

ГИРЕНКО Т. В., КОРШУН О. М.,
ГИРЕНКО Д. Б.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЛАСТИНОК МАРКИ «СОРБФИЛ» ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОКОЛИЧЕСТВ ПЕСТИЦИДОВ

Вивчена можливість використання пластинок типу "Сорбфіл" для хроматографічного розділення пестицидів різної хімічної будови. Проведена порівняльна оцінка рухомості сполук, що вивчаються, на пластинках "Силуфол" та "Сорбфіл" в ідентичних умовах. Вивчено реакції детектування пестицидів за допомогою різних хромогенних реагентів на пластинках "Сорбфіл".

The possibility of using plates type "Sorbfil" for separation of pesticides of different classes was studied. Comparative investigation of pesticides mobility has been studied at identical conditions on plates of "Sorbfil" and "Silufol". There have been also studied various reactions of pesticides detection with different chromogenic reagents on "Sorbfil" plates.

Тонкослойная (плоскостная) хроматография занимает значительный объем хроматографических анализов при контроле фармпрепаратов, продукции пищевой промышленности и биохимии [1–3]. Принимая во внимание современные перспективы автоматизации этого процесса, а также экономические факторы, можно предполагать, что это направление будет и далее расширяться [4–9].

При анализе микроколичеств пестицидов в объектах окружающей среды, сельскохозяйственном сырье и продуктах питания тонкослойная хроматография (ТСХ) занимает особое место, поскольку до 80 % методик включают использование этого варианта хроматографии. ТСХ до настоящего времени широко используется в анализе пестицидов при выполнении рутинных исследований на наличие пестицидов в пробах воды, почвы, сельхозпродукции, когда требуется дать быстрый ответ «да» или «нет» и, на основании этого ответа, решить вопрос о дальнейшем анализе проб с «положительным результатом» при помощи инструментальных методов. Кроме того, метод ТСХ широко используется в качестве одного из этапов очистки экстрактов, а также для дополнительной идентификации пестицидов в анализируемых пробах.

Анализ существующей научно-методической документации по определению пестицидов показал, что в 95 % методик хроматографирование выполнено с использованием пластинок «Силуфол» (Ла Хема, Чехословакия) [10–13]. Вместе с тем, поставки хроматографических пластинок «Силуфол» практически полностью прекращены, что выдвигает на первый план проблему их замены при выполнении исследований по контролю пестицидов в объектах окружающей среды, сельскохозяйственном сырье, продуктах питания.

Цель настоящей работы – оценка эффективности пластинок марки «Сорбфил» для анализа микроколичеств пестицидов с использованием хроматографических параметров, приведенных в официально утвержденных методических указаниях.

В качестве объектов исследований выбраны наиболее широко применяемые пестициды из классов галоид-, фосфор-, азотсодержащих пестицидов, для обнаружения которых используется широкий спектр детектирующих реагентов (аммиакат серебра, бромфеноловый синий, *o*-толидин, дифениламин, α -нафтол, реактив Драгендорфа и др.)

Методика эксперимента

Растворы пестицидов, состав подвижной фазы и детектирующие реагенты готовили в соответствии с официально утвержденными аналитическими методиками [10–13].

Хроматографирование проведено на пластинах для тонкослойной хроматографии «Сорбфил» ПТСХ–АФ–А–УФ производства АО «Сорбполимер» (г. Краснодар, РФ). Тип сорбента – силикагель СТХ–1А, зернение – 5–17 мкм, толщина слоя – 110 мкм, связующее – силиказоль, тип подложки – алюминиевая фольга.

Параллельно проводили хроматографирование растворов на пластинках «Силуфол UV–254» производства Ла Хема (Чехословакия). Тип сорбента – широкопористый силикагель по Питри, связывающее вещество – крахмал.

Результаты и обсуждения

При хроматографировании в идентичных условиях в рекомендованных системах подвижных растворителей на пластинках «Сорбфил» подвижность практически всех исследованных пестицидов возрастает и величина R_f увеличивается (табл. 1). Одновременно наблюдается меньшее размывание зон локализации пестицидов, пятна имеют меньший размер и правильную форму, вследствие чего повышается возможность их обнаружения и количественного определения.

