

УДК: 543.396:632.95:547-304.9

О. В. Луганська¹, Н. П. Синяєва¹, Л. О. Омелянчик¹, О. М. Наріжна²

¹Запорізький національний університет, Біологічний факультет, кафедра хімії
вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, Україна, 69600

² Державне підприємство «Український державний науково-дослідний
інститут пластичних мас»
вул. Льїча, 97, м. Донецьк, Україна, 83059, bleeding74@mail.ru

ЕКОАНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН У РЕАЛЬНИХ ОБ'ЄКТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЇ ПОТЕНЦІОМЕТРІЇ

Показано можливість використання розроблених іоноселективних електродів (плівкового в звичайному виконанні й твердоконтактного з мембранним покриттям) як індикаторних і запропоновано методики прямого потенціометричного визначення похідних триазину в торгових формах, сільськогосподарській продукції та об'єктах навколишнього середовища.

Ключові слова: іоноселективні електроди, пестициди триазинового ряду, метод прямої потенціометрії.

У зв'язку з розвитком екологічного контролю особливе значення набула проблема визначення мікрокількостей різних токсикантів. Серед чутливих методів визначення пестицидів виявляє інтерес потенціометричний метод з використанням іоноселективних електродів (ІСЕ), що дозволяє визначати вміст на рівні нижче гранично допустимих концентрацій. Розробка нових ІСЕ для контролю пестицидів у процесі їх виробництва та об'єктів навколишнього середовища має важливе практичне значення. Актуальність цієї проблеми обумовлена ще й недостатньо високими аналітичними і метрологічними характеристиками, що застосовують в аналітичній практиці для визначення токсикантів [1,2]. Пряма потенціометрія з використанням ІСЕ є одним з перспективних методів визначення пестицидів, що обумовлено сполученням хороших аналітичних параметрів методу (експресність, точність, селективність, чутливість) з доступністю і невисокою вартістю обладнання. Однак, можливості використання цього методу в екоаналітичному контролі реалізовані в недостатній мірі. Вирішення такого завдання показано на прикладах кількісного визначення вмісту суворо контрольованих пестицидів триазинового ряду – гранстару і атразину за допомогою розроблених ІСЕ.

Матеріали та методи дослідження

У роботі використані: гранстар – метилсульфурон, метил-2[3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-іл)-3-метил-уреїдосульфоніл] бензоат; атразин - 2-хлор-4-етиламіно-6-ізопропиламіно-сїмм-триазин, вміст основної речовини не менше 98%. Молїбдофосфатна кислота(МФК) х.ч., трихлорметан х.ч., натрій гідроксид х.ч., натрій сульфат безводний ч.д.а., хлоридна кислота х.ч., 0,3 М розчин крижаної ацетатної кислоти ч.д.а., гранстар у вигляді 75% сухої плинної суспензії (с.п.с.), 50% змочуваний порошок атразину (з.п.), 2, 4-дихлорфеноксиацетатної кислоти

50% водний концентрат (2,4-Д 50% в.к.), лантагран-комбі 36% концентрат суспензії (к.с.), що містить 16% атразину і 20% пиридату.

В якості електродноактивної речовини (ЕАР) застосовували синтезовану малорозчинну сполуку органічних катіонів триазинів з гетерополіаніоном (ГПА) 12-молібдофосфатної гетерополікислоти $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ типу $(\text{OK})_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Пластифіковані дибутилфталатом полівінілхлоридні мембрани синтезували за відомою методикою [3].

Вихідні $1 \cdot 10^{-2}$ М розчини триазинів готували за точною наважкою, розчиняючи останню в 3-5 мл крижаної ацетатної кислоти і розбавляючи 0,3 М розчином HCl до відповідного об'єму. Робочі розчини $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М готували наступним розведенням, використовуючи як розчинник 0,3 М HCl . рН розчинів підтримували 0,5.

Вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елемента, складеного з твердоконтактного або плівкового електрода (внутрішнє заповнення – 10^{-3} М розчин триазину; внутрішній електрод – дріт Ag/AgCl у насиченому KCl) і хлорсрібного електрода порівняння ЭВЛ-1МЗ, заповненого насиченим розчином калій хлориду, проводили за допомогою іономеру ЭВ-74. Електрод марки ЭСЛ-43-07 використовували для визначення рН.

