

УДК 543.070:541.49

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНЕБА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСУЛЬФОФЕНИЛФЛУОРОНА И ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА

Т. С. Чмиленко, Л. А. Иваница, Ф. А. Чмиленко*

Разработан спектрофотометрический метод определения содержания цинеба в картофеле и коммерческом образце фунгицида защитно-контактного действия в виде тройного металлополимерного комплекса (ТМПК) дисульфопенилфлуорон–полигексаметиленгуанидиний хлорид–цинк. Найдены оптимальные условия и спектрофотометрические характеристики комплекса, определено влияние посторонних ионов и производных дитиокарбаматов. Методика с использованием ТМПК позволяет определять содержания цинеба в интервале концентраций 0,1–10,0 мг/л.

Ключевые слова: спектрофотометрия, этилен-бис-дитиокарбамат цинка, 2,4-дисульфопенилфлуорон, полигексаметиленгуанидиний хлорид, тройной металлополимерный комплекс.

Фунгициды занимают особое место среди многочисленных видов загрязнений, вызывающих изменение экосистем. Их применение в борьбе с патогенными грибами растений приводит к накоплению в плодах и почве, что ставит вопрос о разработке экспрессных методов определения остаточных количеств фунгицидов в сельскохозяйственной продукции и объектах окружающей среды.

Производное дитиокарбаминовой кислоты, техническое название: дитан Z-78, дитекс, лонакол, аспор, кипцин, лонакол, парцат – цинеб относится к фунгицидам для опрыскивания зеленых растений, является составной частью фунгицида купрозан (смесь цинеба с комплексом гидроксида и хлорида меди) [1]. Принятое для Европейского союза ПДК дитиокарбаматов в пищевых продуктах составляет 2–7 мг/кг [2]. Согласно СанПиН № 2264-80, СанПиН №4630-88 и ТУ № 1287-75 значения ПДК цинеба: 0,2 мг/кг в почве; 0,03 мг/л в воде; 0,0004 мг/л в воде рыбохозяйственного назначения; 0,5 мг/л в воздухе. Максимально допустимое содержание цинеба в картофеле – 0,1 мг/кг, в зерновых – 0,2 мг/кг, в других растительных пищевых продуктах – 0,6 мг/кг, в малине, смородине, крыжовнике – не допускается.

Методы определения цинеба включают кислотный гидролиз дитиокарбамата до сероуглерода с последующим его газохроматографическим [4] и фотометрическим определением после адсорбции диэтиламинол с последующим образованием дитиокарбамата меди (предел обнаружения 5 мкг) [5], либо основаны на разложении цинеба соляной кислотой и дальнейшем определении цинка с сульфурасазеном [6]. Триоксифлуороны предложены как реагенты для определения дитиокарбаматных фунгицидов в присутствии цетилпиридиний бромида (интервал обнаружения 0,2–2,7 мг/л) [2,3]. Предел обнаружения известных методик определения цинеба значительно превышает ПДК, поэтому актуальной остается задача разработки новых чувствительных и экспрессных неразрушающих методик определения остаточных количеств цинеба.

Расширяют возможности аналитических методик и повышают чувствительность аналитической реакции органический реагент (ОР) – металл введением в систему третьего компонента – катионного полиэлектролита (кПЭ) [7]. Цель данной работы – разработка методики определения цинеба с пределом обнаружения на уровне ПДК по содержанию цинка дисульфопенилфлуороном, предорганизованным кПЭ.

Экспериментальная часть

Оптическую плотность растворов измеряли на регистрирующем спектрофотометре SPECORD M-40 (Германия, точность измерения $\pm 0,001A$), кислотность растворов контролировали на иономере универсальном ЕВ-74 со стеклянным индикаторным электродом марки ЕСЛ-6307 (ТУ 25.05.2234-77) и хлорсеребряным электродом сравнения марки ЕВЛ-1М3.

* Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара

тролитным эффектом поликатиона. Максимальной оптической плотности соответствует молярное соотношение ПГМГ : Zn : ДСФФ = 1 : 5 : 5.

