

УДК 543.245 : 661.78

АЛЕКСАНДРОВА Л.Г., ЛАМПЕКА О.Г.

**ВИЗНАЧЕННЯ БІС (N- ОКСИД- 2- МЕТИЛПІРИДИН) ЦИНК ХЛОРИДУ
ТА АКВА (N- ОКСИД- 2- МЕТИЛПІРИДИН) МАРГАНЕЦЬ /П/ ХЛОРИДУ
У ПРЕПАРАТІ “ГАРТ”**

У статті подано методичні підходи до кількісного визначення аква(N-оксид-2-метилпіридин)марганець/П/-хлориду (триман) і біс(N-оксид-2-метилпіридин) цинк хлориду (тетран) - діючих речовин препарату “Гарт”, яке здійснюється за допомогою методу комплексонометричного титрування.

Ключові слова: препарат “Гарт”, триман, тетран, кількісне визначення, комплексонометричне титрування

В статье представлены методические подходы к количественному определению аква (N-оксид-2-метилпиридин) марганец /П/. хлорида (триман) и бис(N-оксид-2-метилпиридин) цинк. хлорида (тетран) - действующих веществ препарата „Гарт”, которое осуществляется с помощью метода комплексонометрического титрования.

Ключевые слова: препарат “Гарт”, триман, тетран, количественное определение, комплексонометрическое титрование

Methodical approaches have been presented in the article to the quantitative detection of aqua (N-oxide-2-methylpyridine) manganese /P/-chloride (triman) and bis (N-oxide-2-methylpyridine) zinc-chloride (tetran) – acting agents of the preparation “GART”, performed by the method of complexometric titration.

Key words: preparation “Gart”, triman, tetran, quantitative detection, complexometric titration

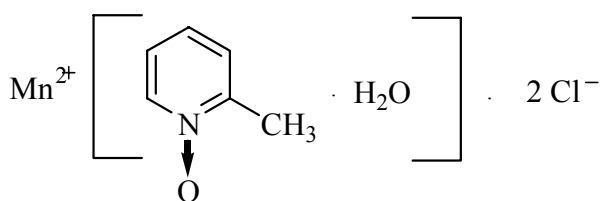
Основна частина

Підвищення врожайності сільськогосподарських культур відбувається при використанні регуляторів росту рослин, діючими речовинами яких є різні хімічні речовини, а також природні фізіологічно активні речовини, мікро- та макроелементи [1,2].

До регуляторів росту рослин належить і препарат “Гарт”, який є сумішшю діючих речовин препарату “Триман” - аква(N-оксид-2-метилпіридин) марганець/П/ хлорид та препарату “Тетран” - біс(N-оксид-2-метилпіридин)цинк хлорид у співвідношенні (1+1). Препарат “Гарт” виготовляють у твердій або рідкій формах.

Для контролю за вмістом діючих речовин у препараті “Гарт” на його виробництві і перед застосуванням у сільському господарстві необхідно було розробити методику окремого кількісного визначення аква(N-оксид-2-метилпіридин) марганець/П/-хлориду та біс(N-оксид-2-метилпіридин) цинк хлориду при їхній сумісній присутності у препараті.

Структурна формула триману

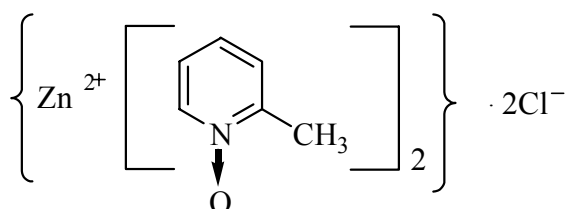


Молекулярна маса 252,8

$\text{C}_6 \text{H}_6 \text{NOMnCl}_2$

Триман являє собою кристалічний порошок світло-рожевого або сірого кольору зі слабким специфічним запахом. При температурі вище ніж 150°C розкладається. Не леткий. Розчинність (г/л): у воді - 550 (20°C), у метанолі- 5, в етанолі- 0,1 , важко розчинний в ацетоні, пропанолі, не розчиняється в ефірі, бензолі, хлороформі. Стійкий у кислих і нейтральних розчинах з рН 1 - 7 і розкладається при рН 7,5 - 10, утворюючи гідроксид марганцю і N-оксид-2-метилпіридин.

