

УДК 543.06:543.89

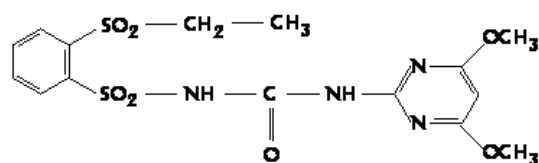
ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ВИЗНАЧЕННЯ РИМСУЛЬФУРОНУ МЕТОДОМ ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

Мага І.М.^{1,2}, Маркович М.І.², Шарга Б.М.^{1,2}¹Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46²Ужгородська прикордонна державна контрольна-токсикологічна лабораторія, 88000, м. Ужгород, вул. Станційна, 56

Для підвищення ефективності сільського господарства широко використовують засоби захисту рослин [1 - 3], важливе місце серед яких посідають гербіциди. Разом з тим, вони є високотоксичними сполуками для людей та теплокровних тварин [4, 5]. Тобто, широке застосування гербіцидів і їх висока токсичність потребують всебічного контролю цих сполук у об'єктах навколишнього середовища [6, 7].

В роботі досліджувались умови визначення Римсульфурону (РС), діючої речовини гербіцидного препарату "Тітус", розробленого швейцарською фірмою "DuPont International Operations Sàrl" (Швейцарія). Препарат застосовується для обробки культури кукурудзи та картоплі [8].

Хімічна формула РС має вигляд:



а хімічна назва препарату - N-[1,6-диметоксипіримідин-2-іл)амінокарбоніл]-3-етилсульфоніл-2-піримідинсульфамід.

Для визначення за допомогою ВЕРХ препарату розроблено методику [9]. Однак, вказаний метод є досить дорогим, потребує складного апаратурного забезпечення. Тому розробка нових доступних методів, що дозволяють проводити визначення з необхідною точністю, є актуальною. До таких методів відноситься, зокрема, тонкошарова хроматографія, що має широке застосування

для визначення різних сполук та постійно розвивається [10 - 15].

В роботі досліджувались умови визначення РС методом тонкошарової хроматографії.

Експериментальна частина

Стандартний розчин РС з концентрацією 100 мкг/мл готували розчиненням в ацетоні точної наважки аналітичного стандарту Римсульфурону фірми "DuPont International Operations Sàrl" (Швейцарія).

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

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

0,05% розчин AgNO₃ готували розчиненням відповідної наважки реактиву у водно-ацетоновому розчині та амоніаку.

1,5% розчин Калій перманганату 2 % Лимонної к-ти та 1 % Крохмалю готували розчиненням відповідної наважки реактиву в дистильованій воді.

Всі використані реагенти були кваліфікації х.ч. або ос.ч.

Концентрацію гідроген-іонів у розчинах контролювали за допомогою іономіру ЭВ-74.

Розрахунок площ плям виконували скануванням хроматографічної пластинки та комп'ютерною обробкою даних за допомогою програми "ДенситоАналіз".

Результати та їх обговорення.

Для підбору ефективного елюента досліджувались одно-, дво- та трикомпонентні суміші органічних розчинників, таких, як Гексан, Хлороформ, Ацетон, Етилацетат, Форміатна та Ацетатна кислоти.

В результаті експериментальних досліджень встановлено (табл. 1), що елюенти 1-6, 9, 11 (табл.1), які є двокомпонентною сумішшю Гексан - Хлороформ в різних

співвідношеннях та трикомпонентною сумішшю Гексан – Ацетон - Хлороформ в певних співвідношеннях не зрушили нанесеної плями з лінії старту. Рухомі фази 7, 8, 10, 12 що складаються з сумішей органічних розчинників Гексан – Ацетон - Хлороформ та Гексан – Хлороформ - Етилацетат, в незначній мірі відносять пляму РС від лінії старту, тобто створюють низькі значення R_f .