В таблице 1 приведены характеристики изучаемых соединений (наименование пестицидов, объемные соотношения составляющих подвижных фаз, размер зерен и наличие пятен).

Таблица 1. Подвижность изучаемых соединений

Пор. №	Пестицид (common name)	Подвижная фаза (НД), об. доли составляющих	Величина $R_f \pm 0,05$ (пятна)	
			Силуфол	Сорбфил
1	Атразин	Хлороформ + + диэтиловый эфир = = 2:1	0,50	0,70
2	pp' – ДДТ	Гексан + ацетон = 6:1	0,75	0,90
3	Дикамба	Гексан + ацетон = 2:1	0,45	Пятно на старте
4	Диметоат	Гексан + ацетон = 2:1	0,30	0,40
5	Дифеноконазол	Хлороформ + ацетон = = 9:1	0,35	Два пятна: - 0,55 - 0,49
6	ДЭДТК меди	Толуол + хлороформ = = 2:1	0,35	0,68
7	Имидаклоприд	Гексан + ацетон = 1:1	0,60	0,90
8	Карбоксин	Гексан + ацетон = 3:2	0,50	Пятно не обнаружено
9	Линдан	Гексан + ацетон = 6:1	0,60	0,9
10	Люфенурон	Гексан + ацетон = 2:1	0,32	Пятно не обнаружено
11	Манкоцеб	Бензол + ацетонитрил = = 9:1	0,23	0,55
12	Металаксил-М	Гексан + ацетон = 4:1	0,10	0,25
13	Метолахлор	Гексан + ацетон = 2:1	0,50	0,80
14	Молинат	Гексан + диэтиловый эфир = 4:1	0,35	0,70
15	Новалурон	Гексан + ацетон = 2:1	0,56	Пятно не обнаружено
16	Пенконазол	Хлороформ + ацетон = = 9:1	0,23	0,45
17	Пиримифос-метил	Гексан + ацетон = 5:1	0,55	0,80
18	Тебуконазол	Гексан + ацетон = 2:1	0,29	0,40
19	Тирам	Бензол + ацетон = = 49,0:0,5	0,18	0,25
20	Триасульфурон	Хлороформ + ацетон = = 9:1	0,30	0,05

Окончание таблицы 1

Пор. №	Пестицид (common name)	Подвижная фаза (НД), об. доли составляющих	Величина $R_f \pm 0,05$	
			Силуфол	Сорбфил
21	Флуазифоп- <i>n</i> -бутил	Гексан + ацетон = 2:1	0,30	Пятно не обнаружено
22	Хлорхолин-хлорид	Уксусная кислота + ацетон + соляная кислота (1:3) = 5:2:1	0,62	0,55
23	Ципродинил	Гексан + ацетон = 3:1	0,30	0,60
24	Этилентиио-мочевина	Бензол + ацетонитрил = 9:1	0,15	0,06

Наблюдаемое явление, вероятнее всего, связано с тем, что сорбент на пластинках «Сорбфил» имеет меньший размер зерен с узким диапазоном частиц и, как было показано ранее [1, 4], в таком случае за счет динамических и кинетических факторов улучшается разделительная способность и уменьшается размываемость пятна.

Из изученных пестицидов одно соединение относится к классу кислот (дикамба). В рекомендованной системе подвижных растворителей дикамба на пластинках «Сорбфил» остается на старте. Возможно, это связано со специфическим взаимодействием карбоксильных групп дикамбы с поверхностью сорбента «Сорбфил».

Одним из основных этапов в ТСХ является оптимальный выбор проявляющего реагента для обнаружения зон локализации пестицидов на пластинке с сорбентом. В анализе пестицидов методом ТСХ используют различные проявляющие реактивы – как универсальные, так и специфические, чувствительные к выявлению определенных атомов и атомных групп, входящих в состав молекулы пестицида [10–13].

Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что при применении рекомендованных детектирующих реагентов на пластинках «Сорбфил» в большинстве случаев сохраняется механизм цветообразования.