Структурна формула тетрану



Молекулярна маса 354,53.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{ZnCl}_2$

Тетран є кристалічним порошком білого кольору зі слабким специфічним запахом. Температура плавлення $140-150^\circ\text{C}$. Не леткий. Розчинність (г/дм³): у воді - 250 (20°C), у метанолі - 1, погано розчинний в ацетоні, нерозчинний в ефірі, бензолі, хлороформі. Стійкий у кислих і нейтральних розчинах з рН 1 - 7 і розкладається при рН 7,5 - 10, утворюючи гідроксид цинку і N-оксид-2-метилпіридин.

Із наведених фізико-хімічних властивостей триману і тетрану видно, що у лужному середовищі утворюється однаковий продукт реакції N-оксид-2-метилпіридин .

Відомі методи кількісного визначення триману і тетрану базуються на використанні тонкошарової, газорідинної , високоефективної рідинної хроматографії для ідентифікації N-оксид-2-метилпіридину [3, 4]. Але ці методи для аналізу окремого вмісту триману і тетрану у препараті “Гарт” не є вибірковими, тому що ґрунтуються на сумарному визначенні N-оксид-2-метилпіридину. Фотометричний метод визначення марганцю [5] у препараті “Гарт” не дає позитивних результатів. В ГОСТ 10398-76 /СТ РЕВ 1437-78 описаний комплексонометричний метод визначення окремо марганцю і окремо цинку [6], який ґрунтується на утворенні малодисоційованих комплексів катіонів з етилендіамін- N, N, N', N'-тетраоцтовою кислотою (ди-Na-ЕДТА). Катіони марганцю і цинку реагують з ди-Na-ЕДТА у молярному співвідношенні 1:1. У присутності індикатору метилтимолового синього і подальшому титруванні розчином ди-Na-ЕДТА синій колір розчину, який містить катіон марганцю, переходить у сірий. Розчин, який містить катіон цинку, за присутності індикатору сульфарсазену і титруванні розчином ди-Na-ЕДТА із оранжево-рожевого кольору переходить у лимонно-жовтий.

Експериментальна частина

В дослідженнях були використані: аналітичні стандарти аква(N-оксид-2-метилпіридин)- Mn /П/ хлориду ,99,5% та біс(N-оксид-2-метилпіридин) Zn хлориду,

99,3%; виробництва НВЦ „ЕКОТЕКНОЛОДЖІ”, ди-На-ЕДТА (Трилон Б), буферні розчини (рН 9,5-10), індикатори метилтимоловий синій і сульфарсазен, а також універсальний іономір.

Моделльні досліди, в яких використовувалась суміші аква(N-оксид-2-метилпіридин)-Mn /П/ хлориду та біс(N-оксид-2-метилпіридин) Zn хлориду з відомою концентрацією (50 мкг і 100 мкг кожна складова), за схемою дослідження марганцю або цинку [6] показали, що у присутності як метилтимолового синього, так і сульфарсазену досліджувані суміші мають однаковий колір розчину, що унеможливорює окреме визначення кожного з компонентів суміші.

Пошуки умов окремого кількісного визначення триману і тетрану, які перебувають у суміші в препараті “Гарт”, привели до схеми аналізу, згідно якої спочатку в одній пробі препарату проводиться титрування суміші комплексів Mn^{2+} і Zn^{2+} у присутності сульфарсазену, визначення сумарного об’єму титранту. В другій паралельній пробі препарату проводиться визначення Zn^{2+} . Для цього із розчину суміші вилучають Mn^{2+} у вигляді гідроксиду марганцю. Після цього титрують розчин, що залишився, і визначають об’єм титранту, який витрачено на титрування Zn^{2+} . Із загального об’єму титранту у першій пробі віднімають об’єм титранту, який витрачено на титрування Zn^{2+} , і отримують об’єм титранту, який відповідає титруванню Mn^{2+} . Потім розраховують вміст триману і тетрану в пробі, яку аналізували. Така схема аналізу була покладена в основу методики визначення діючих речовин у препараті “Гарт”.

