

УДК 543.62

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ВИЗНАЧЕННЯ НІКОСУЛЬФУРОНУ МЕТОДОМ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

І.М. Мага*, О.І. Юрченко†, Т.В. Черножук†

Досліджено умови визначення нікосульфурону методом тонкошарової хроматографії. Максимальна екстракція нікосульфурону була зафіксована в хлороформі при рН 6-8. Встановлено оптимальний склад суміші для проведення хроматографічного визначення (визначення на хроматографічних пластинах): хлороформ/ацетон/мурашина кислота (5/5/1 за об'ємом). Розроблено метод визначення нікосульфурону у стічних водах.

Ключові слова: нікосульфурон, тонкошарова хроматографія, елюент, органічні розчинники, методика.

Вступ

Без застосування сучасних засобів хімізації сільського господарства неможливе одержання високих та стійких врожаїв самих різноманітних культур [1-3]. Разом з тим, пестициди є високотоксичні сполуки для людей та теплокровних тварин [4, 5]. Тобто широке застосування пестицидів і висока токсичність потребують всебічного контролю їх у об'єктах навколишнього середовища [6, 7]. Нами досліджувались умови визначення нікосульфурону (НС), діючої речовини препарату "Мілагро", розробленого швейцарською фірмою "Syngenta" (Базель, Швейцарія).

На рис. 1 наведена хімічна формула НС.

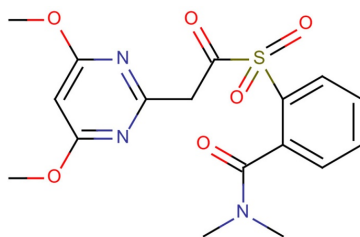


Рисунок 1. Структурна формула 2-[[[(4,6-діметоксі-2-пірімідиніл)аміно]карбоніл]аміно]сульфоніл]-*N,N*-диметил-3-пірідін

Для визначення НС в зерні кукурудзи розроблено методику за допомогою ВЕРХ [8]. Однак вказаний метод є досить дорогим, потребує складного та дорогого обладнання. Тому актуальним завданням є розробка нових доступних методик, які дозволяють проводити визначення з необхідною точністю. До таких методів відноситься, зокрема, тонкошарова хроматографія, яка має широке застосування та постійно розвивається.

В роботі встановлювали оптимальні умови визначення НС методом тонкошарової хроматографії.

Експериментальна частина

Основний стандартний розчин НС з концентрацією 100 мкг/мл готували розчиненням в ацетоні точної наважки аналітичного стандарту нікосульфурону фірми "Syngenta" (Швейцарія).

Розчин зберігали в холодильнику до 1 місяця. Робочі стандартні розчини НС меншої концентрації готували з основного стандартного розчину відповідним поступовим розбавленням ацетоном в день використання.

* Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, пл. Народна, 3, Україна

† Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, 61022, м. Харків, пл. Свободи, 4, Україна

Розчини бромфенолового синього (0.5%) готували розчиненням відповідної наважки реактиву в ацетоні.

Розчин AgNO_3 (0.05%) готували розчиненням відповідної наважки реактиву у водно-ацетоновому розчині та амоніаку.

Розчини: калій перманганату (1.5%), цитринової (лимонної) кислоти (2%) та крохмалю (1%) готували розчиненням відповідної наважки реактиву в дистильованій воді.

Органічні розчинники – гексан, ацетон, хлороформ, етилацетат; кислоти – HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HCOOH , CH_3COOH , луги – NaOH , використовували кваліфікації х.ч. або о.с.ч.

Концентрацію гідроген-іонів контролювали за допомогою іономіру “ЭВ-74”.

Розрахунок площ плям виконували скануванням хроматографічної пластинки та комп’ютерною обробкою даних за допомогою програм “ТШХ-менеджер” та “ДенситоАналіз”.

Результати та їх обговорення

Для підбору ефективного елюента досліджувались одно-, дво- та трикомпонентні суміші органічних розчинників, в якості яких брали насичені вуглеводні, їх галогенопохідні, спирти, кетони, етери, естери оцтової та мурашиної кислот.

