

СПОСОБ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПИРИМЕТАНИЛА И КРЕЗОКСИМ-МЕТИЛА В СМЫВАХ С КОЖНЫХ ПОКРОВОВ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Шилова Н.А.

*Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический центр гигиены»,
Беларусь, Минск*

Разработан способ совместного определения массовых концентраций пириметанила и крезоксим-метила в смывах с кожных покровов человека. Способ основан на экстракции пестицидов ацетоном, концентрировании экстракта, упаривании под вакуумом и количественном и качественном определении в экстракте пириметанила и крезоксим-метила с помощью газовой хроматографии.

Ключевые слова: *пириметанил; крезоксим-метил; смывы с кожных покровов; одновременное определение; газовая хроматография*

METHOD FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF PERIMETHANIL AND KRESOXIM-METHYL IN WASHES FROM HUMAN SKIN USING GAS CHROMATOGRAPHY

Shilova N.A.

*Republican unitary enterprise «Scientific practical centre of hygiene»,
Belarus, Minsk*

Method of the joint determination of pyrimethanil and kresoxim-methyl mass concentration in washes from human skin was developed. The method is based on the extraction of pesticides with acetone, extract concentration, mating under vacuum, and quantitative and qualitative determination of pyrimethanil and kresoxim-methyl in the extract using gas chromatography.

Key words: *pyrimethanil; kresoxim-methyl; washings from the skin; simultaneous determination; gas chromatography*

Появление на рынке Республики Беларусь ряда новых средств защиты растений (СЗР) предполагает необходимость экспериментальной разработки новых и унификации уже существующих методик определения содержания действующих веществ в препаратах, а также их остаточных количеств в объектах окружающей среды и продукции растениеводства. Наблюдающаяся в настоящее время тенденция к использованию комплексных препаратов СЗР, включающих в своем составе 2-3 действующих вещества, ставит перед исследователями новые задачи, связанные с решением проблемы

одновременной идентификации и количественного определения сразу нескольких веществ, которые могут сильно отличаться по своим физико-химическим свойствам.

При производстве и применении пестицидных препаратов, важное место уделяется гигиене труда и охране окружающей среды. Предельно допустимые концентрации действующих веществ пестицидов в Республике Беларусь нормируются в [1]. Для санитарно-гигиенического контроля и выполнения нормативов содержания действующих веществ пестицидов необходимо разработать методические подходы к идентификации и количественному их определению в смывах с кожных покровов операторов, работающих с данными веществами.

Действующие вещества пириметанил и крезоксим-метил входят в состав пестицидного препарата «Диккарт, КС». Данный пестицид используется как фунгицид для борьбы с грибковыми болезнями растений, а также для протравливания семян с целью освобождения от спор грибов-паразитов. Существуют методики отдельного определения содержания пириметанила и крезоксим-метила в воздухе рабочей зоны [1,2] методом газовой хроматографии (ГЖХ), причем для определения содержания крезоксим-метила используется газовый хроматограф с детектором по захвату электронов, а для определения содержания пириметанила – газовый хроматограф с термоионным детектором (далее ТИД). В настоящее время для ускорения проведения анализа, снижения затрат на приобретение дорогостоящих реактивов представляет интерес разработка высокочувствительного способа идентификации и количественного определения этих действующих веществ, при их совместном присутствии в смывах с кожных покровов операторов, работающих с пестицидными препаратами.

Пириметанил: название вещества по номенклатуре ИЮПАК:

N-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)анилин.

Эмпирическая формула: $C_{12}H_{13}N_3$. Молекулярная масса: 199,11 г/моль.

Физические свойства – бесцветное кристаллическое вещество. Температура плавления 96,3 С. Разлагается до кипения. Температура разложения 189,9 С. Растворимость в органических растворителях (мг/дм³ при 20°С): н-гексане – 23700, толуоле – 412300, ацетоне – 388800; этилацетате – 616900. Растворимость в воде (мг/дм³, 20 °С) – 121. Давление паров при 25°С – 1,1 МПа.

Крезоксим-метил: название по номенклатуре ИЮПАК:

[Метил(Е)-2метоксиимино-[2-(2 метилфенокиметил) фенил] ацетат]

Эмпирическая формула: $C_{18}H_{19}NO_4$. Молекулярная масса: 313,35 г/моль.

Физические свойства – белый прозрачный порошок. Температура плавления 102°С. Разлагается до кипения. Температура разложения 310°С. Растворимость в органических растворителях (мг/дм³ при 20°С): н-гептане – 1720, метаноле – 14900, ацетоне – 217000, этилацетате – 123000.

