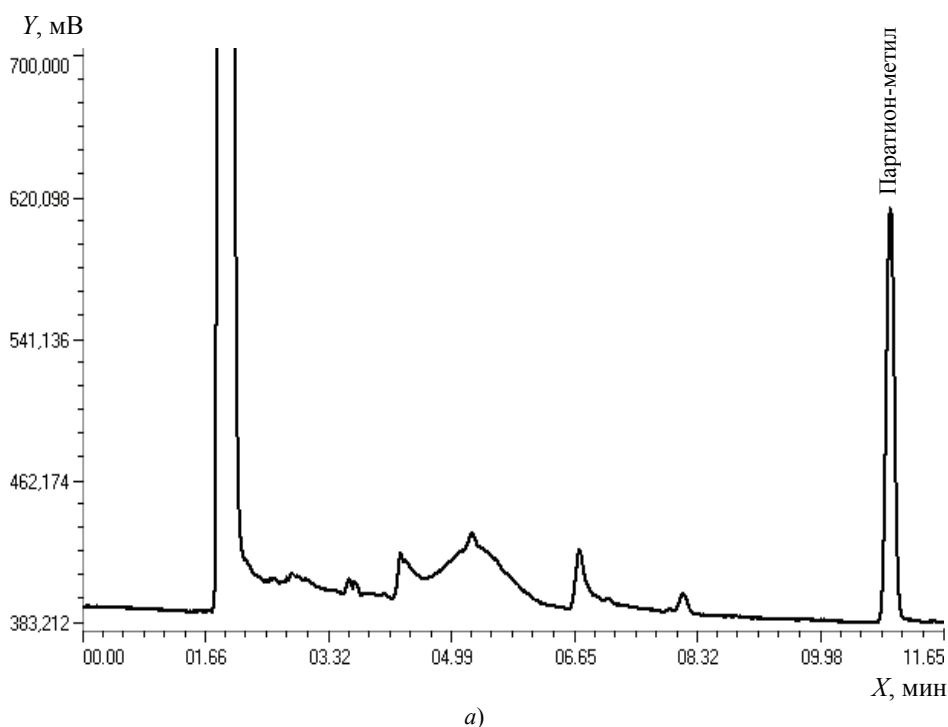
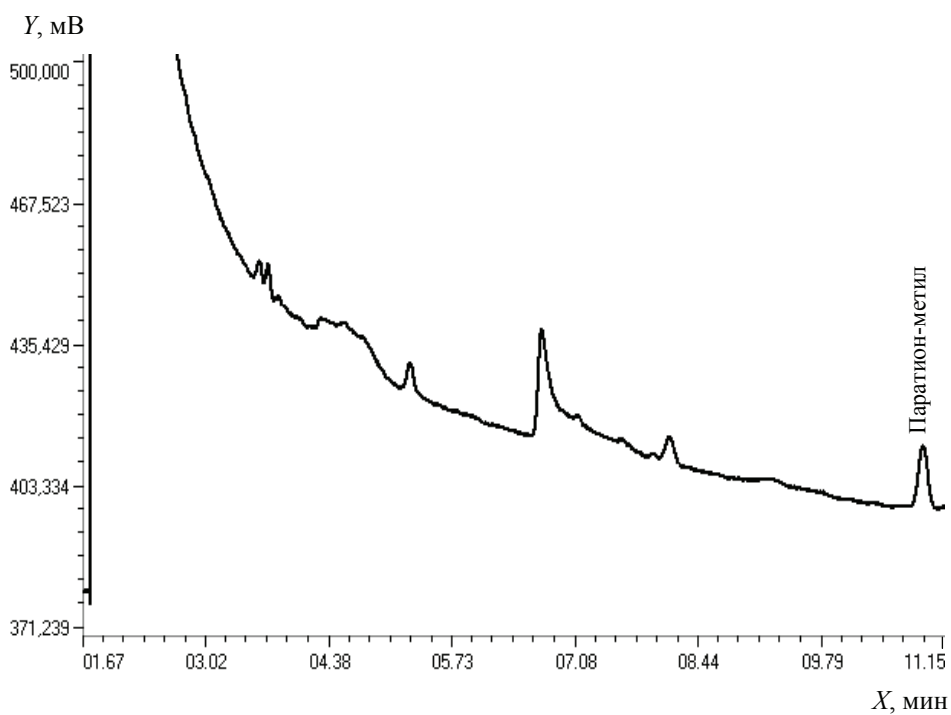


