

УДК 543.544

СТЕЦЕНКО Е.В., ГИРЕНКО Т.В., ОМЕЛЬЧУК С.Т.

АНАЛИЗ ТЕРБУТИЛАЗИНА И ПРОПИЗОХЛОРА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Визначені умови хроматографічного розділення похідних триазинового ряду і толудіну, на прикладі тербутилазину і пропізохлору, використовуючи метод газорідинної хроматографії з капілярною колонкою HP-5 та метод тонкошарової хроматографії. Розроблені умови хроматографування для визначення мікрокількостей сполук у воді.

Ключові слова: газорідинна та тонкошарова хроматографія, гербіциди, триазины, похідні толудіну.

Определены условия хроматографического разделения производных триазинового ряда и толудина, на примере тербутилазина и пропизохлора, используя метод газожидкостной хроматографии с капиллярной колонкой HP-5 и метод тонкослойной хроматографии. Разработаны условия хроматографирования для определения микроколичеств исследуемых соединений в воде.

Ключевые слова: газожидкостная и тонкослойная хроматография, гербициды, производные толудина, триазины.

Condition of chromatographie separation terbuthylazine and propisochlor by GLC with HP-5 column and TLC silicagel plate were studed.

Developed method was used for detection analysed compound herbicides in water.

Key words: gas-liquid chromatography, thin layer chromatography, herbicides, terbuthylazine, propisochlor.

Введение

Среди химических средств защиты растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве, более 50 % составляют гербициды, которые используются на ранних стадиях обработки (предварительное внесение в почву, довсходовое или после всходовое внесение) [1]. В связи с этим особое значение приобретают скрининговые исследования по изучению возможности и уровня поступления пестицидов в водоисточники за счет поверхностного стока или миграционных процессов по вертикальному профилю почвы.

В последние годы наблюдается тенденция расширения ассортимента гербицидов за счет внедрения смесевых препаратов, обладающих различным биологическим действием, в частности, для применения на посевах зерновых рекомендуются препараты Оскар Премиум, СЕ и ALS 13 HO2, (действующие вещества пропизохлор – 450 г/л и тербутилазин – 215 г/л).

Внедрение комплексных препаратов обуславливает необходимость разработки методов контроля их содержания в окружающей среде и, в первую очередь, в воде.

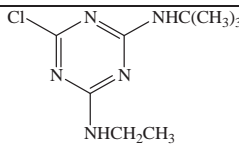
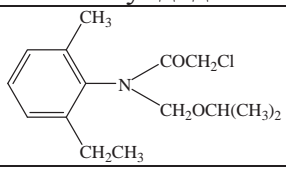
Целью данной работы было определение параметров хроматографирования тербутилазина и пропизохлора – действующих веществ гербицидов Оскар Премиум, СЕ и ALS 13 HO2 и изучение условий концентрирования веществ из проб воды.

Материалы и методы

Сведения о физико-химических свойствах изучаемых веществ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства изучаемых соединений

Характеристика	Тербутилазин	Пропизохлор
Химическая формула	2-трет-бутиламино-4-хлор-6-этиламино-1,3,5,-триазин	2-хлоро-6 ¹ -этил-N-изопропоксиметил-ацето-0-толуидид
Структурная формула		
Молекулярная масса	229,7	283,8
Давление пара, Па	$1,5 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$
Растворимость в воде, мг/л (20 °С)	8,5	184

Стандартные растворы пестицидов (тербутилазин 99,5 %, пропизохлор 98,4 %) с концентрациями 1,0 – 10,0 мкг/мл готовили путем растворения в гексане.

Для исследования использовали газовый хроматограф «Кристаллюкс 4000М».

Определение отдельных компонентов проводили с использованием внешнего стандарта, а их идентификацию – по времени удерживания.

Хроматографирование в тонком слое сорбента проведено на пластинках «Сорбфил»: тип сорбента – силикагель СТХ-1А, толщина слоя 130 мкм, размер частиц 5-20 мкм, удельная поверхность 350 м²/г.

Результаты исследований и их обсуждение

В литературе описаны методы определения микроколичеств производных толуидина и производных триазолового ряда, основанные на использовании различных методов, которые позволяют определять индивидуальные соединения в отдельных матрицах [2-5].

В настоящей работе изучена возможность разделения смеси таких соединений при использовании наиболее доступных для аналитиков приборов, реактивов, материалов.

При экспериментальном скрининге параметров разделения изучаемых соединений выбирали условия, при которых достигалось бы удовлетворительное разделение смеси компонентов и в то же время пики коэкстрактивных веществ в экстрактах производственных проб не мешали определению.