Приготування розчинів.

Стандартний розчин іонів цинку, Zn^{2+} (у дистильованій воді) з масовою концентрацією 1 мг/см³ готують із аналітичного зразка іонів цинку, який має масову концентрацію 10 мг/см³ (ДСЗУ 022.64-96, виробник СКТБ і ОПФХІ НАН України, м. Одеса) і 0,1 мг/см³.

Стандартний розчин іонів марганцю, Mn^{2+} з масовою концентрацією 1 мг/см³ готують із аналітичного зразка іонів марганцю, який має масову концентрацію 10 мг/см³ (ДСЗУ 022.46-96, виробник СКТБ і ОПФХІ НАН України, м. Одеса) і 0,1 мг/см³.

Аміак водний, розчин з масовою часткою 25%, який не містить вуглекислоти, готують за ГОСТ 4517-87. Відповідним розведенням готують розчини з масовою часткою 10 %, а також у співвідношенні 1:5, 1:1.

Розчин гідроксиламіну гідрохлориду з масовою часткою 10% готують за ГОСТ 4517-87.

Буферний розчин з рН (9,5-10) готують, використовуючи 70 г амонію хлориду, який розчиняють у 250-300 мл дистильованої води, додають 250 мл розчину аміаку з масовою часткою 25% і доводять загальний об’єм розчину водою до 1 л.

Розчин солі цинку з масовою концентрацією 0,05 моль/дм³ для встановлення коефіцієнта щодо поправки концентрації розчину ди-На-ЕДТА готують із стандартного зразка розчину іонів цинку.

Розчин ди-На-ЕДТА з масовою концентрацією 0,05 моль/л (0,1 N) готують, з динатрієвої солі етилендіамін-N,N,N,N-тетраоцтової кислоти (ди-На-ЕДТА), 2-водної, за ГОСТ 10652-73. Наважку 18,62 г ди-На-ЕДТА поміщають у мірну колбу місткістю 1 дм³, розчиняють у воді, доводять об’єм розчину водою до позначки і ретельно перемішують. Розчин з концентрацією 0,01 моль/л готують точним розведенням розчину з концентрацією 0,05 моль/л. Зберігають у поліетиленових або скляних ємностях з парафінованими внутрішніми стінками.

Розчин кислоти сірчаної з масовою часткою 16 % готують за ГОСТ 4517-87 із концентрованої сірчаної кислоти. Визначивши густину кислоти, її розбавляють до отримання розчину з густиною $d = 1,11$ і масовою концентрацією 1,820 моль/дм³, що відповідає масовій частці 16%.

Розчин кадмію сірчаноокислого з масовою концентрацією 0,05 моль/дм³ готують, використовуючи 38,28 г CdSO₄·8H₂O, який розчиняють у воді (мірна колба 1 л), та додають 0,1 мл розчину сірчаної кислоти з масовою часткою 16%, Об'єм розчину доводять до позначки 1 л і перемішують.

Розчин тетраборнокислого натрію готують з масовою концентрацією 0,05 моль/дм³.

Індикаторні суміші готують таким чином: 0,250 г індикатора розтирають у ступці з 25 г натрію хлориду або калію хлориду, або калію нітрату, зважених у грамах з точністю до третього десяткового знаку. Розчини індикаторів готують за ГОСТ 4919.1-77.

Розчин сульфарсазену, з масовою часткою 0,05% готують шляхом розчинення розрахованої наважки у розчині 10-водного тетраборнокислого натрію з концентрацією 0,05 моль/л. Придатний до 30діб.

Випробування розчину Трилону Б на придатність до титрування проводять з використанням кадмію сірчаноокислого [6] і вважають розчин придатним до комплексонометричного титрування, якщо для переходу забарвлення із одного кольору у другий витрачається не більше 2-х крапель розчину Трилону Б.