Таблиця 1

Підбір рухомої фази

№	Компоненти рухомої фази			Об'ємні співвідношення компонентів			R_f
	А	Б	В	А	Б	В	
1	Гексан	Хлороформ	-	4	1	-	-
2	Гексан	Хлороформ	-	2	1	-	-
3	Гексан	Хлороформ	-	1	1	-	-
4	Гексан	Хлороформ	-	1	2	-	-
5	Гексан	Ацетон	Хлороформ	4	1	1	-
6	Гексан	Ацетон	Хлороформ	4	2	1	-
7	Гексан	Ацетон	Хлороформ	4	1	4	0,12
8	Гексан	Ацетон	Хлороформ	2	1	1	0,07
9	Гексан	Хлороформ	Етилацетат	4	1	1	-
10	Гексан	Хлороформ	Етилацетат	2	4	1	0,23
11	Гексан	Хлороформ	Етилацетат	1	1	4	-
12	Гексан	Хлороформ	Етилацетат	2	2	1	0,15
13	Хлороформ	Етилацетат	Форміатна кислота	1	2	2	0,92
14	Хлороформ	Етилацетат	Форміатна кислота	5	5	1	0,51
15	Хлороформ	Етилацетат	Форміатна кислота	2	2	1	0,84
16	Хлороформ	Етилацетат	Ацетатна кислота	1	2	2	0,70
17	Хлороформ	Атилацетат	Ацетатна кислота	5	5	1	0,93

Рухомі фази 13, 15, 17, що є трикомпонентними сумішами Хлороформ-Етилацетат - Форміатна кислота та Хлороформ – Етилацетат - Ацетатна кислота у певних співвідношеннях, навпаки, надзвичайно афінні до досліджуваної сполуки і відносять пляму майже на лінію фінішу.

На основі експериментальних досліджень встановлено, що найефективнішими елюентами виявились елюенти 14 та 16, що є трикомпонентна суміш Хлороформ – Етилацетат - Форміатна кислотата та Хлороформ - Етилацетат-Ацетатна кислотата у об'ємних співвідношеннях 5 : 5 : 1; R_f становить 0,51 та 0,70 відповідно.

Для візуалізації плями проводився підбір проявників. В якості проявників використовували 1,5 % розчин Калію перманганату, пари Йоду + розчин Крохмалю,

аміачний розчин Аргентуму нітрату + УФ-світло та 0,5 % розчин Бромфенолового синього + Лимонна кислота (табл.2).

Таблиця 2
Підбір проявника

№ з/п	Проявник	Візуальний ефект	Стабільність	Діапазон визначення, мкг
1	1,5 % р-н $KMnO_4$	Не спостерігається	-	-
2	Пари I_2 + р-н Крохмалю	Темно-коричневі плями на жовтому-бурому фоні	Невисока стійкість	12-24
3	0,05 % аміачний розчин $AgNO_3$ + УФ-світло	Сині плями на сірому фоні	Стійкі 2 – 2,5 години	0,6 - 5
4	0,5 % р-н Бромфенолового синього +2% на Лимонна кислота	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 показало слабку стійкість плями та невисоку чутливість (табл. 2). Аміачний розчин Аргентуму нітрату + УФ-світло проявляє РС у вигляді синіх плям на сірому фоні. Лінійна залежність площі плями від концентрації спостерігається в межах 0,6 - 5 мкг (табл. 2). Серед досліджених проявників найефективнішим виявився 0,5 %-ний розчин Бромфенолового синього + 2% Лимонної кислоти. При цьому РС проявляється у вигляді темних плям на лимонно-жовтому фоні. Діапазон визначення складає 0,5-12 мкг (рис.1), плями стійкі на протязі 2-3 діб.

Досліджено умови вилучення РС з водних розчинів гербіциду "Тітус". В якості екстрагентів використовували Гексан, Дихлоретан, Хлороформ, Тетрахлоркарбон, Етилацетат та Бутилацетат. Встановлено, що вилучення РС в органічну фазу максимальне при використанні в якості екстрагента Хлороформу.