При хроматографировании на капиллярной колонке НР-5 (30 м×0,32 мм) в широком диапазоне температур с использованием электронно-захватного детектора пропизохлор и тербутилазин на хроматограммах обнаружены не были. Разделение, идентификация и количественное определение изучаемых соединений было достигнуто при применении селективного термоионного детектора (предел обнаружения 0,5-1,0 нг).

Оптимальные условия анализа тербутилазина и пропизохлора приведены в таблице 2.

В соответствии с требованиями международного стандарта проведена статистическая обработка линейной калибровочной функции (рис. 1, рис. 2). По программе [6], составленной с учетом требований ИСО, рассчитаны рабочие характеристики, построены градуировочные графики и рассчитаны пределы количественного определения тербутилазина и пропизохлора.

Для извлечения анализируемых веществ из воды были изучены различные экстрагенты (этилацетат, гексан, хлороформ).

Установлено, что наиболее эффективным является использование хлороформа. Правильность определения подтверждена методом «внесено-найденно» при анализе модельных проб воды. При внесении 0,002 мг/дм³ (величина соответствует гигиеническому нормативу) среднее значение определения составляла 97,5 – 98,2 %.

**Условия хроматографического определения
смеси тербутилазина и пропизохлора**

Характеристики метода определения	Тербутилазин и пропизохлор
Тип детектора	Термоионный
Тип хроматографической колонки	Капиллярная, НР-5
Размер хроматографической колонки	30 м×0,32 мм
Толщина внутреннего слоя	0,25 мкм
Газ-носитель	Азот (режим постоянного давления)
Температура термостата колонки	200±2 °С
Температура работы детектора	290±2 °С
Температура испарителя	240±2 °С
Объемный расход газа носителя (азот)	30 см ³ /мин
Объемный расход водорода	7,5 см ³ /мин
Объемный расход воздуха	180 см ³ /мин
Давление	0,8 атм
Объем введенной пробы	2 мкл
Время удерживания тербутилазина	3,34±0,1 мин
Время удерживания пропизохлора	4,42±0,1 мин
Программное обеспечение	NetChrom

Данные	X1	X2	X3	X4	X5	Средние
Предикторы X _i	1	2	4	8	10	5
Отклики Y _i						
Y ₁	294.3	594.2	1150	2235	2980	
Y ₂	288.4	567.8	1155	2238	2977	
Y ₃	279.6	606.5	1147	2214	2966	
Y ₄	278.6	595.2	1160	2292	2974	
Y ₅	276.7	575.4	1151	2220	2979	
Среднее	283.5	587.8	1153	2240	2975	1448
Ст. отклонение	7.518	15.8	5.03	30.86	5.63	12.9682
Отн. Ст. отклонение (%)	2.65	2.69	0.436	1.38	0.189	1.469
a + bx	278.1	570.5	1155	2325	2910	1448
Кoeffициенты регрессии	-14.32	292.4				
Стат. веса						

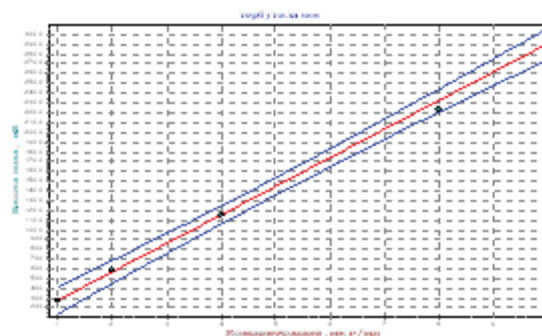


Рис. 1. Градуировочный график тербутилазина

Данные	X1	X2	X3	X4	X5	Средние
Предикторы X _i	1	2	4	8	10	5
Отклики Y _i						
Y ₁	21.8	44.8	99.9	211.1	272.5	
Y ₂	23.3	42.8	98.7	210.8	271.6	
Y ₃	23.8	47.1	97.4	209.5	274.2	
Y ₄	20.7	44.7	95.4	210.2	270.5	
Y ₅	22.2	43.1	99.5	209.2	271.6	
Среднее	22.36	44.5	98.18	210.2	272.1	129.5
Ст. отклонение	1.23	1.713	1.824	0.8142	1.381	1.39248
Отн. Ст. отклонение (%)	5.5	3.85	1.86	0.387	0.508	2.421
a + bx	18.14	45.97	101.6	212.9	268.6	129.5
Кoeffициенты регрессии	-9.691	27.83				
Стат. веса						

