

ГИРЕНКО Д.Б., ОМЕЛЬЧУК С.Т., БАРДОВ В.Г.,
ГИРЕНКО Т.В., ВАВРИНЕВИЧ О.П.

ВИЗНАЧЕННЯ ФУНГІЦИДУ ПІРИМЕТАНІЛУ В ПОВІТРІ ТА ВОДІ ХРОМАТОГРАФІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Розроблені селективні та чутливі методики визначення фунгіциду піриметанілу в повітрі та воді методами газорідинної і тонкошарової хроматографії. В умовах газорідинної хроматографії з використанням термоіонного детектора досягнуте розділення на колонці, яка заповнена 5% SE-30, на хроматоні N-AW-DMCS, при температурі 180 °С. В умовах тонкошарової хроматографії були використані пластинки "Мерк", "Сорбфіл", "Силуфол" та різні рухомі фази. Розроблені методи підготовки проб повітря та води.

Ключові слова: піриметаніл, газорідинна хроматографія, тонкошарова хроматографія

Разработаны селективные и чувствительные методики определения пириметанила в воздухе и воде методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии. В условиях газожидкостной хроматографии при использовании термоионного детектора достигнуто разделение на колонке, заполненной 5% SE-30, на хроматоне N-AW-DMCS, при температуре 180 °С. В условиях тонкослойной хроматографии были использованы пластинки "Мерк", "Сорбфил", "Силуфол" и разные подвижные фазы. Разработаны методы подготовки проб воздуха и воды.

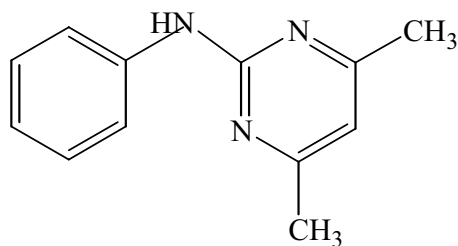
Ключевые слова: пириметанил, газожидкостная хроматография, и тонкослойная хроматография

Selective and sensitive methods of determination pyrimethanil in air and water by GLC and TLC were worked out. In GLC conditions using thermoionic detector the determination carry out on column Chromaton N-AW-DMCS with 5 % SE-30 at temperature 180 °С. Were studied detection pyrimethanil on "Merck", "Sorbfil" and "Silufol" plates and established optimal parameters of separation. Methods of preparation the samples of air and water were determined.

Keywords: pyrimethanil, gas-liquid chromatography, thin-layer chromatography

Асортимент препаратів, які застосовують для захисту сільськогосподарських культур, постійно розширюється за рахунок впровадження, в першу чергу, інсектицидів та фунгіцидів, що відносяться до різних класів хімічних сполук (заміщені триазоли, похідні етиленсечовини, гетероциклічні сполуки та ін.).

На сьогоднішній день в Україні проходить передреєстраційні випробування фунгіцид Скала 400 SC. Діюча речовина цього фунгіциду – піриметаніл, N-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)анілін, відноситься до нової хімічної групи – анілінопіримідинів [1]. Структурна формула цього препарату приведена на рис.1.



$C_{12}H_{13}N_3$
М.м. 199,28

Рис. 1. Структурна формула піриметанілу

Препарат застосовується на вегетуючих культурах, і необхідно здійснювати контроль вмісту піриметанілу в об'єктах навколишнього середовища. З цією метою проведено визначення оптимальних параметрів хроматографічного розділення піриметанілу, та розробку способів підготовки проб (повітря, води) для подальшого аналізу.

Матеріали та методи

Піриметаніл – кристалічний порошок білого кольору з температурою плавлення 96,3 °С. Тиск насиченої пари (20 °С) $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па. Розчинність у воді (20 °С): рН 4,2 – 0,16 г/л, рН 6,1 – 0,12 г/л, рН 9,9 – 0,099 г/л. Розчинність в органічних розчинниках (г/л, 20 °С): в ацетоні – 388,8, n-гексані – 23,7, дихлорметані – 1000,2, етилацетаті – 616, толуолі – 412, метанолі – 175. Коефіцієнт розподілу n-октанол/вода – $\log K_{ow} = 2,84$ (25 °С).