Растворимость в воде (мг/дм^3 , 20°C) – 2,0. Давление паров при 25°C – $2,3 \times 10^{-03}$ МПа.

Проанализировав строение и свойства веществ, а так же методики их определения в других объектах, для определения концентраций пириметанила и крезоксим-метила в смывах с кожных покровов принято решение использовать газовый хроматограф Agilent 7890, оснащенный термоионным детектором (ТИД) и капиллярной разделительной колонкой, так как в составе веществ имеется молекулы азота.

При разработке способа анализировались условия хроматографирования, позволяющие определить оба действующих вещества в одной пробе: температуру детектора и испарителя, температурную программу разделительной колонки, скорость потока газа-носителя.

В результате проведенных исследований были установлены оптимальные условия хроматографирования: капиллярная колонка DB-5MS 30 м x 0,25 мм x 0,25 $\mu\text{м}$; начальная температура термостата колонки – 150°C (3,5 мин) затем подъем температуры со скоростью 50°C/мин до 280°C (2,5 мин), подъем температуры со скоростью 100°C/мин до 320°C (1,0 мин); температура детектора – 325°C ; температура испарителя – 280°C ; скорость газа-носителя (гелия) – $2,5 \text{ см}^3/\text{мин}$; скорость подачи воздуха – $120 \text{ см}^3/\text{мин}$; скорость подачи водорода – $3 \text{ см}^3/\text{мин}$; скорость поддувочного газа азота – $7,5 \text{ см}^3/\text{мин}$; объем вводимой пробы – 2 мкл; режим ввода пробы – без деления потока; линейный диапазон детектирования: 1,0 – 20,0 нг; ориентировочное время удерживания пириметанила – 5,6 мин, крезоксим-метила – 6,6 мин. На рисунке 1 представлена типичная хроматограмма определения пириметанила и крезоксим-метила.

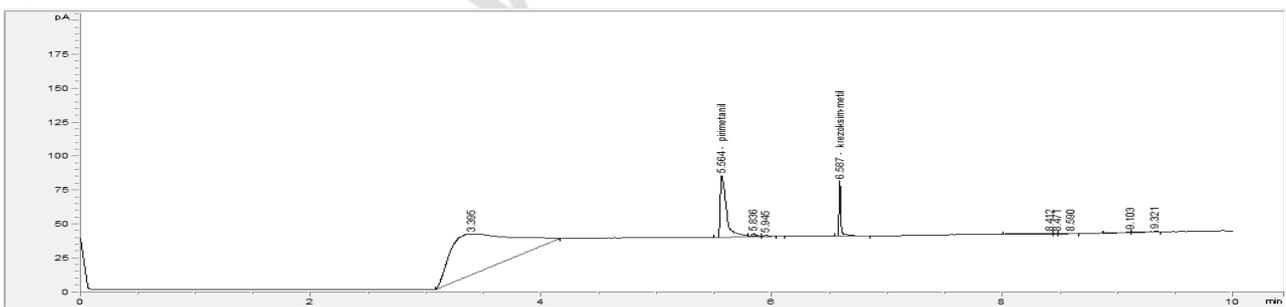


Рисунок 1. Типичная хроматограмма определения пириметанила и крезоксим-метила

Идентификация веществ проводилась по времени удерживания, а количественное определение – методом абсолютной калибровки по площадям пиков.

Для выявления диапазона линейной зависимости площади пика на хроматограмме от концентрации вещества в растворе проводилось построение калибровочного графика. Для этого приготавливались

градуировочные растворы пириметанила и крезоксим-метила с концентрациями 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мкг/см³. В хроматограф вводят последовательно 2 раза по 2 мкл каждого из полученных градуировочных растворов. Расчет градуировочной зависимости площади пиков пириметанила и крезоксим-метила от массовой концентрации проводят с применением программного обеспечения прибора.

Полученные графики представлены на рисунке 2.