Результати та їх обговорення

У табл. 1 приведені основні параметри функціонування електродів: інтервал лінійності і крутизна електродної функції, час відгуку, дрейф потенціалу, час експлуатації.

Таблиця 1

Електрохімічні характеристики іоноселективних електродів

Параметри	Гранстар – ІСЕ		Атразин – ІСЕ	
	плівковий	твердо-контактний	плівковий	твердо-контактний
Діапазон лінійності відгуку, моль/л	$1 \cdot 10^{-5}$ $5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$ $3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$ $1 \cdot 10^{-2}$
Нахил, мВ/рС	$53,0 \pm 1,0$	$49,0 \pm 2,5$	$54,0 \pm 1,5$	$50,5 \pm 2,5$
Межа виявлення, моль/л	$4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Час відгуку, с	30	20	25 - 30	15 - 20
Час життя, міс	4–5	2–3	4–5	2–3

Досліджувані електроди апробовані в якості індикаторних для прямого потенціометричного визначення гранстара в торговій формі (75% с.п.с.), а також у пробах зерна ячменю чи пшениці, соломи, ґрунтах, оброблених як 75% с.п.с., так і баковою сумішшю гербіцидів (75% с.п.с.+ 2,4-Д 50% в.к.) (табл. 2).

Таблиця 2

Результати визначення гранстару методом прямої потенціометрії (n = 5, P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Методи					
	градуйованого графіка		стандартних добавок		подвійних стандартних добавок	
	(c ± δ),%	S _r · 10 ²	(c ± δ),%	S _r · 10 ²	(c ± δ),%	S _r · 10 ²
75% с.п.с.	96,6 ± 5,4	4,7	99,8 ± 2,4	2,1	100,1 ± 2,6	2,3
Оброблено 75% с.п.с. : солома	90,1 ± 6,8	6,6	91,7 ± 3,1	2,9	92,2 ± 3,4	3,2
зерно	87,6 ± 5,9	5,9	89,6 ± 3,7	3,6	89,9 ± 4,0	3,9
грунт	85,2 ± 6,7	6,8	87,0 ± 4,1	4,1	87,2 ± 4,5	4,5
Оброблено 75% с.п.с. + 50% в.к 2,4 —Д: солома	89,9 ± 5,8	5,6	91,9 ± 3,2	3,0	92,0 ± 3,7	3,5
зерно	88,3 ± 6,4	6,3	89,0 ± 3,6	3,5	89,8 ± 4,0	3,9
грунт	85,0 ± 6,7	6,9	86,5 ± 4,0	4,0	87,3 ± 4,4	4,4

Атразин визначали в 50% з.п., а також у воді, зернах кукурудзи і ґрунтах, оброблених 50% з.п. і 36% к.с. лентагран-комбі (табл. 3).

Таблиця 3

Результати визначення атразину методом прямої потенціометрії (n = 5, P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Методи					
	градуйованого графіка		стандартних добавок		подвійних стандартних добавок	
	(c ± δ),%	S _r · 10 ²	(c ± δ),%	S _r · 10 ²	(c ± δ),%	S _r · 10 ²
50% з.п.	99,7 ± 4,6	4,0	99,9 ± 2,3	2,0	99,8 ± 2,5	2,2
Оброблено 50% з.п.: вода	85,8 ± 5,5	5,6	87,6 ± 3,3	3,3	88,4 ± 3,9	3,8
грунт	83,5 ± 5,9	6,2	85,0 ± 3,9	4,0	85,8 ± 4,1	4,2
зерно	87,3 ± 7,7	7,6	89,6 ± 5,4	5,2	90,2 ± 6,0	5,8
Оброблено лентагран-комбі 36% к.с. ґрунт	83,0 ± 6,1	6,4	84,9 ± 4,0	4,1	85,2 ± 4,3	4,4
зерно	86,2 ± 7,8	7,9	88,7 ± 5,5	5,4	89,4 ± 6,2	6,0

Методика визначення триазинів (гранстату та атразину) в рослинному матеріалі, ґрунті та воді. *Вода.* В аналізованій воді (1 л) створювали лужне середовище, додаючи по краплях 4 М розчин NaOH до рН 8-10, і екстрагували, струшуючи в ділильній лійці зі 100 мл трихлорметану протягом 5 хв. Екстракт фільтрували в колбу через шар безводного натрій сульфату. Екстракцію повторювали з 50 мл свіжого розчинника. Випарюючи, концентрували розчин до 0,5-1 мл.

