

СТЕЦЕНКО Е.В., ГИРЕНКО Т.В., ЗИНЧЕНКО Т.И., БИЛОУС С.В.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕЗОКСИМ-МЕТИЛА И ПРОПИКОНАЗОЛА

Определены условия хроматографического разделения производных фенилуксусной кислоты и триазола на примере крезоксим-метила и пропиконазола с использованием метода газожидкостной хроматографии с капиллярной колонкой HP-5 и электронно-захватным детектором. Разработанная методика была использована для определения микроколичеств крезоксим-метила и пропиконазола в воде.

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

Визначено умови хроматографічного розділення похідних фенілоцтової кислоти та триазолу на прикладі крезоксим-метилу та пропіконазолу з використанням методу газорідинної хроматографії з капілярною колонкою HP-5 та електроннозахватним детектором. Розроблена методика була використана для визначення мікрокількостей крезоксим-метилу та пропіконазолу у воді.

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

Studied conditions for chromatographic separation of phenylacetic acid and triazole derivatives by the example of kresoxim-methyl and difenoconazole, using gas-liquid chromatography with capillary column HP-5 and electron capture detector. Developed method was used for determination kresoxim-methyl and difenoconazole residues in water.

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

Введение

Ассортимент препаратов, применяемых в сельском хозяйстве, постоянно расширяется за счет внедрения комбинированных пестицидов на основе нескольких действующих веществ, в которых каждый компонент относится к различным химическим классам, что позволяет снизить норму расхода препаратов и, в свою очередь, снижает риск их попадания в окружающую среду [1, 2]. Поэтому разработка высокочувствительных методов одновременного определения остаточных количеств действующих веществ комбинированных препаратов является актуальной аналитической задачей.

В Украине для применения на виноградниках зарегистрирован препарат Стробитек Мульти, КС на основе двух действующих веществ: крезоксим-метила (класс производных фенилуксусной кислоты) и пропиконазола (класс замещенных триазолов) [3].

В литературе описаны методики определения вышеуказанных действующих веществ в объектах окружающей среды и сельскохозяйственных культурах [4, 5].

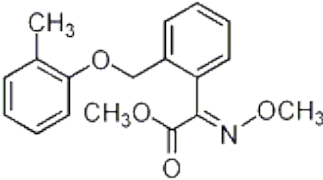
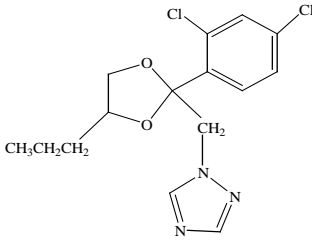
Целью данной работы является определение условий одновременного хроматографического разделения крезоксим-метила и пропиконазола.

Материалы и методы

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

Таблица 1

Физико-химические свойства крезоксим-метила и пропиконазола

Характеристика	крезоксим-метил	пропиконазол
Химическое название по ИЮПАК	метил (Е) - 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
Давление пара, мм рт.ст.	$2,3 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$
Растворимость в воде, г/дм ³ (20°С)	0,002	0,1

Стандартные растворы смеси крезоксим-метил и пропиконазол в пределах от 0,5 до 5,0 мкг/см³ готовили путем растворения в гексане указанных пестицидов (99 % чистоты сертифицированных образцов).

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

Количественную оценку отдельных компонентов проводили с использованием внешних стандартов, а их идентификацию – по времени удерживания.

Результаты исследований и их обсуждение

Представленные в литературе методики отдельного определения крезоксим-метила и пропиконазола [4, 5] основаны на хроматографировании изучаемых соединений на набивных колонках (хроматон N-AW, 016-0,20 мм, длина 1 м, неподвижная фаза – 5 % SE-30, электронно-захватный детектор (ЭЗД)).

В данной работе при экспериментальном изучении хроматографических параметров разделения изучаемых соединений выбирали условия, при которых достигалось удовлетворительное разделение компонентов и в то же время коэкстрактивные вещества в экстрактах проб не мешали их определению.

Разделение, идентификация и количественное определение крезоксим-метила и пропиконазола было проведено с использованием капиллярной газовой хроматографии и ЭЗД. Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия хроматографического разделения (таблица 2).

Правильность определения подтверждена методом «введено-найдено» при анализе модельных проб воды для трех уровней концентраций. Сходимость во всем диапазоне исследуемых концентраций была в пределах 96-98 %.