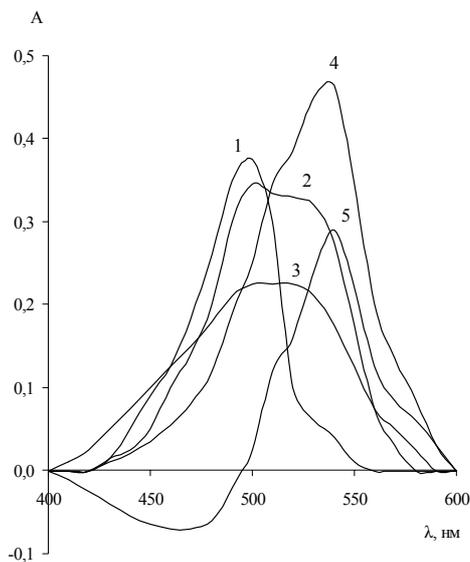


Рис. 2. Спектры поглощения: 1 – ДСФФ; 2 – ДСФФ – Zn; 3 – ДСФФ – ПГМГ; 4, 5 – ДСФФ – ПГМГ – Zn. Раствор сравнения – вода (1-4), ассоциат ПГМГ – ДСФФ (5).
 $C_{\text{ДСФФ}} = C_{\text{ПГМГ}} = C_{\text{Zn}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л; рН 8,5; $\ell = 1$ см.

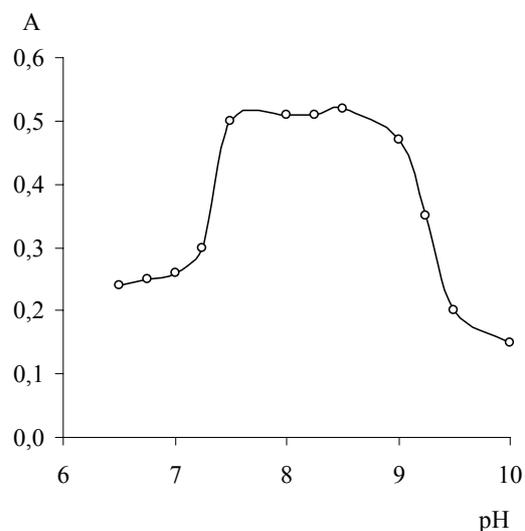


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов ПГМГ – ДСФФ – Zn от кислотности среды. $C_{\text{ДСФФ}} = C_{\text{ПГМГ}} = C_{\text{Zn(II)}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л; $\lambda = 540$ нм; рН 8,5; $\ell = 1$ см.

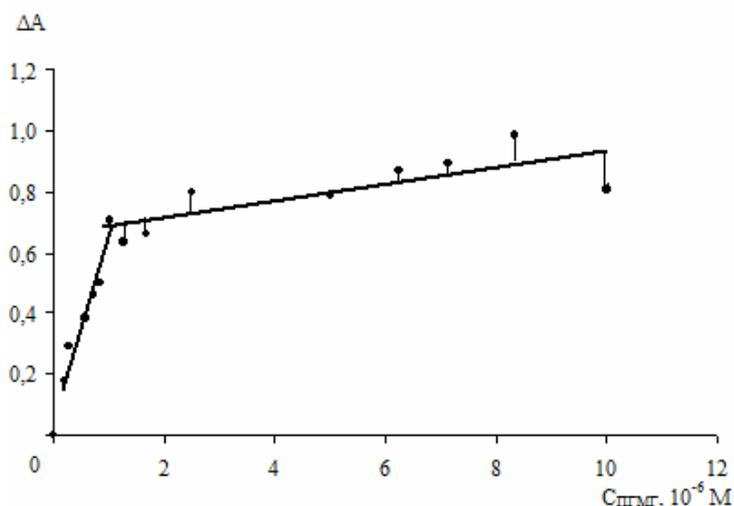


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов Zn – ДСФФ от концентрации ПГМГ. $\lambda = 540$ нм; рН 8,5; $\ell = 5$ см; $C_{\text{Zn}} = C_{\text{ДСФФ}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л. Раствор сравнения – система Zn – ДСФФ.