В результаті експериментальних досліджень встановлено, що елюенти №№ 1-4 (табл. 1), які є двохкомпонентною сумішшю гексан-ацетон в різних співвідношеннях та трьохкомпонентна суміш № 10 гексан - хлороформ - етилацетат у вказаних співвідношеннях (табл. 1) не зрушили нанесеної плями з лінії старту. Рухомі фази №№ 5 – 9, 11 – 13, 16 (табл. 1) в незначній мірі відносять пляму НС від лінії старту, тобто створює низькі значення R_f . Рухомі фази № 14, що складається з органічних розчинників гексан – хлороформ – етилацетат, та рухомі фази №№ 15, 17 – 19, що складається з органічних розчинників хлороформ – етилацетат – мурашина кислота у певних співвідношеннях, навпаки, надзвичайно активні та відносять пляму на лінію фінішу. На основі експериментальних досліджень встановлено, що найефективнішим елюентом виявилась трьохкомпонентна суміш хлороформ- ацетон -мурашина кислота в об’ємних співвідношеннях 5 + 5 + 1, (табл. 1) R_f становить 0.63. Рухомі фази, що складаються з інших компонентів, не дали задовільних результатів.

Таблиця 1. Підбір рухомої фази.

№	Компоненти рухомої фази			Об’ємні співвідношення компонентів			R_f
	А	Б	В	А	Б	В	
1	гексан	ацетон	—	4	1	—	—
2	гексан	ацетон	—	3	1	—	—
3	гексан	ацетон	—	1	1	—	—
4	гексан	ацетон	—	1	2	—	—
5	гексан	ацетон	хлороформ	4	1	1	0.12
6	гексан	ацетон	хлороформ	4	2	1	0.14
7	гексан	ацетон	хлороформ	1	1	1	0.17
8	гексан	ацетон	хлороформ	1	1	2	0.19
9	гексан	хлороформ	етилацетат	1	2	2	0.16
10	гексан	хлороформ	етилацетат	4	2	1	—
11	гексан	хлороформ	етилацетат	4	2	1	0.07
12	гексан	хлороформ	етилацетат	1	1	1	0.10
13	гексан	хлороформ	етилацетат	1	2	1	0.09
14	гексан	хлороформ	етилацетат	1	1	2	0.93
15	хлороформ	ацетон	мурашина к-та	1	1	1	0.96
16	хлороформ	ацетон	мурашина к-та	5	1	1	0.15
17	хлороформ	ацетон	мурашина к-та	5	1	5	0.98
18	хлороформ	ацетон	мурашина к-та	5	5	1	0.63

Для візуалізації плями проводився підбір проявників. Як проявники використовували розчин перманганату калію, пари йоду з розчином крохмалю, аміачний розчин аргентум нітрату з наступним УФ опроміненням та розчин бромфенолового синього з цитриновою кислотою (табл. 2).

Таблиця 2. Підбір проявника.

№ з/п	Проявник	Візуальний ефект	Тривалість забарвлення плями	Чутливість, мкг
1	розчин $KMnO_4$	не спостерігається	—	—
2	пари I_2 з розчином крохмалю	темнокоричневі плями на жовто-бурому фоні	невисока стійкість	20 - 35
3	аміачний розчин аргентум нітрату з наступним УФ опроміненням	сині плями на сірому фоні	стійкі 2 – 3 год.	0.5 - 5
4	розчин бромфенолового синього з цитриновою кислотою	темні плями на лимонно-жовтому фоні	стійкі 2 - 3 доби	0.3 - 20

При використанні як проявника розчину калій перманганату не спостерігається візуального ефекту проявлення. Використання парів йоду та розчину крохмалю дає невисоку стійкість плями та невисоку чутливість (табл. 2), аміачний розчин аргентум нітрату з наступним УФ опроміненням проявляє НС у вигляді синіх плям на сірому фоні. Лінійна залежність площі плями від концентрації здійснюється в межах 0.5 - 5 мкг (табл. 2). Серед досліджених проявників найефективнішим виявився розчин бромфенолового синього з цитриновою кислотою. При цьому НС проявляється у вигляді темних плям на лимонно-жовтому фоні. Чутливість визначення складає 0.3-20 мкг (рис. 2), плями стійкі протягом 2-3 діб.