На рисунках 1-3 приведены: хроматограмма стандартного раствора смеси крезоксим-метила и пропиконазола; хроматограмма пробы воды (контроль); хроматограмма пробы воды с добавлением анализируемых веществ.

Условия хроматографического разделения крезоксим-метила и пропиконазола

Характеристики метода определения	Крезоксим-метил + пропиконазол
Тип детектора	Электронно-захватный
Тип хроматографической колонки	Капиллярная НР-5
Размер хроматографической колонки	30 м × 0,32 мм
Толщина слоя неподвижной фазы	0,25 мкм
Газ-носитель	Азот (режим постоянного давления)
Температура термостата колонки	250 °С
Температура работы детектора	290 °С
Температура испарителя	260 °С
Объемный расход газа носителя (азот): - через колонку - поддув детектора	5 см ³ /мин. 30 см ³ /мин.
Время удерживания крезоксим-метила	3,9 ± 0,1 мин
Время удерживания пропиконазола	5,07 ± 0,1 мин
Программное обеспечение	NetChrom

Как следует из представленных данных, при заданных параметрах хроматографирования наблюдается полное разделение крезоксим-метила и пропиконазола, при этом коэкстрактивные вещества в воде не мешают разделению.

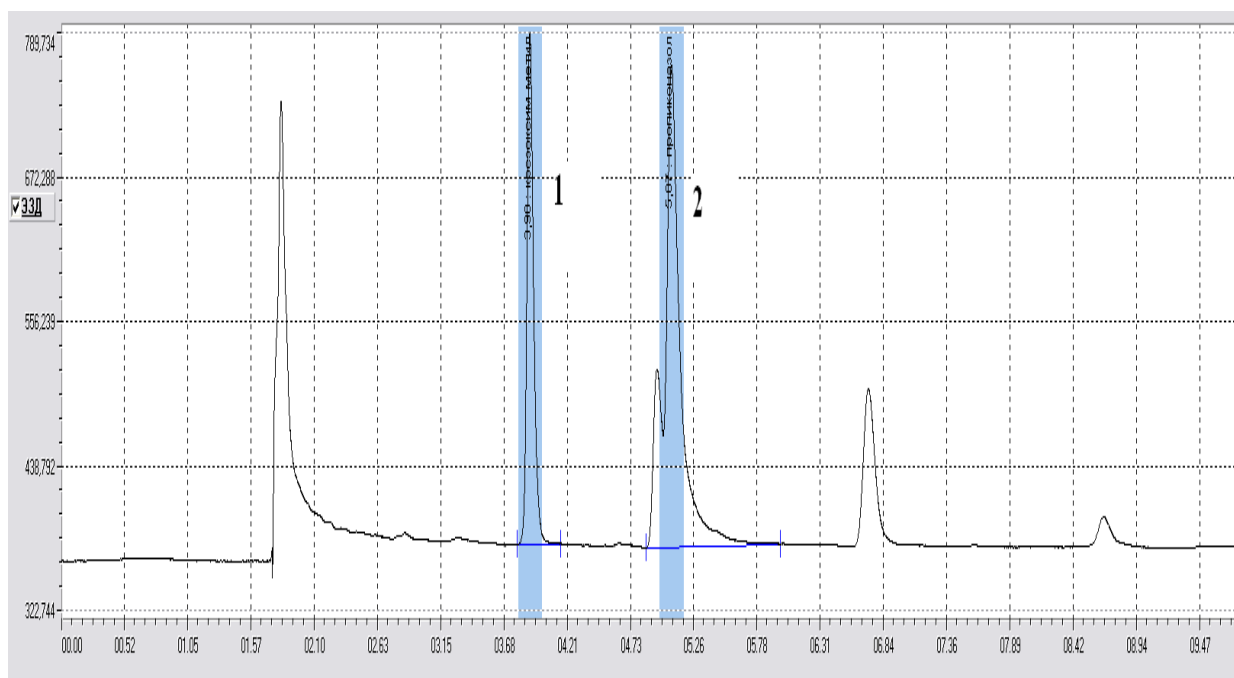


Рис. 1. Хроматограмма стандартного раствора смеси крезоксим-метила (1) и пропиконазола (2) 1 мкг/см³.

