

УДК 543.06:543.89

Мага І.М., к.х.н., доц.

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ВИЗНАЧЕННЯ ТРИФЛУСУЛЬФУРОН-МЕТИЛУ МЕТОДОМ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46,
e-mail: ivan-maga@mail.ru

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 їх висока токсичність потребують всебічного контролю їх у об'єктах навколишнього середовища [6,

7]. В роботі досліджувались умови визначення трифлусульфурон-метилу (ТСМ), діючої речовини препарату «Карібу», розробленого американською компанією DuPont («E.I. du Pont de Nemours and Company», Wilmington, Delaware).

Хімічна формула та хімічна назва ТСМ наведена на рис. 1.

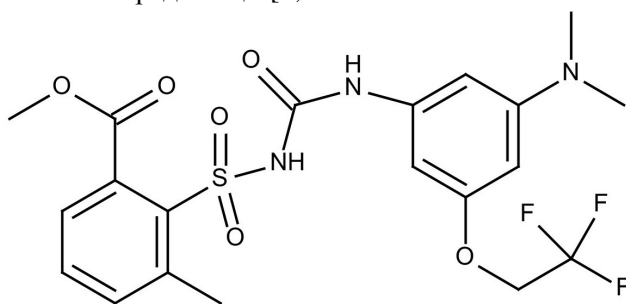


Рис. 1. Хімічна формула та хімічна назва трифлусульфурон-метилу:
2-[[[[[4-(діметиламіно)-6-(2,2,2-трифлуорометокси)-1,3,5-тризін-2-іл]аміно]карбоніл] аміно]сульфоніл]-3-метилбензоат.

Для визначення препарату розроблено методику за допомогою ВЕРХ. Однак вказаний метод є досить дорогим, потребує складної та вартісної апаратури. Тому актуальним є розробка нових доступних методик, що дозволяють проводити визначення з необхідною точністю. До таких методів відноситься, зокрема, тонкошарова хроматографія, що має широке застосування та постійно розвивається.

В роботі досліджувалася умови визначення ТСМ методом тонкошарової хроматографії.

Експериментальна частина

Основний стандартний розчин ТСМ з концентрацією 100 мкг/мл готували розчиненням в ацетоні точної наважки

аналітичного стандарту ТСМ фірми DuPont (США).

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

Розчини 0,5% Бромфенолового синього готували розчиненням відповідної наважки реактиву в ацетоні.

Розчин 0,05% AgNO_3 готували розчиненням відповідної наважки реактиву у водно-ацетоновому розчині та амоніаку.

Розчини: калій перманганату 1,5%, цитратної кислоти 2% та крохмалю 1% готували розчиненням відповідної наважки реактиву в дистильованій воді.

Органічні розчинники – гексан, ацетон, хлороформ, етилацетат; кислоти – HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HCOOH, CH₃COOH, луги – NaOH, використовували кваліфікації «х.ч.» або «о.с.ч.».

Концентрацію гідроген-іонів контролювали за допомогою іоніміру ЭВ-74.

Розрахунок площ плям виконували скануванням хроматографічної пластинки та комп'ютерною обробкою даних за допомогою програми «ТШХ-менеджер» та комп'ютерною обробкою даних за допомогою програми «ДенситоАналіз».

Результати та їх обговорення

Для підбору ефективного елюенту досліджувались одно-, дво- та трикомпонентні суміші органічних розчинників, в якості яких брали насичені вуглеводні, їх галогенопохідні, спирти, кетони, естери ацетатної кислоти та органічні кислоти.

В результаті експериментальних досліджень встановлено, що елюенти № 1-4,

(табл. 1), які є двокомпонентною сумішшю гексан-ацетон в різних співвідношеннях та трикомпонентна суміш № 10 гексан-хлороформ-етилацетат у вказаних співвідношеннях (табл. 1) не зрушили нанесеної плями з лінії старту. Рухомі фази № 5-9, 11-14, 16 (табл. 1) в незначній мірі відносять пляму ТСМ 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, 18 – що складається з органічних розчинників хлороформ-ацетон-форміатна кислота у певних співвідношеннях, навпаки надзвичайно активні і відносять пляму на лінію фінішу. На основі експериментальних досліджень встановлено, що найефективнішим елюентом виявилась трикомпонентна суміш хлороформ-ацетон-форміатна кислота (рухома фаза № 19, табл. 1) у об'ємних співвідношеннях 5 + 5 + 1, R_f становить 0,61.