Коефіцієнт поправки для розчину ди-Na-ЕДТА з концентрацією 0,05 моль/л визначають таким чином: 25 см³ розчину сірчаноокислого цинку з масовою концентрацією точно 0,05 моль/л поміщають у конічну колбу, додають 70 см³ води, 5 см³ буферного розчину № 1 і 0,4 см³ розчину сульфарсазену. Перемішують і титрують розчином ди-Na-ЕДТА з концентрацією 0,05 моль/л (0,1N) до переходу рожевого забарвлення у лимонно-жовтий.

Коефіцієнт поправки для 0,1N розчину Трилону Б розраховують за формулою:

$$K = 25/V,$$

де: V-об'єм 0,1N розчину Трилону Б, який витрачено на титрування, см³.

Перед використанням готують 2 контрольні проби суміші триману з тетраном у співвідношенні компонентів суміші (50+50) %, використовуючи наважки (0,1000±0,0001) г.

Для проведення аналізу на вміст тетрану і триману у препараті Гарт відбирають 2 паралельні проби від досліджуваного зразка препарату.

А. Підготовка проб для визначення сумарного вмісту Zn²⁺ і Mn²⁺

1. Препарат "Гарт" у твердій формі.

Наважку із першої проби препарату (0,2000±0,0001) г вміщують у конічну колбу місткістю 100 см³, додають 10 см³ дистильованої води і розчиняють. Потім додають 5 см³ розчину гідроксиламіну гідрохлориду для попередження утворення осаду, гідроксиду марганцю, 5 см³ буферного розчину і після легкого струшування додають 0,4 см³ розчину сульфарсазену. Досліджуваний розчин набуває рожево-оранжевого забарвлення.

2. Препарат Гарт у рідкій формі

Відбирають 10 см³ першої проби препарату і вносять у мірну колбу місткістю 100 см³, додають дистильовану воду до позначки, обережно перемішують (розчин №1). Із розчину №1 відбирають 1 см³, вміщують у конічну колбу місткістю 100 см³, куди доливають 9 см³ дистильованої води і отримують розчин №2, який потім аналізують. До розчину №2 додають 5 см³ розчину гідроксиламіну гідрохлориду, 5 см³ буферного розчину і після перемішування додають 0,4 см³ розчину сульфарсазену. Досліджуваний розчин набуває рожево-оранжевого забарвлення.

3. Титрування розчину з сумішшю іонів Zn²⁺ і Mn²⁺

Розчин (перша проба), отриманий за п.1, титрують 0,1 N розчином Трилону Б. Розчин, отриманий за п.2, титрують 0,01N розчином Трилону Б. Для цього в бюретку місткістю 25 (або 50 см³) наливають відповідний розчин Трилону Б. титрують, старанно перемішуючи суміш. На кінцевому етапі повільно по краплях додають титрант у пробу до

переходу рожево-оранжевого забарвлення в явне лимонно-жовте забарвлення, яке утворюється внаслідок комплексоутворюючого зв'язування іонів Zn^{2+} і Mn^{2+} з Трилоном Б. Записують витрачений об'єм титранту, V cm^3 .

При вмісті тетрау і триману у першій пробі твердого препарату "Гарт" у співвідношенні (50+50 %) на титрування витрачається близько 13,55 cm^3 титранту.

Б. Підготовка проб для визначення вмісту Zn^{2+}

1. Препарат Гарт у твердій формі.

Наважку від другої паралельної проби препарату (0,2000±0,0001) г вміщують у конічну колбу місткістю 100 cm^3 , наливають 10 cm^3 дистильованої води, розчиняючи пробу, потім додають 5 cm^3 буферного розчину і не закривають колбу пробкою. При цьому повільно починає утворюватись завись бурого кольору. Через 3 години розчин з добре сформованим осадом гідроксиду марганцю $Mn(OH)_4$ фільтрують через фільтр «синя стрічка» у другу конічну колбу місткістю 100 cm^3 , декілька разів обполіскуючи внутрішні стінки першої колби і фільтр такою кількістю дистильованої води, щоб загальний об'єм фільтрату складав 25-30 cm^3 .