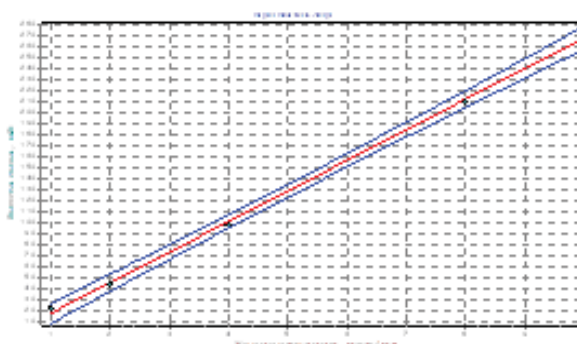
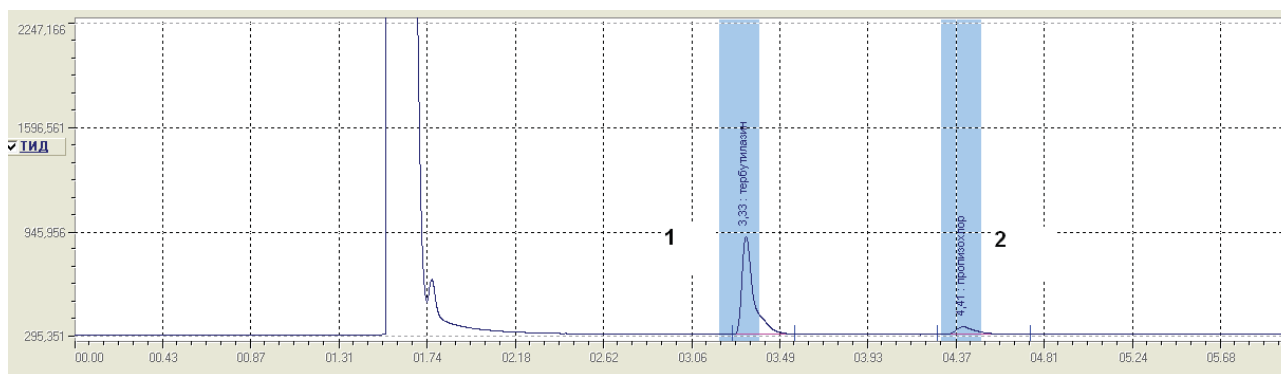
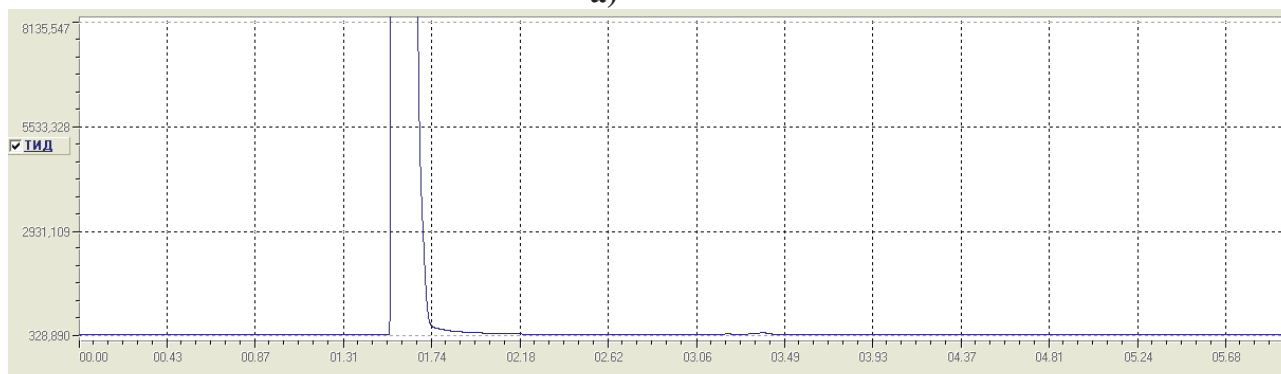