Молярное соотношение компонентов в ТМПК определено методом молярных отношений (рис. 5, а) при постоянной концентрации ПГМГ и методом Гиббса-Розенбома (рис. 5, б). Согласно [12] Zn с ДСФФ в водной среде образует два комплекса 1:1 (рН 8,5) и 1:2 (рН 10,0). В водно-полиэлектrolитном растворе методом молярных отношений найдены молярные соотношения Zn : ДСФФ 1 : 1 и 1 : 2 (насыщение по металлу) и 1 : 1 (насыщение по красителю).

Полимерные лиганды ПГМГ с ионами цинка образуют макрометаллохелатные комплексы [10]. При этом ПГМГ может занимать от 1 до 4 координационных мест Zn в области

$C_{\text{ПГМГ}} = 10^{-3}$ моль/л. Наличие незамкнутых изохром на треугольной диаграмме (рис. 5, б) показывает, что в разбавленных растворах ПГМГ макромолекула координирует два иона Zn (точка 2) или образует ассоциат состава ПГМГ(ДСФФ)₂ (точка 1). Образование тройного металлополимерного комплекса подтверждается наличием замкнутых изохром на треугольнике состава (точки 3 и 4 на рис. 5, б). Точки 3 и 4 (рис. 5, в) на четырехмерной диаграмме рассеяния соответствуют максимумам оптической плотности и позволяют предположить образование в растворе комплексов двух типов – ПГМГ : (Zn : ДСФФ)₂ и ПГМГ : (Zn : ДСФФ)₅, последний из которых характеризуется максимальной оптической плотностью.

Поверхность эффективности аналитического сигнала в тройной системе ПГМГ – ДСФФ – Zn (рис. 5,б) отражает взаимное влияние основных составляющих смеси и выражается уравнением зависимости оптической плотности от состава:

$A = 1,2461 \times X - 0,0687 \times Y + 0,5302 \times Z - 4,2469 \times X \times Y - 3,7867 \times X \times Z + 1,9541 \times Y \times Z + 21,7478 \times X \times Y \times Z$,
 где X, Y, Z – мольные доли ПГМГ, ДСФФ и Zn соответственно.

Образование ТМПК цинка с ПГМГ и ДСФФ представляет интерес для разработки экспрессной методики определения цинба, основанной на разрушении дитиокарбамата цинка при помощи ПГМГ с последующим фотометрическим определением цинка в виде ТМПК: ПГМГ – ДСФФ – Zn.