Досліджено умови вилучення НС з водних розчинів фунгіциду “Мілагро”. Як екстрагенти використовували гексан, дихлоретан, хлороформ, тетрахлоркарбон, етилацетат та бутилацетат. Вилучення НС в органічну фазу максимальне при використанні як екстрагентом хлороформ.

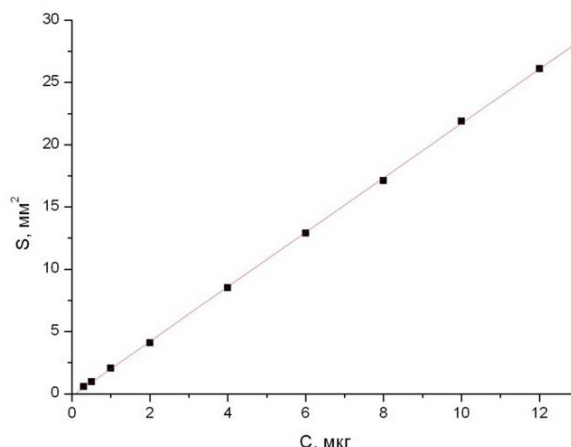


Рисунок 2. Залежність площі плями від концентрації нікосульфурону. Проявник розчин бромфенолового синього з цитриновою кислотою. Рухома фаза: хлороформ - ацетон - мурашина кислота (5 + 5 + 1 (об. + об. + об.)). Екстрагент - хлороформ.

Одним з найважливіших факторів, що визначають рівновагу переведення НС в органічну фазу є концентрація гідроген-іонів. Середовище створювали за допомогою хлоридної кислоти та гідроксиду натрію. Найбільш повне вилучення НС спостерігається в середовищах, близьких до нейтрального в межах рН 6-8 (рис. 3).

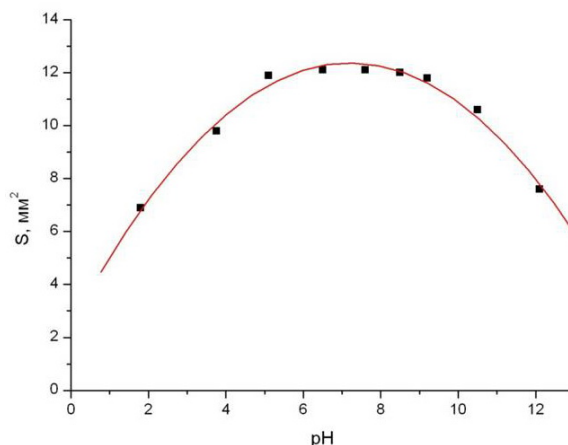


Рисунок 3. Залежність повноти вилучення нікосульфурону від рН середовища. Проявник розчин бромфенолового синього з цитриновою кислотою. Рухома фаза: хлороформ - ацетон - мурашина кислота (5 + 5 + 1 (об. + об. +об.)). Екстрагент - хлороформ.

Вивчено повноту вилучення НС від часу екстракції. Встановлено, що максимальне вилучення НС спостерігається при струшуванні водної та органічної фази протягом 7 хв. Досліджували також ступінь вилучення НС від кратності екстракції та кількості екстрагента. Найбільш повна екстракція спостерігається при здійсненні трьохкратної екстракції хлороформом по 100 мл. (рис. 4). На основі одержаних даних розроблено методику визначення НС у стічних водах методом тонкошарової хроматографії.

