

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ

УДК 543.544

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

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕЗОКСИМ-МЕТИЛА И ПРОПИКОНАЗОЛА В ВОДЕ

Определены условия хроматографического разделения производных фенилуксусной кислоты и замещенных триазолов, на примере крезоксим-метила и пропиконазола с использованием метода газожидкостной хроматографии с капиллярной колонкой HP-5. Разработаны условия хроматографирования для определения микроколичеств исследуемых соединений в воде.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография (ГЖХ), фунгициды, производные фенилуксусной кислоты, замещенные триазолов.

Визначені умови хроматографічного розділення похідних фенілоцтової кислоти і заміщених триазолів, на прикладі крезоксим-метилу і пропіконазолу з використанням методу газорідинної хроматографії з капілярною колонкою HP-5. Розроблені умови хроматографування для визначення мікрокількостей сполук у воді.

Ключові слова: газорідинна хроматографія (ГРХ), фунгіциди, похідні фенілоцтової кислоти, заміщені триазолів.

Conditions of kresoxim-methyl and propiconazole chromatographic separation by GLC with HP-5 column were studied. Chromatography conditions of its microquantities in water were developed.

Key words: gas-liquid chromatography (GLC), fungicides, phenylacetic acid derivatives, replaced triazoles.

Введение

Ассортимент препаратов, применяемых для защиты виноградников, постоянно расширяется за счет внедрения смесевых формуляций, в которых каждый компонент проявляет определенное биологическое действие [1]. В частности, для защиты виноградников рекомендован фунгицид Стробитек Мульти, КС, в состав которого входят действующие вещества крезоксим-метил и пропиконазол. Крезоксим-метил относится к классу производных фенилуксусной кислоты, пропиконазол – к классу замещенных триазолов. Применение такого комплекса химических соединений обуславливает необходимость разработки методов контроля за их содержанием в объектах окружающей среды.

Цель работы

Целью данной работы является определение условий отдельного хроматографирования крезоксим-метила и пропиконазола – действующих веществ препарата Стробитек Мульти, КС.

Материалы и методы

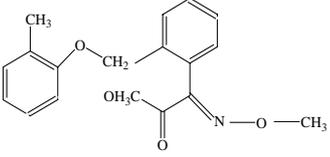
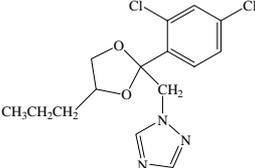
Сведения о физико-химических свойствах изучаемых веществ приведены в таблице 1.

Стандартные растворы пестицидов (крезоксим-метил 98,3 %, пропиконазол 100 %) с концентрациями 0,5-3,0 мкг/мл готовили путем растворения в ацетоне. Для исследования

использовали газовый хроматограф «Кристаллюкс 4000М» с капиллярной колонкой НР-5 (30 м×0,32 мм).

Таблица 1

Физико-химические свойства изучаемых соединений

Характеристика	Крезоксим-метил	Пропиконазол
Действующее вещество	Метил(Е)-2-метоксиимино- [2-(о-толилоксиметил)фенил] ацетат	(±)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4- пропил-1,3-диоксолан-2-ил- метил]-1Н-1,2,4-триазол
Структурная формула		
Молекулярная масса	313,4	342,2
Растворимость в воде, мг/л (20 °С)	2,0	100,0

Результаты исследований и их обсуждение

Изучаемые действующие вещества по своим химическим свойствам относятся к различным химическим классам: производные фенилуксусной кислоты (крезоксим-метил) и замещенные триазолов (пропиконазол). Практически в условиях газовой хроматографии анализ проводится отдельно для каждого компонента, поскольку они имеют различные параметры хроматографирования.

Для контроля за содержанием крезоксим-метила и пропиконазола в воде ранее были разработаны аналитические способы определения каждого вещества по отдельности методом газожидкостной хроматографии [2, 3].

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

При экспериментальном изучении хроматографических параметров разделения выбирали условия, при которых достигалось бы удовлетворительное разделение компонентов и, в то же время, коэкстрактивные вещества в экстрактах производственных проб не мешали определению.

Оптимальные условия хроматографирования крезоксим-метила и пропиконазола приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры хроматографического разделения крезоксим-метила и пропиконазола

Характеристики метода определения	Крезоксим-метил и пропиконазол
Тип детектора	Электрозахватный
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	250±1 °С
Температура подогрева детектора	290±1 °С
Температура испарителя	260±1 °С
Объемный расход газа-носителя (азот) для поддува детектора	30 см ³ /мин
Объемный расход газа-носителя (азот) через колонку	2,5 см ³ /мин
Давление	0,8 атм
Объем введенной пробы	2 мкл
Время удерживания	Крезоксим-метил: 3,90±0,1 мин Пропиконазол: 5,08±0,1 мин
Программное обеспечение	NetChrom

Для совместного определения крезоксим-метила и пропиконазола в воде изучена эффективность извлечения изучаемых соединений с помощью различных органических растворителей (этилацетат, гексан, хлороформ, дихлорметан).

Установлено, что наиболее эффективным является использование хлороформа (тремякратно). Правильность определения подтверждена методом «внесено-найдено» при анализе модельных проб воды. Среднее значение определения составляло 90,0 – 94,2 %.

На рис. 1 приведены хроматограммы смеси стандартных растворов крезоксим-метила и пропиконазола; контрольной пробы воды; пробы воды с внесением изучаемых соединений.