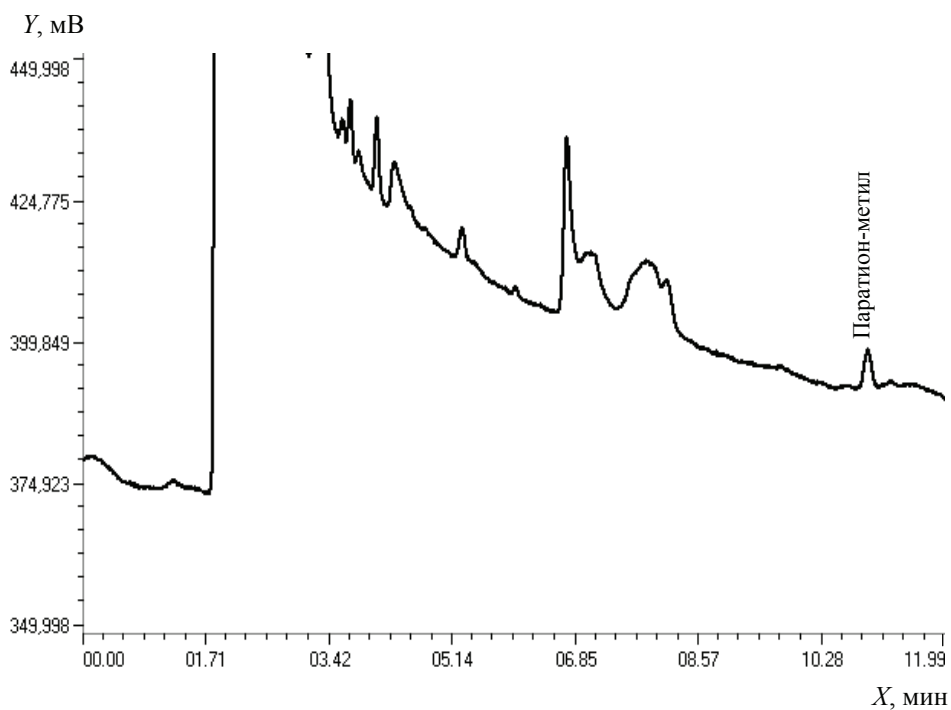
Рис. 1. Хроматограмма ПМ в почве (начало):

X – время удерживания; *Y* – сигнал детектора;

a – добавлено 1 мг/кг; обнаружено 0,9851; степень экстракции 98,51 %



б)



в)

Рис. 1 (продолжение):

б – добавлено 0,1 мг/кг; обнаружено 0,09968; степень экстракции 99,68 %;