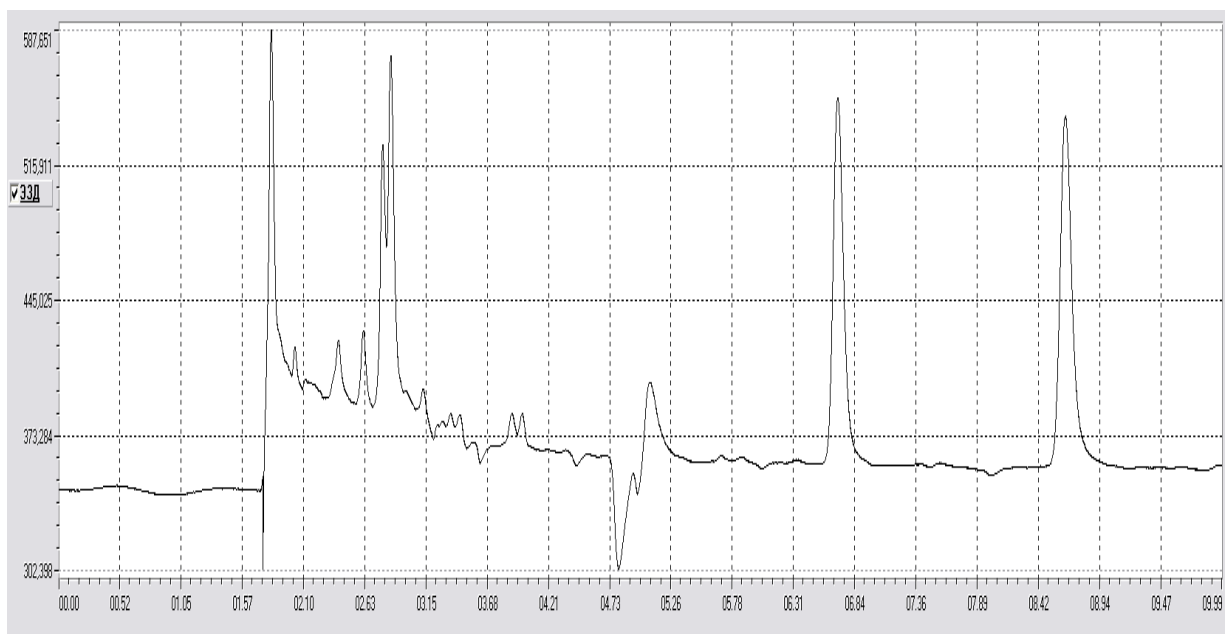


Рис. 2. Хроматограмма пробы воды (контроль).

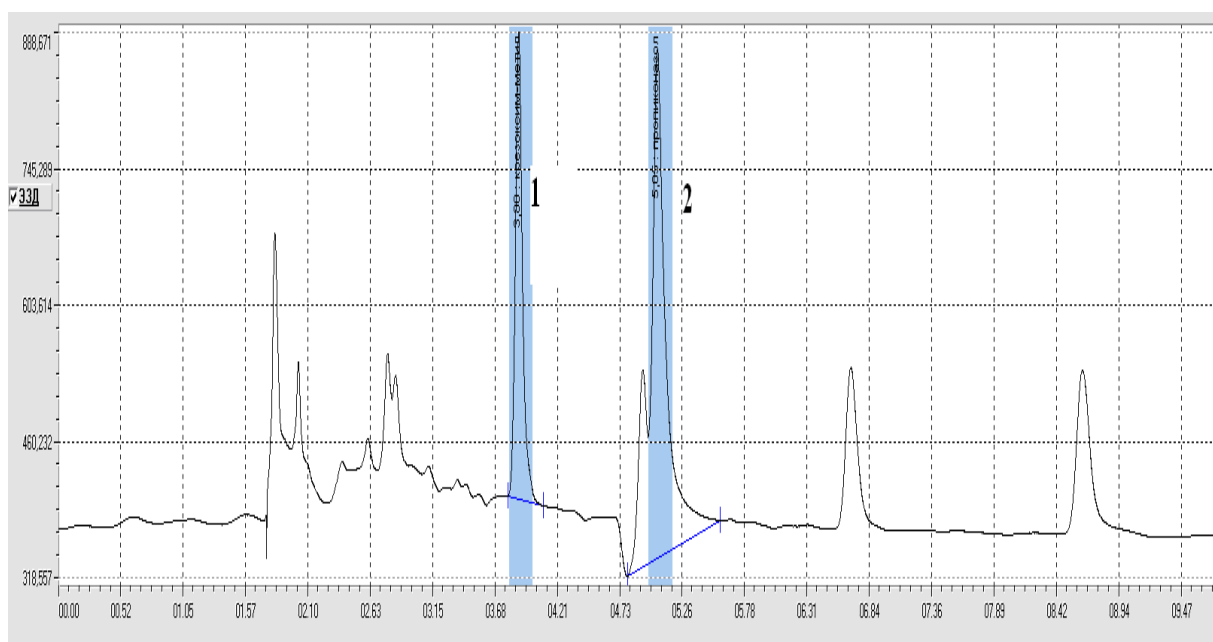


Рис. 3. Хроматограмма пробы воды с добавлением смеси крезоксим-метила (1) и пропиконазола (2) 2 мкг/см³.