Рухомі фази, які складаються з інших компонентів, що досліджувались 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	0.06
12	Гексан	Хлороформ	Етилацетат	1	1	1	0.06
13	Гексан	Хлороформ	Етилацетат	1	2	1	0.08
14	Гексан	Хлороформ	Етилацетат	1	1	2	0.09
15	Хлороформ	Ацетон	Форміатна к-та	1	1	1	0,95
16	Хлороформ	Ацетон	Форміатна к-та	5	1	1	0.14
17	Хлороформ	Ацетон	Форміатна к-та	5	1	5	0.98
18	Хлороформ	Ацетон	Форміатна к-та	5	1	3	0.98
19	Хлороформ	Ацетон	Форміатна к-та	5	5	1	0.61

Для візуалізації плями проводився підбір проявників. В якості проявників використовували 1,5% розчин перманганату калію, пари йоду + розчин крохмалю,

аміачний розчин нітрату аргентуму + УФ-світло та 0,5% розчин бромфенолового синього + цитратна кислота (табл. 2).

Таблиця 2. Підбір проявника

№ з/п	Проявник	Візуальний ефект	Стабільність	Чутливість, мкг
1	1,5 % р-н KMnO_4	Не спостерігається	-	-
2	Пари I_2 + р-н крохмалю	Темнокоричневі плями на жовтому-бурому фоні	Невисока стійкість	20-35
3	Аміачний р-н AgNO_3 + УФ-світло	Сині плями на сірому фоні	Стійкі 2-3 години	0,5-5
4	0,5% р-н бромфенолового синього + 2% на лимонна к-та	Темні плями на лимонно-жовтому фоні	Стійкі 2-3 доби	0,3-12

При використанні в якості 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 нітрату аргентуму + УФ-світло проявляє ТСМ у вигляді синіх плям на сірому фоні. Лінійна залежність площі плями від концентрації спостерігається в межах 0,5 - 5 мкг (табл. 2). Серед досліджених проявників найефективнішим виявився 0,5%-ний розчин бромфенолового синього + цитратна кислота. При цьому ТСМ проявляється у вигляді темних плям на лимонно-жовтому фоні. Чутливість визначення складає 0,3-12 мкг (рис. 2), плями стійкі протягом 2-3 діб.

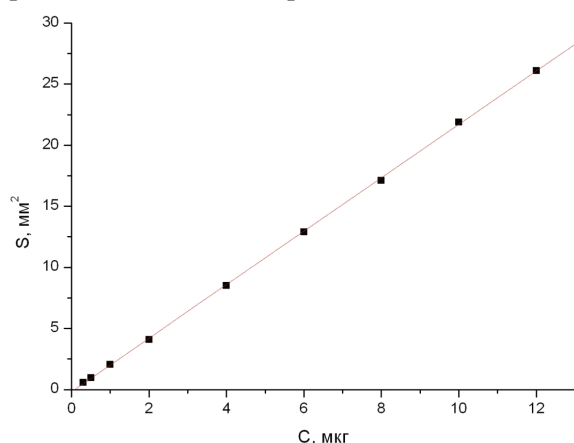


Рис. 2. Залежність площі плями від концентрації ТСМ. Проявник 0,5% розчин бромфенолового синього + 2%-на цитратна кислота. Рухома фаза: хлороформ - ацетон - формиатна кислота 5 + 5 + 1 (об. + об. + об.). Екстрагент хлороформ.

Досліджено умови вилучення ТСМ з водних розчинів фунгіциду «Карибу». В якості екстрагентів використовували гексан, дихлоретан, хлороформ, тетрахлоркарбон, етилацетат та бутилацетат. Вилучення ТСМ в органічну фазу максимальне при використанні в якості екстрагента хлороформу.