в – добавлено 0,05 мг/кг; обнаружено 0,04869; степень экстракции 97,38 %

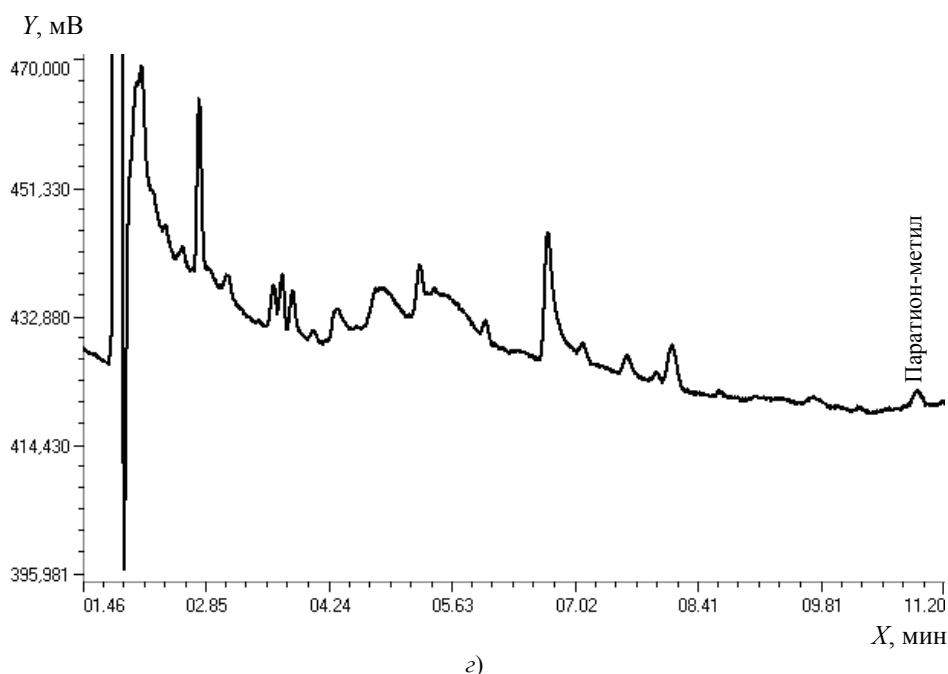


Рис. 1 (окончание):

z – добавлено 0,01 мг/кг; обнаружено 0,00931; степень экстракции 93,1 %

Таким образом, при определении остаточных количеств ПМ в почве можно рекомендовать следующее: к навеске 10 г воздушно-сухой почвы в конической колбе на 100 мл добавить 20 мл *o*-ксилола и закрыть пробкой. Колбу поместить на встряхивающую платформу и перемешивать 30 мин, затем центрифугировать 5 мин при 5000 об/мин, экстракт слить в чистый стакан на 50 мл и ввести в хроматограф 2 мкл раствора.

Используя предложенную методику, можно отслеживать концентрации ПМ в почве в 10 раз ниже уровня ПДК. Метрологическая характеристика метода представлена в табл. 5.

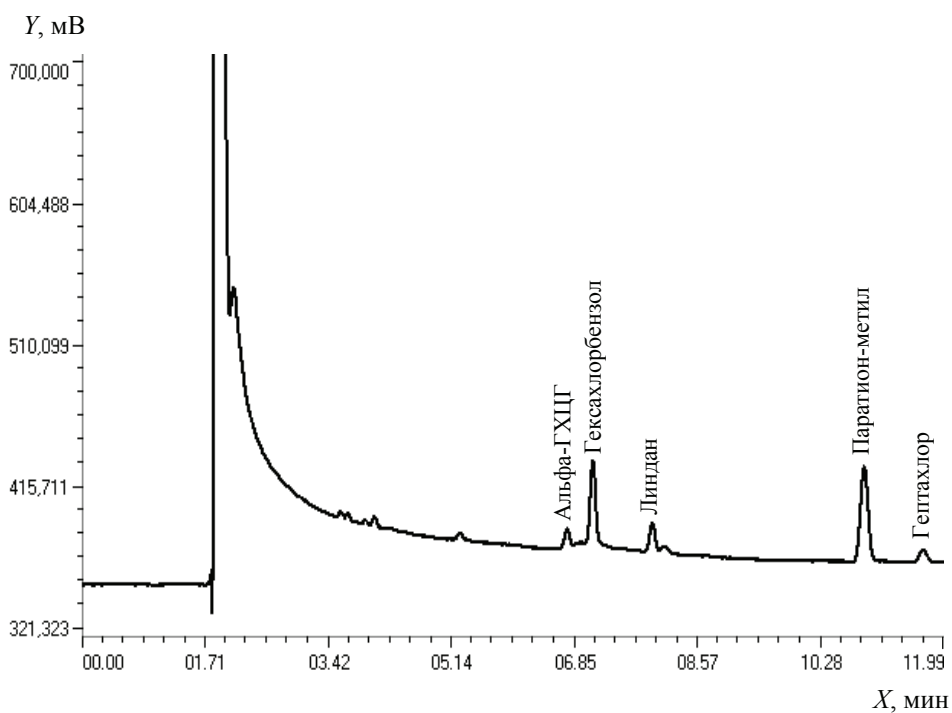
В работе [1] указывается, что если для количественного определения паратион-метила в присутствии хлорорганических пестицидов (ХОП) используется ЭЗД, то результаты анализа не могут быть достоверными в связи со значительным мешающим влиянием последних. Как показали результаты экспериментов, используя вышеприведенную методику по извлечению ПМ из почвы, присутствие таких ХОП как гексахлорбензол, гептахлор, альфа-ГХЦГ, линдан (гамма-ГХЦГ) не приводит к искажению результатов анализа, что подтверждается хроматограммами на рис. 2.