Стандартні розчини піриметанілу (98,4 %) з концентраціями 0,5-5,0 мкг/мл готували шляхом розчинення речовини в ацетоні. Умови хроматографування: хроматограф "Кристаллюкс 400 М" з термоіонним детектором. Використана набивна колонка (1 м × 2 мм), заповнена 5% SE-30, на хроматоні N-AW-DMCS (0,16-0,20 мм).

Хроматографування піриметанілу в тонкому шарі сорбенту проведено на пластинках:

1) "Мерк" (Німеччина) – товщина шару 250 мкм, розмір частинок 10-12 мкм, питома поверхня 550 м²/г;

2) "Сорбфіл" (Краснодар) – тип сорбенту – силікагель СТХ-1А, товщина шару 130 мкм, розмір частинок 5-20 мкм, питома поверхня 350 м²/г;

3) "Силуфол" (Чехія) – тип сорбенту – широкополосний силікагель по Пітрі, товщина шару 100 мкм, розмір частинок 5-10 мкм, питома поверхня – 500 м²/г.

На готові пластинки наносили 0,1 мл стандартних розчинів піриметанілу з концентраціями 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 мкг діючої речовини/мл.

Результати та обговорення

Визначення піриметанілу методом газорідинної хроматографії (ГРХ) проведено з використанням термоіонного детектора. Встановлено, що при зміні температурного інтервалу колонки в межах від 150 °С до 200 °С, отримані хроматограми суттєво відрізняються. При температурі колонки 150 °С піриметаніл виходить з колонки у вигляді розмитого піка, а при 200 °С – не відділяється від піку розчинника. Оптимальна температура колонки – 180 °С; саме при такому температурному режимі спостерігається симетричний пік. Проведені дослідження дозволили визначити оптимальні умови хроматографування піриметанілу (таблиця 1).

Умови хроматографічного визначення піриметанілу

Характеристика методу визначення	піриметаніл
Тип детектора	термоіонний
Розміри хроматографічної колонки	1000×2 мм
Нерухома фаза	5 % SE-30
Твердий носій (розмір частинок)	Хроматон N-AW-DMCS (0,16—0,20 мм)
Газ-носіє	Азот (в режимі постійного тиску)
Температура термостата колонки	180 5 С
Температура підігріву детектора	280 10 С
Температура випарника	250 10 С
Об'ємна витрата водню	12 1 мл/хв
Об'ємна витрата повітря	160 20 мл/хв
Об'ємна витрата газу-носія (азоту)	30 2 мл/хв
Об'єм введеної проби	2 мкл
Час утримання	1,4-1,45 хвилини
Програмне забезпечення	Метахром

У відповідності з вимогами міжнародного стандарту [2] проведена статистична обробка лінійної градувальної функції. За програмою [3], яка складена з урахуванням вимог ІСО, розраховані робочі характеристики, побудовані градувальні графіки (рис. 2). На рис. 2 наведена лінійна регресія $a+bx$ градувального графіку піриметанілу, яка має наступні параметри: $a = 12,3$; $b = 143,6$; стандартне відхилення методу = 0,0877455; залишкова дисперсія = 12,6; варіаційний коефіцієнт = 3,25%.