Ґрунт і рослинний матеріал. Пробу зерна ячменю чи пшениці, кукурудзи подрібнювали за допомогою млинки для кави. Повітряно-сухий ґрунт розтирали та просіювали через сито. 100 г подрібненого матеріалу вносили в конічну колбу з притертою пробкою і двічі екстрагували трихлорметаном порціями 150 і 100 мл протягом 30 хв на механічному струшувачі. Екстракти фільтрували в круглодонну колбу через паперовий фільтр «синя стрічка».

Очищення. Об'єднаний екстракт (≈ 250 мл) випарювали до об'єму 1-2 мл. У колбу доливали 25 мл 0,3 М HCl. Розчин фільтрували через щільний паперовий фільтр в ділильну лійку на 250 мл і промивали колбу і фільтр двома порціями 0,3 М HCl по 15 мл. В об'єднаному розчині створювали лужне середовище натрій гідроксидом до рН 8-10 (універсальний індикатор). Триазини вилучали з водного розчину подвійною екстракцією трихлорметаном порціями по 30 мл протягом 3-5 хв щоразу. Після розділення шарів водну фазу відкидали, а об'єднаний екстракт зливали через шар безводного натрій сульфату. Випарюванням концентрували розчин до 0,5-1 мл. Водні екстракти очищення не вимагали.

Визначення за допомогою твердоконтактного електрода. Залишок кількісно за допомогою трихлорметану переносили в мікрокомірку і сушили на повітрі. Сухий залишок розчиняли в 50 мкл 0,3 М HCl, яку вводили дозатором, і вимірювали потенціал ІСЕ. Концентрацію триазину знаходили за калібрувальним графіком.

Визначення з використанням плівкового електрода. Висушений на повітрі залишок розчиняли в 5,0 мл 0,3 М HCl, вимірювали електродний потенціал (E_1), дозатором вводили добавки $8 \cdot 10^{-3}$ М стандартного розчину триазину по 0,2 мл, після кожної добавки вимірювали електродний потенціал (E_2, E_3). Концентрацію триазину C_x в аналізованій пробі визначали методом стандартних добавок при відомій крутизні електродної функції та методом подвійних стандартних добавок, використовуючи табличні дані, що пов'язують параметр $R = (E_3 - E_1) / (E_2 - E_1)$ зі співвідношенням $C_x/\Delta C$ [4].

Методика визначення триазинів в торгових формах. Наважку торгової форми (0,0053 г 75% с.п.с. гранстару; 0,0043 г 50% з.п. атразину) розчиняли в 100 мл 0,3 М HCl. Аліквоту розчину 50 мкл вміщували в комірку, вимірювали потенціал твердоконтактного електрода, й розраховували концентрацію за калібрувальним графіком.

Аліквоту (5,0 мл) вводили в електрохімічну комірку, й вимірювали потенціал плівкового ІСЕ (E_1), далі визначали препарат методом стандартних і подвійних стандартних добавок, як описано вище.

Межа виявлення гранстару при роботі з твердоконтактним ІСЕ становить 0,1 мкг, з плівковим – 7,9 мкг. Нижня межа визначуваних вмістів у пробах – 0,004 та 0,2 мг/кг відповідно для твердоконтактного і плівкового гранстар-селективних електродів.

Методики прямого потенціометричного визначення атразину забезпечують межу виявлення 3,2 мкг при роботі з плівковим і 0,02 мкг – з твердоконтактним

ІСЕ, а нижня межа визначуваних вмістів у пробах – 0,1 і 0,001 мг/кг відповідно для плівкового і твердоконтактного електродів, оборотних до атразину.

Якщо оцінювати аналітичні можливості розроблених атразин – ІСЕ різних конструкцій, то треба відзначити, що обидва види придатні для прямого потенціометричного визначення препаратів в різних об'єктах, однак безперечними перевагами твердоконтактного електрода є більш низькі значення межі виявлення та нижньої межі визначуваних вмістів у пробах.

Оцінити систематичну похибку методик аналізу можна шляхом співставлення результатів, одержаних за розробленими методиками, з результатами, одержаними іншим методом [5].

Результати значення атразину у ґрунті (обробленому 50% з.п.) методом прямої потенціометрії порівняли з результатами його визначення спектрофотометричним методом [2] (табл. 4).