Таблица 2. Цветообразование различными детектирующими реагентами

Пор. №	Пестицид (common name)	Проявляющий реагент (по НД)	Цветообразование (пятно)	
			Силуфол	Сорбфил
1	Атразин	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Голубое на желтом фоне	Ярко-синее на желтом фоне

Продолжение таблицы 2

Пор. №	Пестицид (common name)	Проявляющий реагент (по НД)	Цветообразование (пятно)	
			Силуфол	Сорбфил
2	pp' – ДДТ	Раствор аммиака серебра с УФ-облучением	Черное на сером фоне	Темно-коричневое на сером фоне
3	Дикамба	Дифениламин с УФ-облучением	Серо-зеленое на светлом фоне	Серо-зеленое на светлом фоне
4	Диметоат	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Ярко-оранжевое на светло-оранжевом фоне	Желтое на светло-желтом фоне
5	Дифеноконазол	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Синее на желтом фоне	Два раздленных голубых на желтом фоне
6	ДЭДТК меди	—	Зеленовато-коричневое на белом фоне	Зеленовато-коричневое на белом фоне
7	Имидаклоприд	o-толидин	Синие	Синие
8	Карбоксин	Азосочетание	Яркое красно-оранжевое	Не обнаружено
9	Линдан	Раствор аммиака серебра с УФ-облучением	Черное на сером фоне	Коричневое на серо-фиолетовом фоне
10	Люфенурон	Азосочетание	Яркое красно-оранжевое	Не обнаружено
11	Манкоцеб	Реактив Драгендорфа	Оранжевое на коричнево-сером фоне	Ярко-оранжевое на белом фоне
12	Металаксил–М	Реактив Драгендорфа	Оранжевое на коричнево-фиолетовом фоне	Оранжевое на бледно-желтом фоне
		Азосочетание	Яркое оранжево-красное на белом фоне	Не обнаружено

Продолжение таблицы 2

Пор. №	Пестицид (common name)	Проявляющий реагент (по НД)	Цветообразование (пятно)	
			Силуфол	Сорбфил
13	Метолахлор	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Желтое на желтоватом фоне	Белое на сиренево-голубом фоне
		Раствор аммиака серебра с УФ-облучением	Черное на сером фоне	Серое на серо-фиолетовом фоне
14	Молинат	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Голубое на желтом фоне	Голубое на желтом фоне
15	Новалурон	Азосочетание	Яркое оранжево-красное на белом фоне	Не обнаружено
16	Пенконазол	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Синее на желтом фоне	Синее на желтом фоне
17	Пиримифосметил	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Голубое на желтом фоне	Голубое на желтом фоне
		Реактив Драгендорфа	Оранжевое на желтом фоне	Оранжевое на светло-желтом фоне
18	Тебуконазол	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Голубое на желтом фоне	Голубое на бело-сиреневом фоне
19	Тирам	Реактив Драгендорфа	Ярко-оранжевое на коричневом фоне	Ярко-оранжевое на белом фоне
		Водный раствор сульфата меди	Светло-зеленое на белом фоне	Светло-зеленое на белом фоне
20.	Триасульфурон	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Голубое на желтом фоне	Голубое на желтом фоне
21.	Флуазифоп- <i>n</i> -бутил	Бромкрезоловый зеленый	Бледно-желтое на зеленовато-желтом фоне	Не обнаружено

Окончание таблицы 2

Пор. №	Пестицид (common name)	Проявляющий реагент (по НД)	Цветообразование (пятно)	
			Силуфол	Сорбфил
22	Хлорхолин-хлорид	Реактив Драгендорфа	Красное на коричневом фоне	Ярко-оранжевое на бледно-желтом фоне
23	Ципродинил	Бромфеноловый синий + уксусная кислота	Голубое на светло-желтом фоне	Голубое на светло-желтом фоне
24	Этилентио-мочевина	Реактив Драгендорфа	Оранжевое на светло-оранжевом фоне	Ярко-оранжевое на белом фоне

Прежде всего, следует обратить внимание на реакцию идентификации пестицидов с помощью реагента на основе аммиаката серебра. На пластинках «Силуфол» хлорсодержащие пестициды (ДДТ, линдан, метолахлор) после взаимодействия с аммиакатом серебра и УФ-облучения проявляются в виде четкого пятна черного цвета. Этот способ идентификации широко используется в практической работе. Однако при идентичных условиях обработки эти же пестициды на пластинках «Сорбфил» проявляются в виде малоинтенсивного пятна коричневого цвета на сером фоне.