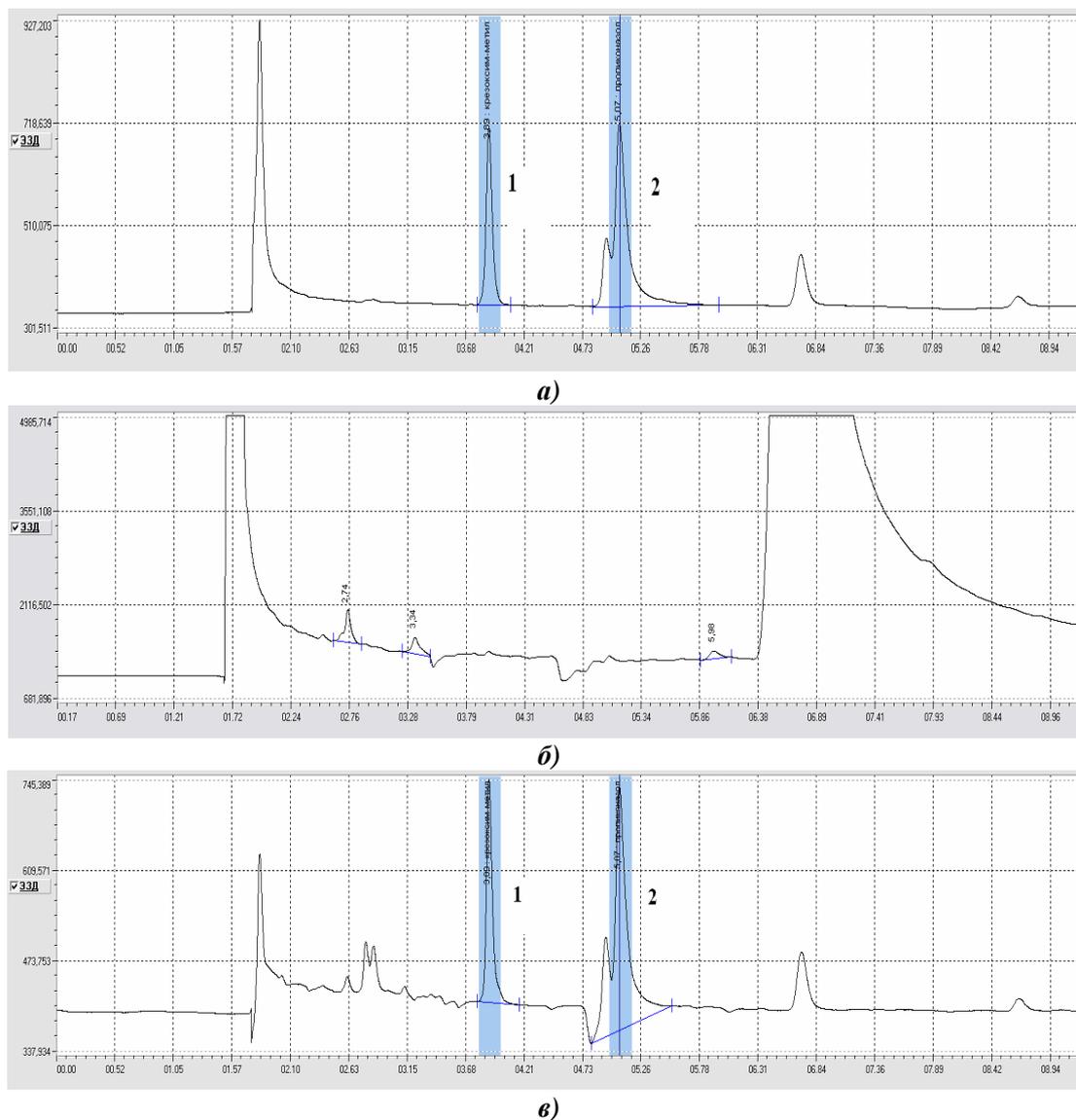


Рис. 1. Хроматограммы растворов:

- Стандартный раствор смеси крезоксим-метила (1) и пропиконазола (2) с концентрацией 1,0 мкг/мл;
- Проба воды (контроль);
- Проба воды с внесением крезоксим-метила (1) и пропиконазола (2).

Выводы

Установлены условия разделения производных фенилуксусной кислоты и замещенных триазолов методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Данный метод позволяет определять изучаемые соединения на уровне гигиенических нормативов:

ПДК крезоксим- метила в воде – 0,3 мг/дм³ (ПКО – 0,004 мг/дм³), ПДК пропиконазола в воде – 0,15 мг/дм³ (ПКО – 0,004 мг/дм³). Разработанный метод дает возможность проводить контроль содержания крезоксим-метила и пропиконазола в воде водоемов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Доповнення до переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні (Спеціальний випуск). *Міністерство екології та природних ресурсів*. Київ, 2017. 527 с.
2. Временные методические указания по определению крезоксим-метила в воде, почве, яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии. *Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде*. 2001, № 33. С. 14-19.
3. Методические указания по определению тилта в растениях, почве, воде методом газожидкостной хроматографии. *Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде*. 1988, Ч. 17. С. 179-184.
4. **Гиренко Т.В., Стеценко О.В., Зінченко Т.І., Омельчук С.Т.** Пат. № 108976 UA, МПК (2016.01). Спосіб визначення похідних фенілоцтової кислоти і триазолів у воді.; заявник та патентовласник Національний медичний університет імені О.О. Богомольця. № u 2016 00345; заявл. 16.01.2016; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 15. 4 с.
5. **Гиренко Т.В.** Хроматографическое разделение азотсодержащих соединений. *Тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції «Наукові дослідження – теорія та експеримент»*. Полтава, 2012. С. 34-36.
6. **Бардов В.Г., Омельчук С.Т., Вавриневич Е.П., Гиренко Т.В., Антоненко А.Н.** Аналитическое обеспечение контроля замещенных триазолов в воде. *Тези доповідей II Міжнародної конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії»*. Запоріжжя, 2009. С. 165-166.

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

*Надійшло до редакції
05.09.2017*