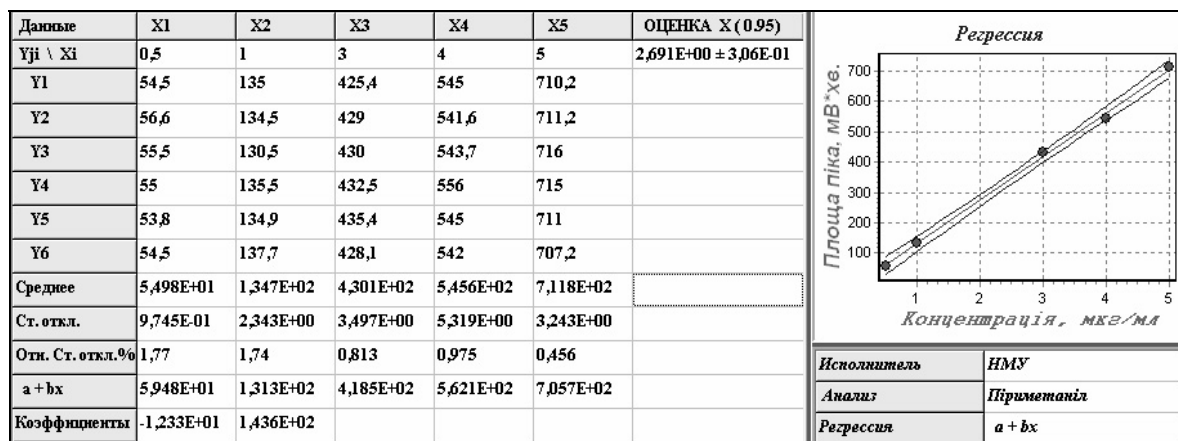


Рис. 2. Градувальний графік піриметанілу

Для визначення піриметанілу при проведенні скринінгових досліджень розроблений метод тонкошарової хроматографії, який відрізняється від описаного вище методу газової хроматографії простотою техніки виконання, доступністю обладнання та меншими затратами [4,5].

Для підбору оптимальних умов тонкошарової хроматографії піриметанілу було проведено серію лабораторних експериментів, в яких вивчалась ефективність роз-

ділення досліджуваної та коекстрактивних речовин при застосуванні різних рухомих фаз (табл. 2), оскільки цей процес в значній мірі залежить від розчинника. У всіх випадках для виявлення піриметанілу використовували реагент на основі бромфенолового синього.

Таблиця 2

Рухомість піриметанілу (Rf) в різних умовах хроматографування

Тип пластинки	Значення Rf в рухомій фазі			Опис отриманого результату
	гексан	ацетон	хлороформ	
«Силуфол»	на старті	на фронті	0,25	чіткі плями голубого кольору
«Мерк»	на старті	0,75	0,11	не чіткі плями голубого кольору
«Сорбфіл»	на старті	на фронті	0,6	чіткі плями голубого кольору

Встановлено (табл. 2), що для детектування піриметанілу найбільш доцільно використовувати пластинку "Сорбфіл" з хлороформом як рухомою фазою. Найменша концентрація піриметанілу, що визначається за допомогою методу ТШХ складає 1 мкг.

При розробці методик визначення піриметанілу вивчені способи вилучення речовини із повітря і води.

В натурних умовах, при проведенні обробок, речовина знаходиться в повітрі у вигляді аерозолі. В зв'язку з цим досліджувалось концентрування піриметанілу на тверді поглиначі (фільтри "синя стрічка", силікагель, полісорб) при різних швидкостях відбору (1-5 л/хв.). Встановлено, що при швидкості відбору повітря – 1 л/хв. через комбіновану систему, що містила фільтр "синя стрічка", послідовно з'єднаний