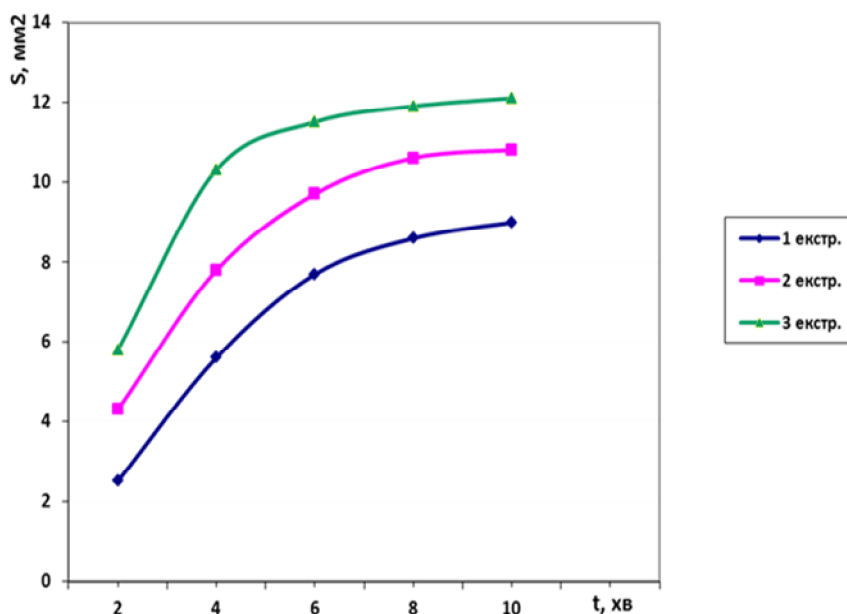


Рисунок 4. Залежність повноти вилучення нікосульфурону від часу екстракції. Проявник розчин бромфенолового синього з цитриновою кислотою. Рухома фаза: хлороформ - ацетон - мурашина кислота (5 + 5 + 1 (об + об +об)). Екстрагент - хлороформ (рН=7).

Методика визначення нікосульфурону у стічних водах методом тонкошарової хроматографії. В ділительну лійку місткістю 2 л поміщують 1 л проби води, додають 100 мл хлороформу. Суміш струшують протягом 7 хв. Після розподілу шарів нижній шар відокремлюють, а водну фазу струшують ще два рази, додаючи по 100 мл хлороформу. Об'єднаний екстракт висушують безводним сульфатом натрію. Після висушування, екстракт фільтрують через фільтр “синя стрічка”. Потім випаровують хлороформ при температурі не вище 50°C. Сухий залишок розчиняють в ацетоні та наносять на хроматографічну пластинку “Сорбфіл”. На цю ж

пластинку наносять від 0.3 до 20 мкг НС у вигляді розчину в ацетоні та проводять хроматографування в рухомій фазі: хлороформ – етилацетат - мурашина к-та (5 + 5 + 1 (об. + об. + об.)). Після віддалення лінії фронту елюента від лінії старту на 10 см - пластинку виймають, висушують у витяжній шафі при кімнатній температурі. Для виявлення НС пластинку обробляють розчином бромфенолового синього (0.5 %) + цитринової кислоти (2%).

Методика дозволяє визначати НС в стічних водах від 0.3 ± 0.5 до 12.0 ± 1.0 мкг. Межа виявлення 0.1 ± 0.3 мкг, стандартне квадратичне відхилення $S_r = 0.08 \pm 0.01$.

Висновки

Досліджено умови визначення Нікосульфурону методом тонкошарової хроматографії.

В якості елюенту вивчено 18 рухомих фаз, що є дво- та трьохкомпонентними сумішами органічних розчинників. Кращою фазою є хлороформ-етилацетат-форміатна к-та = 5 + 5 + 1 (об. + об. + об.), R_f становить 0.63. Для візуалізації плями вивчено 4 проявники, найефективнішим виявився розчин бромфенолового синього з цитриновою кислотою. Найбільш повне вилучення НС спостерігається в середовищах, близьких до нейтрального в межах рН 6-8, кращим екстрагентом виявився хлороформ, максимальне вилучення НС спостерігається при струшуванні водної та органічної фази протягом 7 хв. Розроблено нову методику визначення НС методом ТШХ. Методика дозволяє визначати НС в стічних водах від 0.3 ± 0.5 до 12.0 ± 1.0 мкг. Межа виявлення 0.1 ± 0.3 мкг, Стандартне квадратичне відхилення $S_r = 0.08 \pm 0.01$.