Одним з найважливіших факторів, що визначають рівновагу переведення ТСМ в органічну фазу є концентрація гідроген-іонів. Середовище створювали за допомогою гідроген хлоридної кислоти та натрій гідроксиду. Найбільш повне вилучення ТСМ спостерігається в середовищах, близьких до нейтрального в межах рН 5-9 (рис. 3).

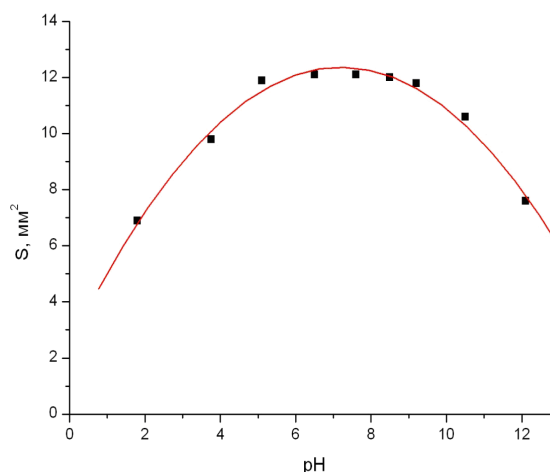


Рис. 3. Залежність повноти вилучення ТСМ від рН середовища. Проявник 0,5% розчин бромфенолового синього + 2%-на цитратна кислота. Рухома фаза: хлороформ - ацетон - формиатна кислота 5 + 5 + 1 (об. + об. + об.). Екстрагент хлороформ.

Вивчено повноту вилучення ТСМ від часу екстракції. Встановлено, що максимальна повнота вилучення ТСМ спостерігається при струшуванні водної та органічної фази протягом 7 хвилин. Досліджували також ступінь вилучення ТСМ від кратності екстракції та кількості

екстрагенту. Найбільш повна екстракція спостерігається при здійсненні трикратної екстракції хлороформом по 100 мл (рис. 4). На основі одержаних даних розроблена методика визначення ТСМ у стічних водах методом тонкошарової хроматографії.

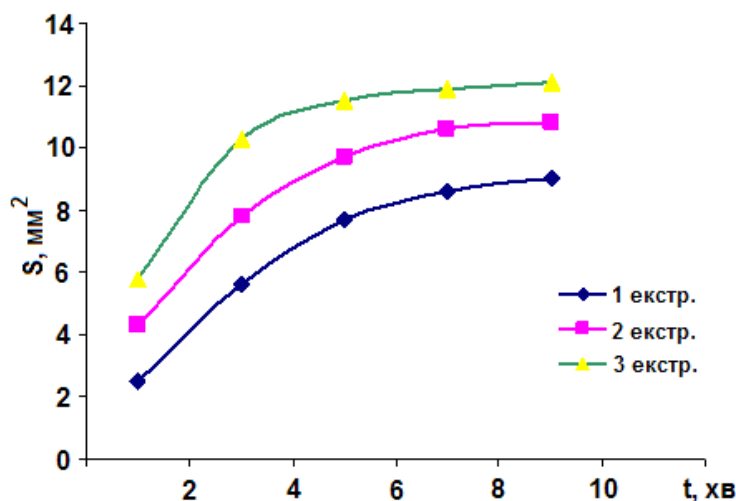


Рис. 4. Залежність повноти вилучення трифлусульфурон-метилу від часу екстракції. Проявник 0,5% р-н бромфенолового синього +2% та цитратна кислота. Рухома фаза: хлороформ - ацетон - формиатна кислота =5 + 5 + 1 (об + об +об). Екстрагент хлороформ. рН 7.