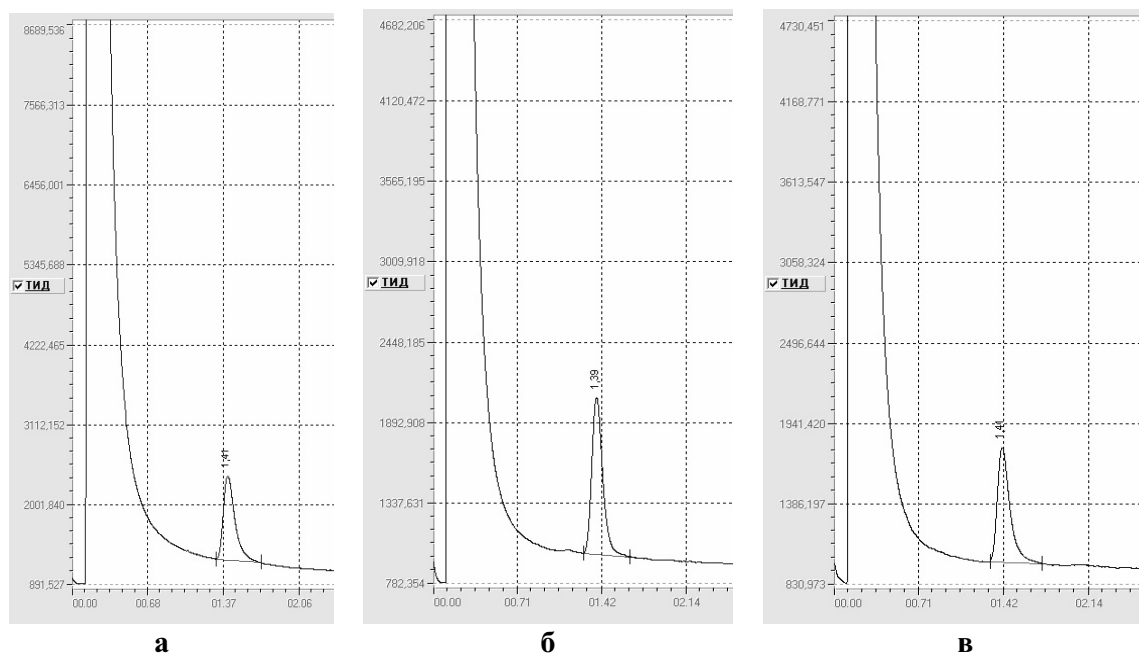


Рис. 3. Хроматограми розчинів:
 а – хроматограма стандартного розчину піриметанілу 1 мкг/мл,
 б – хроматограма екстракту проби повітря (50 л),
 в – хроматограма екстракту проби води (0,5 л).

з трубкою, заповненою силікагелем КСК, не спостерігається десорбції піриметанілу з поверхні фільтра на силікагель і вся кількість речовини адсорбується на поверхню фільтра. Тому рекомендовано проводити відбір піриметанілу із повітря на фільтри "синя стрічка" при швидкості 1 л/хв.

Для десорбції піриметанілу із фільтра найкращі результати були отримані при використанні ацетону, як екстрагента.

На рис. 3 приведена хроматограма стандартного розчину піриметанілу та хроматограма проби повітря (відібраний об'єм 50 л).

При розробці методики визначення піриметанілу у воді вивчено вплив рН на ступінь вилучення речовини із водного розчину. Для екстракції водних розчинів при рН = 5, рН = 7, рН = 9 використаний дихлорметан. Порівняння отриманих результатів показало, що найбільш повне вилучення піриметанілу відбувається при рН 6,5-7 (68,4 %). Хроматограма проби води, яка містить піриметаніл (об'єм проби – 0,5 л), приведена на рис. 3 в.

Рекомендовані умови хроматографування та способи підготовки проб були покладені в основу методики визначення піриметанілу у воді та повітрі. Розроблені аналітичні методи дозволяють контролювати затверджені в Україні гігієнічні нормативи.

Висновки

1. Розроблені умови кількісного газохроматографічного визначення піриметанілу з використанням термоіонного детектора в об'єктах навколишнього середовища.

2. Для скринінгових досліджень запропонований метод тонкошарової хроматографії на пластинках "Сорбфіл".

3. Розроблені методики визначення піриметанілу у повітрі та воді, які дозволяють контролювати гігієнічні нормативи .

ЛІТЕРАТУРА:

1. *Newmann G.I., Whinter E.H., Pittis J.E.* Pyrimethanil. A new fungicide. Brighton Crop Protection Conference. – Pests and Diseases. – 1992. – p. 395-405.
2. Міжнародний стандарт ISO 0 8466-1:1990 (E). Качество воды – Калибровка и оценка аналитических методов определения рабочих характеристик. Часть 1: Статистическая обработка линейной калибровочной функции. – 10 с.
3. *Макарчук В.Н., Макарчук Т.Л., Макарчук Я.В.* Компьютерная программа "Статистическая обработка линейной калибровочной функции". // Место хранения – Институт мелицитарного труда АМН Украины, Институт экогигиены и токсикологии им. Л.И.Медведя. – Киев. – 1998.
4. *Гиренко Т.В., Коршун О.М., Гиренко Д.Б.* Эффективность пластинок марки "Сорбфил" для анализа микроколичеств пестицидов. // Журнал хроматографічного товариства. – 2002. – №4. – С. 31-38.
5. *Шандренко С.Г., Головин А.С., Дмитренко М.П., Юрченко А.І, Бабичева О.Ф.* Комп'ютерна реєстрація та аналіз результатів тонкошарової хроматографії. // Журнал Хроматографічного товариства. – 2002. – №4. – С. 22-30.

*Інститут гігієни та екології Національного медичного університету
імені О.О.Богомольця*

Надійшло до редакції 30.05.2009