Таблица 5

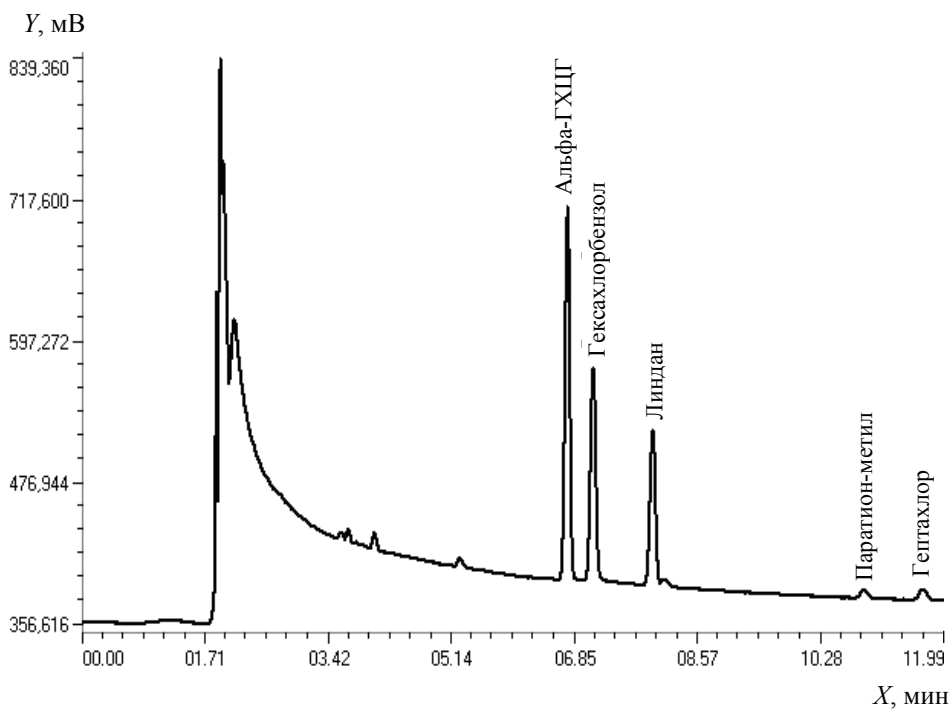
Метрологическая характеристика метода ($p = 0,95; n = 20^*$)

Анализируемый объект	Предел обнаружения, мг/кг	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Среднее значение определения, %	Стандартное отклонение $S (+/-)$, %	Доверительный интервал среднего результата $(+/-)$, %
Почва	0,01	0,01...1	97,17	2,8	97,17(+/-)5,6

* n – число измерений; p – вероятность полученного результата.



a)



b)

Рис. 2. Хроматограмма ПМ в почве в присутствии ХОП:

X – время удерживания, Y – сигнал детектора;

a – добавлено 0,5 мг/кг; обнаружено 0,4931; степень экстракции 98,62 %;

b – добавлено 0,01 мг/кг; обнаружено 0,00922; степень экстракции 92,2 %

Абсолютное время удерживания пестицидов

Наименование пестицида	Абсолютное время удерживания, мин
Альфа-ГХЦГ	6,74
Гексахлорбензол	7,10
Линдан (гамма-ГХЦГ)	7,93
Паратион-метил	10,89
Гептахлор	11,69

Абсолютное время удерживания ПМ, а также вышеуказанных ХОП приведены в табл. 6.