Методика визначення трифлусульфурон-метилу у стічних водах методом тонкошарової хроматографії

В ділильну воронку місткістю 2 л поміщають 1000 мл проби води, додають 100 мл хлороформу. Суміш струшують протягом 7 хв. Після розділення фаз нижній шар відокремлюють, а водну фазу струшують ще два рази з хлороформом по 100 мл. Об'єднаний екстракт висушують безводним динатрій сульфатом(VI). Після висушування екстракт фільтрують через фільтр «синя стрічка». Потім випарюють хлороформ при температурі не вище 50°C. Сухий залишок розчиняють в ацетоні і наносять на хроматографічну пластинку «Сорбфіл». На цю ж пластинку наносять від 0,3 до 20 мкг ТСМ у вигляді розчину в ацетоні і проводять хроматографування в рухомій фазі: Хлороформ-етилацетат-формиатна к-та = 5 + 5 + 1 (об. + об. +об.). Після віддалення лінії фронту елюенту від лінії старту пластинки на 10 см пластинку виймають, висушують у витяжній шафі при кімнатній температурі. Для

виявлення ТСМ пластинку обробляють 0,5% р-ном бромфенолового синього + 2% цитратної кислоти.

Висновки

Досліджено умови визначення трифлусульфурон-метилу методом тонкошарової хроматографії.

В якості елюенту вивчено 19 рухомих фаз, що є дво- та трикомпонентними сумішами органічних розчинників. Підібрано проявник. Встановлено межі визначення ТСМ методом ТШХ. Досліджено умови визначення ТСМ з водних розчинів. Розроблено нову методику визначення ТСМ методом ТШХ.

Список використаних джерел

1. Захаренко В.А. Потенциал фитосанитарии и его реализация на основе применения пестицидов в интегрированном управлении фитосанитарным состоянием агроэкосистем России. *Агрехимия*. 2013, 7, 3-15.

2. Коваленков В.Г. Антропогенные факторы и фитосанитарная дестабилизация. *Защита растений и карантин*. 2015, 9, 3-8.
3. Державин Л.М. Методология проектирования применения удобрений и других средств химизации в ресурсосберегающих агротехнологиях при модернизации земледелия. *Агрехимия*. 2013, 8 18-29.
4. Спиридонов Ю.Я., Жемчужин С.Г. Современное состояние проблемы изучения и применения гербицидов. *Агрехимия*. 2013, 7, 80-90.
5. Иларионов А.И. Степень опасности неоникотиноидов для медоносной пчелы. *Агрехимия*. 2012, 3, 85-94.
6. Захарычев В.В., Марцынкевич А.М. Аналоги стробилуринов в защите растений. *Агрехимия*. 2013, 12, 64-74.
7. Miyakc S. Development of immunoassay test kit «Smart Assay Series» for pesticide analysis. *Horiba technical REPORT. Fukuoka. Japan*. 2012, 91(3), 127-134.
8. Yan X., Li H.X. Yan Y., Su X.G. Development in pesticide analysis by multi-analyte immunoassays: A review. *Anal. Method*. 2014, 6, 3543-3454.
9. Tuzimski T. A new procedure for separation of complex mixtures of pesticides by multidimensional planar chromatography. *Jorn. Sep. Sci.* 2007, 30, 964-970.

Стаття надійшла до редакції: 01.12.2015.

STUDY OF CONDITIONS FOR DETERMINATION OF TRIFLUSULFURON-METHYL BY THE METHOD OF THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

Maga I.M.

The conditions for triflusulfuron-methyl. determination by thin layer chromatography were studied. Linear correlation range was established between the spots area and concentration of triflusulfuron-methyl. To visualize the spots, four developers were studied. One-, two- and three-component mixtures of organic solvents studied as elution agents. As a matter of which different classes of compounds were explored: saturated hydrocarbons, their halogenated derivatives, ketones, acetic acid esters, organic acids. The maximum extraction of triflusulfuron-methyl was observed in chloroform at pH 6-8. The toluene/chloroform/ethylacetate ester (5/3/1, v/v/v) was best for the development of the thin layer chromatography plates. The kinetics of triflusulfuron-methyl extraction by organic solvent into aqueous phase was studied. The optimum extraction multiplicity and volumes of solvents were estimated for most complete extraction. The method for Triadimefone determination into sewage waters was developed in this study.