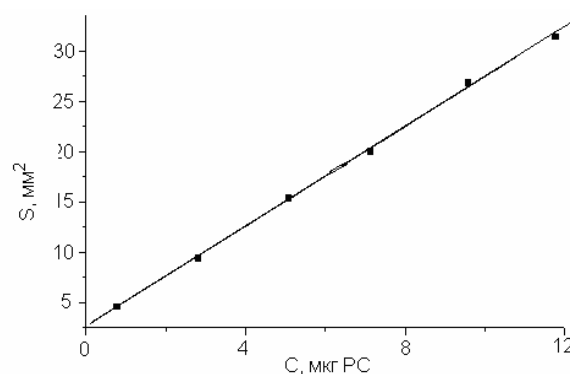


Рис.1. Залежність площі плями від концентрації Римсульфурону. Проявник 0,5 % розчин Бромфенолового синього + 2 % Лимонна кислота. Рухома фаза: Хлороформ – етилацетат - формиатна кислота = 5 : 5 : 1.

Одним з найважливіших факторів, що визначають рівновагу переведення РС в органічну фазу є концентрація гідроген-іонів. Найбільш повне вилучення РС спостерігається в середовищах, близьких до нейтрального в межах рН 6-8 (рис.2).

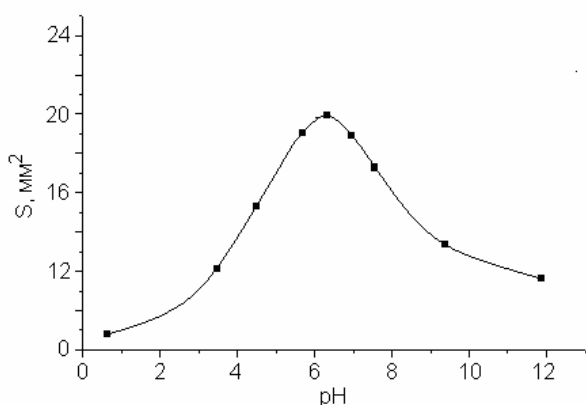


Рис.2. Залежність повноти вилучення Римфосульфурону від рН середовища. Проявник 0,5 % розчин Бромфенолового синього + 2 % Лимонна кислота. Рухома фаза: Хлороформ – Етилацетат - Форміатна кислота = 5 : 5 : 1 (об). Екстрагент: Хлороформ. Вивчено повноту вилучення РС від часу екстракції. Встановлено, що максимальна повнота вилучення РС спостерігається при струшуванні водної та органічної фази на протязі 7 хвилин. Найбільш повна екстракція спостерігається при здійсненні трикратної екстракції Хлороформом порціями по 100 мл. (рис.3). На основі одержаних даних розроблена методика визначення РС у водах методом тонкошарової хроматографії.

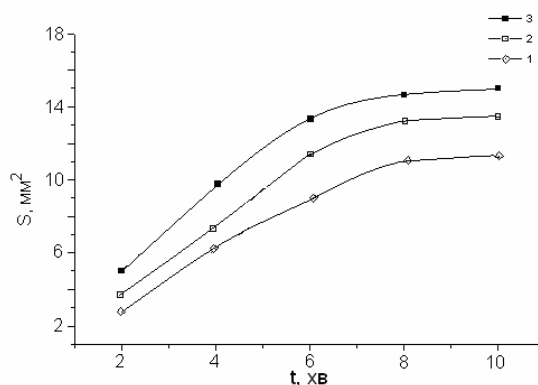


Рис.3. Залежність повноти вилучення Римсульфурону від часу екстракції: 1 - однократна екстракція, 2 – двохкратна екстракція, 3 – трьохкратна екстракція. Проявник 0,5 % розчин Бромфенолового синього +2% Лимонна кислота. Рухома фаза: Хлороформ-Етилацетат-Форміатна кислота = 5 : 5 : 1 (об). Екстрагент: Хлороформ; рН 7.

Висновки

Досліджено умови визначення Римфосульфурону методом тонкошарової хроматографії.