Выводы

1. Подобран эффективный экстрагент с высокой степенью экстракции ПМ из навески почвы, а также определено оптимальное соотношение «почва/растворитель».
2. Определены оптимальные условия хроматографирования для разделения пика ПМ от пиков коэкстрагируемых веществ, в том числе ХОП.
3. Предложена эффективная методика экстракции остаточных количеств ПМ из почвы, также доказано отсутствие мешающего влияния ХОП на степень извлечения ПМ *o*-ксилолом.

Список литературы

1. Методические указания. Определение массовой доли фосфорорганических пестицидов паратион-метила, фозалона, диметоата в пробах почвы. Методика выполнения измерений методом газожидкостной хроматографии : РД 52.18.310–2001 : утв. Федер. службой России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей природ. среды 24.05.01 : введ. в действие с 01.01.2002. – М. : Росгидромет, 2001. – 12 с.
2. Мельников, Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н.Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
3. Паратион-метил (Метафос) [Электронный ресурс] // Гетко и партнеры : офиц. сайт. – Режим доступа : http://www.getko.biz/ru/products/chemicals_agricultural/paration-metil_metafos.
4. Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды : ГН 1.2.1323–03 : утв. Глав. гос. санитар. врачом Рос. Федерации Г.Г. Онищенко 02.05.03 : введ. в действие с 25.06.03. – М. : Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 79 с.
5. Хроматограф «Кристаллюкс-4000М» : руководство по эксплуатации : МКУБ. 415338.001РЭ. – Йошкар-Ола, 2002. – 58 с.

Identification of Remains of Parathion-Methyl (Metaphos) in Soil by Gas Liquid Chromatography Technique

D.N. Muratov, Yu.A. Stekolnikov, N.Yu. Stekolnikova

*Department of Chemistry, Yelets State University named after I.A. Bunin;
chimic55@yandex.ru*

Key words and phrases: benzol; extraction degree; extraction; gas liquid chromatography; hexane; methanol; *o*-xylol; parathion-methyl.

Abstract: The paper presents the results of the extraction of soil samples for the content of remains of parathion-methyl (metaphos) with various organic solvents. The effective extracting agent with high degree of extraction is offered. The technique extraction is proposed.

Bestimmung der Restmenge des Parathion-Methyles (Metaphos) im Boden durch die Methode der gasflüssigen Chromatographie

Zusammenfassung: Es sind die Erzeugnisse der Bodenextrahierung auf den Gehalt der Restmenge des Parathion-Methyles (Metaphos) von den verschiedenen organischen Lösungsmittel angeführt. Es ist das effektive Extraktionsmittel mit hohem Extrahierungsgrad gewählt. Es ist die Extrahierungsmethode vorgeschlagen.

Définition de la quantité restante de paration-méthyle (métaphos) dans le sol par la méthode de la chromatographie liquide-gaz

Résumé: Sont présentés les résultats de l'extraction des échantillons du sol sur le contenu des quantités restantes de paration-méthyle (métaphos) par de différents dissolvants organiques. Est trouvé un extragent efficace avec un haut degré de l'extraction. Est proposée la méthode de l'extraction.

Авторы: *Муратов Денис Николаевич* – соискатель кафедры химии; *Стекольников Юрий Александрович* – кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии; *Стекольникова Наталья Юрьевна* – студентка, ГОУ ВПО «ЕГУ им. И.А. Бунина».

Рецензент: *Котов Владимир Васильевич* – доктор химических наук, профессор кафедры химии, ФГОУ ВПО «Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки».