Література

1. Іващенко О. О., Іващенко О. О. Майбутнє захисту рослин, екологічні аспекти // Карантин і захист рослин . – 2015. – № 9. – С. 1-5.
2. Коваленков В. Г. Антропогенные факторы и фитосанитарная дестабилизация // Защита растений и карантин. – 2015. – № 9. – С. 3-8.
3. Довідник із захисту рослин / Бублик Л. І., Васечко Г. Й., Васильєв В. П. та ін. За ред. акад. УААН Лісового М. П. – К.: Урожай, -1999. – 744 с.
4. Спиридонов Ю. Я., Жемчужин С. Г. Современное состояние проблемы изучения и применения гербицидов // Агрехимия. -2011. – №12. – С. 80-90.
5. Захаричев В. В., Марцынkevич А. М. Аналоги стробилуринов в защите растений // Агрехимия – 2001. – № 8 – 9. – С. 66 – 68.
6. Амелин В. Г., Большаков С. Д., Третьяков А. В. Разделение и определение полярных пестицидов в грунтовых, поверхностных и питьевых водах методом капиллярного электрофореза // Журн. аналит. химии. – 2012.– Т. 67, № 11 – С. 1005 – 1026.
7. Иларионов А. И. Степень опасности неоникотиноидов для медоносной пчелы // Агрехимия – 2012. – № 3. – С. 85-94.
8. Гиренко Д.Б., Коршун О.М., Гиренко Т.В., Тіміна Л.А., Космина Н.В. Методичні вказівки з визначення Нікосульфурону в зерні кукурудзи методом вискоєфективної рідинної хроматографії. / Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. Збірник № 33.К.: Юнівест Медіа.: 2008. – С. 166 – 197.

References

1. Ivaschenko O. O., Ivaschenko O. O. // Karantin i zakhist roslin. – 2015. – N 9. – P. 1-5. [in Ukrainian]
2. Kovalenkov V. G. // Zashchita rasteni? i karantin. – 2015. – N 9. – P. 3-8. [in Russian]
3. Dovidnik iz zakhistu roslin / Bublik L. I., Vasechko S. J., Vasil'ev V.P. and et. Za red. akad. UAAN Lisovogo M.P. – K.: Urozhaj, -1999. – 744 p. [in Ukrainian]
4. Spiridonov Yu. Ya., Zhemchuzhin S. G. // Agrokhimiya. -2011. – N12. – P. 80-90. [in Russian]
5. Zaharichev V. V., Marcinkevich A. M. // Agrokhimiya. – 2001. – N 8 – 9. – P. 66 – 68. [in Russian]
6. Amelin V.G., Bol'shakov S. D., Tret'iakov A. V. // Zhurn. Analit. Khim. – 2012.– V. 67, N 11 – P. 1005 – 1026. [in Russian]
7. Ilarionov A. I. // Agrokhimiya. 2012. – N 3. – P. 85-94. [in Russian]

8. Girenko-D.B, Korshun O.M., Girenko-T.V., Timina L.A, Kosmina N.V. Metodichni vказivki z viznachennya nikosulfuronu v zerni kukurudzi metodom visokoefektivnoi ridinnoi Chromatografii / Metodichni vказivki z viznachennya mikrokillkostej pesticidiv v kharchovih produkтах kormah ta navkolishnomu seredovishchi. Zbirnik N 33. K.: Uninvest media. – 2008. S. 166-197.

Поступила до редакції 14 вересня 2015 г.

И. М. Мага, О. И. Юрченко, Т. В. Черножук. Исследование условий определения никосульфурона методом тонкослойной хроматографии.

Исследованы условия определения никосульфурона методом тонкослойной хроматографии. Максимальная экстракция никосульфурона была зафиксирована в хлороформе при pH 6-8. Установлен оптимальный состав смеси для проведения хроматографического определения (изготовления хроматографических пластин): хлороформ/ацетон/муравьиная кислота (5/5/1 по объему). Разработан метод определения никосульфурона в сточных водах.

Ключевые слова: никосульфурон, тонкослойная хроматография, элюент, органические растворители, методика.

I.M. Maga, O.I. Yurchenko, T.V. Chernozhuk. Study of conditions for determination of nicosulfuron by the method of thin-layer chromatography.

The conditions for nicosulfuron determination by thin layer chromatography were studied. The maximum extraction of nicosulfuron was observed in chloroform at pH 6-8. The chloroform/acetone/ formic acid mixture (5/5/1, v/v/v) was the best for development of the thin layer chromatography plates. The method for nicosulfuron determination into wastewater was developed in this study.

Key words: nicosulfuron, thin layer chromatography, eluent, organic solvents, detection method.

Kharkov University Bulletin. Chemical Series. Issue 25 (48), 2015