Поряд з оцінками затрат часу, необхідного обладнання, вартості реактивів і т.д., вирішальну роль відіграє питання про відтворюваність результатів аналізу, що залежить від випадкових помилок. Треба визначити, чи зумовлена різниця значень S випадковими коливаннями, чи одна з методик має кращу відтворюваність. Для цього порівняли дисперсії обох методів за F -критерієм. Розраховували значення $F_{\text{експ}} = 46,38/10,60 = 4,38$ та $F_{\text{експ}} = 46,38/14,25 = 3,25$ і порівнювали його з табличним. Оскільки $F_{\text{експ}} > F_{\text{табл}}(P, f_1, f_2)$, то розбіжності S порівнюваних методик значущі, і за інших однакових умов потенціометричним методом одержані дані, що характеризуються кращою відтворюваністю.

Таблиця 4

Результати визначення атразину у ґрунті методами прямої потенціометрії та спектрофотометричним ($n = 10, P = 0,95$)

Методика	Атразин – ІСЕ	Знайдено, $(\bar{c} \pm \delta), \%$	S^2	S	S_r
Пряма потенціометрія Спектрофотометрія	Плівковий	$85,7 \pm 2,3$	10,60	3,26	0,04
	Твердоконтактний	$83,9 \pm 2,7$	14,25	3,78	0,05
		$83,0 \pm 4,9$	46,38	6,81	0,08

Близькість середніх результатів визначення атразину дозволяють зробити висновки про правильність даних, одержаних при аналізі за допомогою розроблених методик. Величини довірчих інтервалів для методик визначення препарату за допомогою атразин–ІСЕ різних конструкцій менші, ніж величина довірчого інтервалу результатів спектрофотометричного визначення атразину, отже, одержані більш надійні результати.

Метрологічні характеристики розроблених методик іонометричного контролю похідних триазину в торгових формах, воді, ґрунті та сільськогосподарській продукції свідчать про високу відтворюваність і правильність результатів аналізу. Запропоновані методики характеризуються високою чутливістю, точністю, експресністю і можуть бути рекомендовані для апробації в агрохімічних лабораторіях.

Література

1. *Методы* определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Справочник. Т.2. – М.: ВО "Агропромиздат", 1992. – 414 с.
2. *Методы* определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – М.: Колос, 1977. – 368 с.
3. *Никольский Б.П., Матерова Е.А.* Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 238 с.
4. *Камман К.* Работа с ионселективными электродами. – М.: Мир, 1980. – 283 с.
5. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

Стаття надійшла до редакції 25.06.12

О. В. Луганская¹, Н. П. Синяева¹, Л. О. Омелянчик¹, О. М. Наріжна²

¹Запорожский национальный университет, биологический факультет, кафедра химии ул. Жуковского, 66, г. Запорожье, Украина, 69600

² Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский институт пластических масс» ул. Ильича, 97, г. Донецк, Украина, 83059, blooding74@mail.ru

ЕКОАНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ ПРЯМОЙ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Резюме

Показана возможность использования разработанных ионоселективных электродов (плёночного в обычном выполнении и твердоконтактного с мембранным покрытием) как индикаторные и предложены методики прямого потенциометрического определения производных триазина в торговых формах, сельскохозяйственной продукции и объектах окружающей среды.

Ключевые слова: ионоселективные электроды, пестициды триазинового ряда, метод прямой потенциометрии.

O. V. Luganska¹, N. P. Sinyaeva¹, L. O. Omel'yanchik¹, O. M. Narizhna²

¹Zaporizhzhya National University

Department of chemistry

Zhukovsky str., 66, Zaporizhzhya, Ukraine, 69600

²The state enterprise «Ukrainian state scientific-research Institute of Plastics»

Ilyicha str., 97, Doneck, Ukraine, 83059, blooding74@mail.ru

ECOANALYTICAL CONTROL OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN THE REAL OBJECTS BY THE METHOD OF DIRECT POTENTIOMETRY

Summary

It is show that devised ion-selective electrodes (ordinary film electrodes and solid-state membrane-coated electrodes) can be used as the indicator ones. The procedures of the direct potentiometric determination of thiazine derivatives in trade forms, agricultural production and object of environment are proposed.

Key words: ion-selective electrodes, pesticides of thiazine series, method of direct potentiometry.