Рис. 2. Градуировочный график пропизохлора

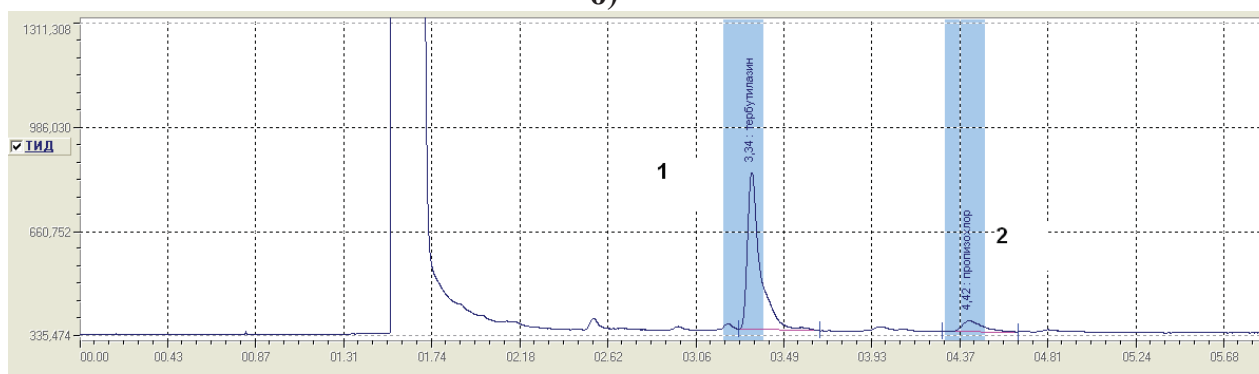
На рис. 3 приведены хроматограммы смеси стандартных растворов тербутилазина и пропизохлора; контрольной пробы воды; пробы воды с внесением изучаемых соединений.



а)



б)



в)

Рис. 3. Хроматограммы растворов:

а) стандартный раствор смеси тербутилазина (1) и пропиконазола (2), с концентрацией 2,0 мкг/мл;

б) проба воды (контроль);

в) проба воды с внесением тербутилазина (1) и пропиконазола (2).

В скрининговых исследованиях для идентификации органических соединений дополнительным инструментом остается тонкослойная хроматография (планарная хроматография), развивающаяся в направлении повышения точности определений; использования новых подвижных и стационарных фаз; использования специальных устройств и техники хроматографирования [7, 8].

При идентификации анализируемых соединений на пластинках Сорбфил СТХ-1А различными детектирующими реагентами (реактив Драгендорфа, серебро азотнокислое с последующим УФ-облучением, бромфеноловый синий) наилучшие результаты были получены при использовании раствора бромфенолового синего: тербутилазин – пятно темно-синего цвета, пропиконазол – пятно желтого цвета.

Для разделения в тонком слое сорбента использовали подвижные фазы на основе органических растворителей (ацетон, гексан, хлороформ, метанол и их смеси). Оптимальное

разделение было получено при хроматографировании в хлороформе – величина R_f тербутилазина – $0,1 \pm 0,05$; R_f пропизохлора – $0,6 \pm 0,05$. Минимально детектируемое количество составляет: тербутилазина – 1 мкг; пропизохлора – 2 мкг.

Разработанные условия хроматографирования могут быть использованы для скрининга массовых проб с целью быстрого определения возможного превышения нормируемой концентрации.

Выводы

Установлены условия разделения триазинов и производных толуидина при применении газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Показана возможность определения смеси гербицидов в воде при применении смесевых препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (Офіційне видання) / Міністерство екології та природних ресурсів. – Київ. – 2014. – 831 с.
2. Хроматографические методы определения семерона, мезоранила, карагарда (тербутилазина) в воде, яблоках, капусте. // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – 1977. – №8. – С. 80-85.
3. Методичні вказівки з визначення пропизохлору у воді методом газорідної хроматографії. // Методичні вказівки з визначення мікроколіностей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. – 2014. – №84. – С. 5-18.
4. *Giovanns Dinelli, Alberto Vicari, Aleksandra Bonetti, Pietro Catizone*. Comparison of Capillary Electrophoresis, HPLC, and Enzyme Immunoassay for Terbutylazine Detection in Water // J. Agrik. Food Chem. – 1995. – 43 (4). – P. 951-955.
5. *Xiaohu Wu, a Jun Xu, a Xingang Liu, Fenshou Dong, Yanbing Wu, Ying Zhang, and Yongquan Zheng*. Determination of Herbicide Propisochlor in Soil, Water and Rice3 Bull. // Korean Chem. Soc. – 2013, Vol. 34. – №3. – P. 917-921.
6. *Макарчук В.М., Макарчук Т.Л., Макарчук Я.В.* Компьютерная программа «Статистическая обработка линейной калибровочной функции». Версия: 9.1.8.326. – 2012.
7. *Куликов А.Ю.* Мицелярная тонкослойная хроматография в анализе биологически активных веществ. // Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні тенденції 2015: Збірник тез (Київ, 7- 9 жовтня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 150-151.
8. *Решетник Е.А.* Визуальный тестовый анализ. Метрологическое обеспечение. // Київська Конференція з Аналітичної Хімії: Сучасні тенденції 2015: Збірник тез (Київ, 7- 9 жовтня 2015 р.). – Київ, 2015. – С. 86-87.

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

*Надійшло до редакції
29.04.2015*