До отриманого фільтрату додають 2 cm^3 буферного розчину, перемішують і додають 0,4 cm^3 розчину сульфарсазени. Досліджуваний розчин забарвлюється в рожево-оранжевий колір.

2. Препарат Гарт у рідкій формі.

Відбирають 1 cm^3 розчину №2, підготовленого від другої паралельної проби, і вміщують у конічну колбу місткістю 100 cm^3 , додають 9 cm^3 дистильованої води, розбавляючи пробу, і 5 cm^3 буферного розчину. Колбу пробкою не закривають. При цьому повільно починає утворюватись завись бурого кольору. Через 3 години розчин з добре сформованим осадом гідроксиду марганцю $Mn(OH)_4$ фільтрують через фільтр «синя стрічка» у другу конічну колбу місткістю 100 cm^3 , декілька разів обполіскуючи внутрішні стінки першої колби і фільтр такою кількістю дистильованої води, щоб загальний об'єм фільтрату сягнув 25-30 cm^3 . Додають 2 cm^3 буферного розчину, перемішують і додають 0,4 cm^3 розчину сульфарсазени. Досліджуваний розчин другої паралельної проби забарвлюється в рожево-оранжевий колір.

3. Титрування розчину з іонами Zn^{2+} .

Досліджуваний розчин, отриманий за п.1, титрують 0,1 N розчином Трилону Б. Розчин, отриманий за п.2, титрують 0,01N розчином Трилону Б. Для цього в бюретку місткістю 25 або 50 cm^3 наливають відповідний розчин Трилону Б. На кінцевому етапі титрування повільно, по краплях додають титрант у досліджуваний розчин до переходу рожево-оранжевого забарвлення в явне лимонно-жовте забарвлення, яке утворюється внаслідок комплексоутворюючого зв'язування іонів Zn^{2+} з Трилоном Б. Записують витрачений об'єм титранту V_1 cm^3 .

При вмісті компонентів тетрау і триману у пробі твердої форми препарату "Гарт" (50+50%) і в рідкій формі у співвідношенні (1+1) на титрування розчину з іонами цинку витрачається близько 5,6 та 5,8 cm^3 Трилону Б відповідно.

4. Визначення об'єму титранту, яке пішло на титрування іонів Mn^{2+}

За різницею кількості титранту, яке пішло на титрування суміші Zn^{2+} і Mn^{2+} (V cm^3) і окремо Zn^{2+} (V_1 cm^3) визначають, скільки пішло титранту на титрування Mn^{2+} :
 $V_2 = V - V_1$ (1)

В. Розрахунок вмісту тетраану і триману у препараті Гарт

1. Розрахунок вмісту тетраану

Виходячи з того, що 1 г-екв. Zn^{2+} зв'язується з 1 г-екв. ди- Na -ЕДТА (Трилон Б). масу тетраану ($X_{\text{тетран}}$, г) в досліджуваній другій паралельній пробі розраховують за формулою:

$$X_{\text{тетран}} = \frac{32,69 \cdot 0,1 \cdot 354,53 \cdot V_1}{1000 \cdot 65,38} = 0,0177265 \cdot V_1, \quad (2)$$

де: 32,69 - 1 г-екв. Zn^{2+}

354,53- молекулярна маса тетраану, г

65,38- частка, що належить цинку в молекулі тетраану, г

0,1 /1000 – вміст ди- Na -ЕДТА в 0,1 N розчині Трилону Б, г

При титруванні 0,01 N розчином Трилону Б формула набуває вигляду :

$$X_{\text{тетран}} = \frac{32,69 \cdot 0,01 \cdot 354,53 \cdot V_1^*}{1000 \cdot 65,38} = 0,00177265 \cdot V_1^*, \quad (3)$$

де:

0,01/1000- вміст ди- Na -ЕДТА в 0,01N розчині Трилону Б ,г

V_1 -об'єм 0,1N розчину, або V_1^* –об'єм 0,01N розчину Трилону Б, що витрачено на титрування розчину з іонами Zn^{2+} , cm^3