Як елюенти вивчено 17 рухомих фаз, які є дво- та трикомпонентними сумішами органічних розчинників. Підібрано проявник для РС та встановлено межі визначення методом ТШХ. Розроблено нову методику визначення РС у водах методом ТШХ.

Методика визначення Римсульфурону в стічних водах методом тонкошарової хроматографії.

В ділильну воронку місткістю 2 л поміщують 1000 мл проби води, додають 100 мл Хлороформу. Суміш струшують на протязі 7 хв. Після розділення нижній шар відокремлюють, а водну фазу струшують ще два рази по 100 мл. Об'єднаний екстракт висушують безводним Динатрій сульфатом (VI). Після висушування екстракт фільтрують через фільтр "синя стрічка" і 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 12 мкг РС у вигляді розчину в Ацетоні і проводять хроматографування в рухомій фазі: Хлороформ – Етилацетат - Форміатна кислота = 5 : 5 : 1 (об). Після віддалення лінії фронту елюента від лінії старту на 10 см, пластинку виймають, висушують у витяжній шафі при кімнатній температурі та ідентифікують плями РС.

Література

1. Сельское хозяйство. БЭС. – М.: Большая российская энциклопедия. – 1998. – 656 с.
2. Лісовий М.П., Трибель С.О. Інтегрований захист основа сучасних технологій // Захист рослин. – 1998, № 5. – С. 4 – 5.
3. Секун М. Комплексне застосування пестицидів. //Пропозиція. – 2001, № 8 – 9. – С. 66 – 68.
4. Roinedsted K.S., Lois J.B., Rosen J. D. Determination of pesticides in indoor air and dust // Journal of AOAC international. 1993. N 5 P. 1121 – 1126
5. Шкаруба М.Г. Гігієна застосування пестицидів //Захист рослин. 1998, № 9. – С. 22 – 23.
6. 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.

7. Пономаренко С.П. За менших доз пестицидів. //Захист рослин. – 2001, № 11. – С. 5 – 6.

8.Перелік пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Офіційне видання. К.: Юніверст Медіа - 2008 - 448 с.

9. Доповнення до переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Офіційне видання. – К.: Юніверст Медіа. - 2009. – 304 с.

10. Гринько А.П., Зварич Г.В. Методичні вказівки з визначення Римсульфурону в кукурудзяній олії методом Високоєфективної рідинної хроматографії / Методичні вказівка з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. Збірник № 50. – К.: Юніверст Медіа. – 2007. - С. 179 – 192.

11. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. Пер с англ. В 2-х Т.- Т. 1. – М.: Мир. – 1999 .- 348 с.

12. Кирхнер Ю. Тонкослойная хроматография. Пер. с англ. В 2-х т. – Т. 1. М.: Мир. – 616 с.

13. Березкин В.Г. К вопросу об определении современной хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2003. – Т. 69. № 5. – С. 25 – 28.

14. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Современное состояние хроматографического приборостроения. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2003. – Т. 69. № 3. – С. 19 – 31

15. Ambrus A., Hargitai E., Karoly G., Fulop A., Langtos J. General method for determination of pesticide-residues in samples of plant-origin, soil, and water. 2. Thin-layer chromatographic determination. // Journal of the association of official analytical chemists. - 1981. – V. 64. – P. 743 – 748.

16. Ratore Hs., Begum. T. Thin-layer chromatographic methods for use in pesticide-residue analysis. // Journal of Chromatography. – 1993. – V. 643. – P. 271 – 290.

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

Maga I.M., Markovich M.I., Sharga B.M.

The conditions for Rimsulfurone determination by thin layer chromatography were studied. The maximum extraction of Rimsulfurone was observed in chloroform at pH 6-8. The chloroform/ethyl acetate ester/formic acid and chloroform/ethyl acetate ester/acetate acid mixtures (5/5/1, v/v/v) were best for the development of the thin layer chromatography plates. The method for Rimsulfurone determination into sewage waters was developed in this study.