Разработанные условия позволяют контролировать установленные гигиенические нормативы (ПДК в воде: крезоксим-метила – 0,3 мг/дм³, пропиконазола – 0,15 мг/дм³).

Выводы

Показана возможность одновременного определения действующих веществ крезоксим-метила и пропиконазола в пробах воды, что позволит упростить и ускорить определение действующих веществ в одной пробе и снизить затраты на исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Q., Wei P., Cao M., Liu Y., Wang M., Guo Y., Zhu G. Residual behavior and risk assessment of the mixed formulation of benzene kresoxim-methyl and fluazinam in cucumber field application. *Environ. Monit Assess.*, Jun 2016. 188(6). P. 341. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5345-9>
2. Soliman A.S., Helmy R.M., Nasr I.N., Abbas M.S., Mahmoud H.A., Jiang W. Behavior of Thiophanate Methyl and Propiconazole in Grape and Mango Fruits Under the Egyptian Field Conditions. *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, May 2017. 98(5). P.720-725. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2066-x>
3. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні Офіційне видання упоряд. Рафальський В.В., Ващенко, Р.М. Корецький А.П. та ін. Київ: Юнівест Медіа, 2018. 1039 с.
4. Временные методические указания по поределению крезоксим-метила в воде, почве, яблоках, винограде, яблочном и виноградном соках методом газожидкостной хроматографии. 2000, № 205. *Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде*. Сб. 33. К.: Министерство экологии и природных ресурсов Украины, 2001. С. 14-18.
5. Методические указания по определению тилта в растениях, почве, воде методом газожидкостной хроматографии. № 3190-85. *Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде*. Часть 17. М.: Госхимкомиссия при МСХ СССР, 1988. С. 179-183.

REFERENCES

1. Wang Q., Wei P., Cao M., Liu Y., Wang M., Guo Y., Zhu G. Residual behavior and risk assessment of the mixed formulation of benzene kresoxim-methyl and fluazinam in cucumber field application. *Environ. Monit Assess.*, Jun 2016. 188(6). P. 341. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5345-9>
2. Soliman A.S., Helmy R.M., Nasr I.N., Abbas M.S., Mahmoud H.A., Jiang W. Behavior of Thiophanate Methyl and Propiconazole in Grape and Mango Fruits Under the Egyptian Field Conditions. *Bull Environ. Contam. Toxicol.* May 2017. 98(5). P.720-725. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00128-017-2066-x>
3. Perelik pestytsydiv i ahrokhimikativ, dozvolenykh do vykorystannya v Ukrayini Ofitsiyne vydannya uporyad. Rafalskyy V.V., Vashchenko, R.M. Koretskyy A.P. ta in. Kyiv: Yunivest Media, 2018. 1039 s. [in Ukr.]
4. Vremennyye metodicheskiye ukazaniya po poredeleniyu krezoksim-metila v vode, pochve, yablokakh, vinograde, yablochnom i vinogradnom sokakh metodom gazozhidkostnoy khromatografi. N 205-2000. *Metodicheskiye ukazaniya po opredeleniyu mikrokolichestv pestitsidov v pishchevykh produktakh, kormakh i vneshney srede*. Sb. 33. K.: Ministerstvo ekologii i prirodnykh resursov Ukrainy, 2001. S. 14-18. [in Russ.]
5. Metodicheskiye ukazaniya po opredeleniyu tilta v rasteniyakh, pochve, vode metodom gazozhidkostnoy khromatografii. N 3190-85. *Metodicheskiye ukazaniya po opredeleniyu mikrokolichestv pestitsidov v produktakh pitaniya, kormakh i vneshney srede*. Chast 17. M.: Goskhimkomissiya pri MSKH SSSR, 1988. S. 179-183. [in Russ.]

Кафедра гігієни і екології №1, Інститут гігієни і екології Національного медичного університету ім.О.О. Богомольця, г. Київ, Україна

Надійшло до редакції 26 жовтня 2018 р.