Более сложное положение установлено в случае использования для обнаружения производных мочевины и карбаминовой кислоты реакции азосочетания. Обычно на пластинках «Силуфол» эти соединения после термической деструкции и обработки растворами кислоты, нитрита натрия, гидроксида калия проявляются в виде пятна красного цвета. При соблюдении всех условий обработки на пластинках «Сорбфил» эти пестициды не обнаруживаются. Можно предположить, что в последнем случае на процесс протекания реакции цветообразования влияет кислотность связующего компонента (силиказоля) и требуется иное соотношение кислоты и щелочи для смещения равновесия в сторону образования цветного комплекса на пластинке. Это предположение не лишено оснований, поскольку аналогичный случай наблюдается при применении реактива на основе бромкрезолового зеленого для обнаружения флуазифоп-*л*-бутила, где для протекания цветообразующей реакции также используется определенное соотношение кислоты и щелочи.

Анализ полученных данных показывает, что внедрение в практику анализа пестицидов пластинок «Сорбфил» не может проводиться автоматически и выдвигает необходимость решения ряда вопросов:

- выбор систем подвижных растворителей, обеспечивающих качественное разделение на пластинке пестицида и соэкстрактивных веществ, присутствующих в анализируемой пробе;

- усовершенствование существующих, разработка новых способов детектирования пестицидов и установление минимальных его пределов;
- законодательное решение о внесении изменений в официально утвержденные методические указания.

Выводы

Изучена возможность использования пластинок марки «Сорбфил» для хроматографического разделения пестицидов различного химического строения. Проведена сравнительная оценка подвижности изучаемых соединений на пластинках «Силуфол» и «Сорбфил» в идентичных условиях. Изучены реакции детектирования пестицидов с помощью различных хромогенных реагентов на пластинках «Сорбфил».

Список литературы

1. *Кирхнер Ю.* Тонкослойная хроматография: Пер. с англ. – Т.1, 2. – М: Мир, 1981. – Т.1 – 524 с., – Т.2. – 616 с.
2. *Шаршунова М., Шварц В., Михалец.* Тонкослойная хроматография в фармации и клинической биохимии: Пер. со словац. – М: Мир, 1980. – 624 с.
3. *Ружило Я. К.* Планарна хроматографія в аналітичних і фізико-хімічних дослідженнях. // Праці 2 західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії. – Львів, 2000. – С. 96–97.
4. *Руководство* по современной тонкослойной хроматографии. – М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1994 – 312 с.
5. *Архипов Д. Б., Березкин В. Г.* Развитие аналитической химии во второй половине XX столетия (наукометрический анализ). // Журнал аналитической химии, 2002 – Т. 57; № 7. – С. 699–703.
6. *Сумина Е. Г., Штыков С. Н., Дорофеева С. В.* Ион-парная обращеннофазовая тонкослойная и высокоэффективная жидкостная хроматография // Журнал аналитической химии. – 2002 – Т. 57; № 7. – С. 257 – 261.
7. *Басова Г. М., Попова Т. А., Скопинцева В. Л., Чубирко М. И.* Модификация методики исследования микотоксинов // Гиг. санитария. – 2001. – № 3. – С. 71–72.
8. *Sakaliene O.* Validation of thin-layer chromatographic screening methods for pesticide residue analysis. // Books of Abstract 10th JUPAC International Congress on The Chemistry of Crop Protection. – 2002. – Basel. – Topic 6 – 6 a. 07.
9. *Катаева С. Е.* Определение красителей в «товарных формах» и пищевых продуктах методом хроматографии в тонком слое сорбента // Журнал Хроматографічного товариства. – 2002. – Т. II., – № 2. – С. 12–18.
10. *Методы* определения микроколичеств пестицидов. – М: Колос., 1977. – 368 с.
11. *Методы* определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М: Колос., 1983. – 304 с.
12. *Методы* определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М: Агропромиздат., т 1, 2. – 1992. – т. 1–567 с; т. 2. – 416 с.
13. *Методические* указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах и внешней среде. – К., 2001 г. – С. 29–33.

Научный лабораторный
Гигиенический центр
Национального медицинского
университета, г. Киев, пр. Победы, 34
e-mail: monday@nbi.com.ua

Получено
22.11.2002.