Вміст тетраану в досліджуваній пробі у % (C_1) буде складати:

$$C_1 = (X_{\text{тетран}} \cdot 100) : P \quad (4)$$

де : P - наважка другої паралельної проби препарату, взятої для дослідження, г

2. Розрахунок вмісту триману

Виходячи з того, що 1 г-екв. Mn^{2+} зв'язується з 1 г-екв. ди- Na -ЕДТА (Трилон Б), масу триману ($X_{\text{триман}}$, г) в досліджуваній пробі розраховують за формулою:

$$X_{\text{триман}} = \frac{27,469 \cdot 0,1 \cdot 252,8 \cdot V_2}{1000 \cdot 54,938} = 0,01264 \cdot V_2 \quad (5)$$

де: 27,469 - 1 г-екв. Mn^{2+}

0,1 /1000 – вміст ди- Na -ЕДТА в 0,1 N розчині Трилону Б, г

252,8 - молекулярна маса триману, г

54,938 – частка, що належить марганцю в молекулі триману, г

V_2 – об'єм 0,1N розчину Трилону Б, що розраховано як різницю між об'ємом, що витрачено на титрування суміші іонів цинку і марганцю, і об'ємом титранту, що витрачено на титрування розчину з іонами Zn^{2+} , cm^3 .

При титруванні 0,01 N розчином Трилону Б, формула набуває вигляду:

$$X_{\text{триман}} = \frac{27,469 \cdot 0,01 \cdot 252,8 \cdot V_2^*}{1000 \cdot 54,938} = 0,001264 \cdot V_2^* \quad (6)$$

де: 0,01 /1000 – вміст ди-На-ЕДТА в 0,01 N розчині Трилону Б, г
 V_2^* –об’єм 0,01N розчину Трилону Б, що розраховано як різницю між об’ємом, що витрачено на титрування суміші іонів цинку і марганцю, і об’ємом титранту, що витрачено на титрування розчину з іонами Zn^{2+} , cm^3 .

Вміст триману у досліджуваній пробі (%) буде складати:

$$C_2 = (X_{\text{триман}} \cdot 100) : P \quad (7)$$

де: P - наважка проби, г.

Розроблені умови кількісного визначення вмісту тетрану, [біс(N-оксид-2-метилпіридин) цинк хлорид] і триману [аква(N-оксид-2-метилпіридин) марганець/II-хлорид] у препараті “Гарт” на основі комплексонометричного титрування є вибірковими при визначенні Zn і Mn.

Розроблена методика забезпечує вимірювання масової частки аква(N-оксид-2-метилпіридин)марганець/II-хлорид [триман] та біс(N-оксид-2-метилпіридин)цинк-хлорид [тетран] з відносною похибкою, що не перевищує ± 20 %, збіжність (d.%) складає 1,5 %, похибка вимірювання (K,%) - 1,3%.

ЛІТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні //Пропозиція. Спеціальний випуск.-2008.-С.244-254.
2. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні.-Київ: Юнівест Медіа, 2010.-С.305-318.
3. Временные методические указания по определению тримана в огурцах и табаке хроматографическими методами /Александрова Л.Г., Демченко В.Ф., Чулкова С.В. // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Сборник №27.-Киев: Укрросхимкомиссия, 2000.- С.199-206.
4. Методичні вказівки з визначення вмісту біс(N-оксид-2-метилпіридин)цинк-хлориду у присутності аква(N-оксид-2-метилпіридин)марганець/II-хлориду у повітрі робочої зони та атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії та тонкошарової хроматографії/ Александрова Л.Г., Макарчук Я.В., Чулкова С.В.// Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. Збірник №55.-Київ : Юнівест Медіа, 2008.- С.5-36.
5. Практическое руководство по колориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / Булатов М.И., Калинин И.П.-Москва -Ленинград: Химия, 1965.-С.88-90, 97-98.
6. ГОСТ 10398-76 „Комплексонометрический метод определения содержания вещества. Реактивы и особо чистые материалы”.

ДУ „Інститут медицини праці АМН України”, м. Київ

Надійшло до редакції 10.01.2011