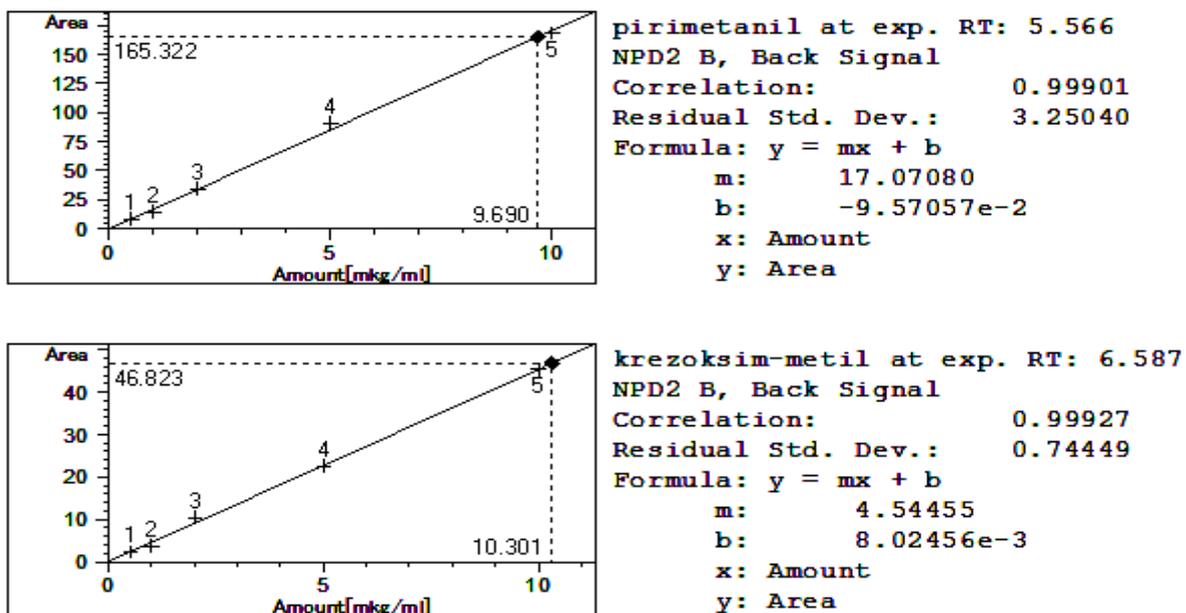


Рисунок 2. Графики определения пириметанола и крезоксим-метила

Пробоподготовка для определения содержания пириметанила и крезоксим-метила в смывах с кожных покровов осуществлялась следующим образом: пробу смыва сливалась (через воронку) в колбу для упаривания, с помощью пинцета извлекалась салфетка с отобраным смывом, она помещалась в конусную химическую воронку, установленную в муфту колбы для упаривания, тщательно отжималась и промывалась ацетоном дважды порциями по 10 см³, предварительно ополаскивалась емкость, в которой находилась проба.

Объединенный раствор упаривался в круглодонной колбе на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 35°C почти досуха, оставшийся растворитель отдувался током теплого воздуха. Сухой остаток растворялся в 1,0 см³ ацетона и экстракт анализировался при условиях хроматографирования, указанных выше.

Нижние пределы обнаружения в смывах с кожных покровов при определении содержания пириметанила и крезоксим-метила составили $0,5 \times 10^{-5}$ мг/см². Полученные нижние пределы обнаружения позволяют

контролировать содержание действующих веществ пестицида в смывах с кожных покровов.

Таким образом, разработанный способ совместного определения действующих веществ пириметанила и крезоксим-метила пестицидного препарата «Диккарт, КС», основанный на использовании газовой хроматографии, позволяет с высокой чувствительностью осуществлять контроль содержания остаточных количеств пестицидов в смывах с кожных покровов операторов. Одновременное определение всех действующих веществ, входящих в препарат, значительно сокращает материальные и трудовые затраты при проведении анализа, что в итоге, приведет к минимизации негативного влияния применяемых пестицидных препаратов на здоровье населения, окружающую среду и послужит основой для производства экологически безопасных пищевых продуктов.

Список литературы

1. Инструкция по применению № 10-29-19-2007 «Методика определения крезоксим-метила, действующего вещества препарата «Строби», в воде, почве, воздухе рабочей зоны, растительных материалах методом газожидкостной хроматографии»: утв. 11.07.2007: по сост. на 23 мая 2017 г. – Минск: Респ. науч.-практ. центр гигиены, 2007.
2. Методика определения №107/10-02/к334 «Методика определения пириметанила, действующего вещества препарата "Пирус-400, КС", в воде, почве, воздухе рабочей зоны, растительных материалах методом газожидкостной хроматографии»: утв. 16.10.2013: по сост. на 23 мая 2017 г. – Минск: Респ. науч.-практ. центр гигиены, 2007.
3. Гигиенические нормативы содержания действующих веществ пестицидов (средств защиты растений) в объектах окружающей среды, продовольственном сырье, пищевых продуктах. – Введ. 27.09.2012. – Минск: Минздрав Республики Беларусь, 2012.