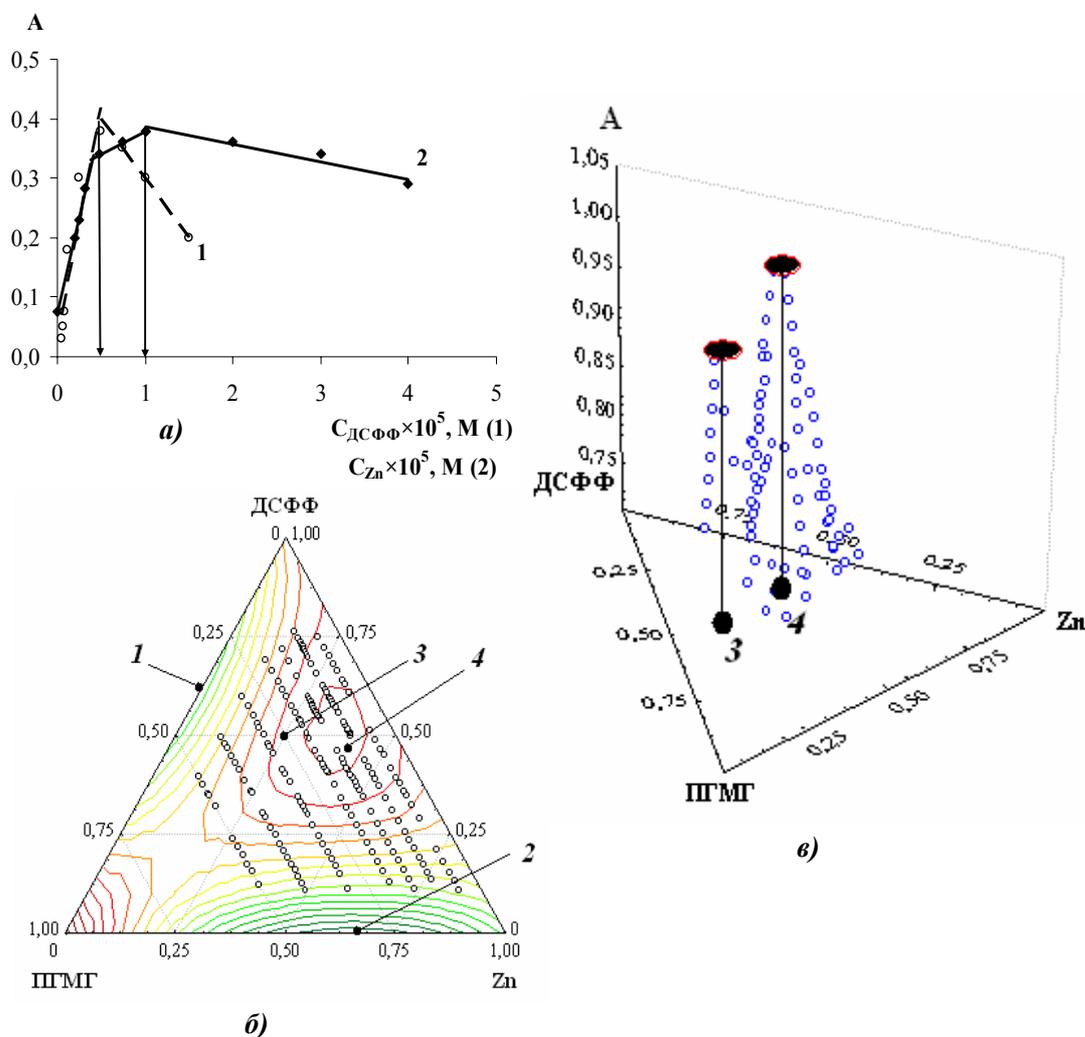


Рис. 5. Молярные отношения компонентов тройного металлополимерного комплекса: а – метод молярных отношений; б – треугольная диаграмма Гиббса-Розенбома; в – четырехмерная диаграмма рассеяния оптической плотности системы ПГМГ – ДСФФ – Zn. а) 1 – $C_{\text{Zn}} = C_{\text{ПГМГ}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л; 2 – $C_{\text{ДСФФ}} = C_{\text{ПГМГ}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л. б, в) $\Sigma C = 1 \times 10^{-5}$ моль/л; pH 8,5; $l = 5$ см.

Методика определения цинеба

Построение градуировочного графика

В мерные колбы емкостью 25 мл вносили 0,5 мл раствора ДСФФ с $C = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л, 1 мл раствора ПГМГ с $C = 2,5 \times 10^{-5}$ моль/л, 0,05; 0,12; 0,25; 0,5; 1,0; 1,75; 2,5; 5,0; 7,5 мл раствора цинеба с $C = 30,8$ мг/л, прибавляли 3 мл боратного буферного раствора с pH 8,5. Доводили объем бидистиллированной водой до метки, перемешивали и через 15 мин измеряли оптическую плотность раствора при 540 нм относительно холостого раствора, содержащего все реактивы, кроме цинеба. Градуировочный график (ГГ), представленный на рис. 6, линейен в диапазоне концентраций $C_{\text{цинеб}} = 0,1-10,0$ мг/л, чувствительность метода сопоставима с существующей методикой определения цинеба в виде фенилфлуоронового комплекса цинка в присутствии ЦПБ [2], интервал линейности расширен до 0,1–10,0 мг/л (для системы ДСФФ – Zn – ЦПБ 0,2-2,7 мг/л).

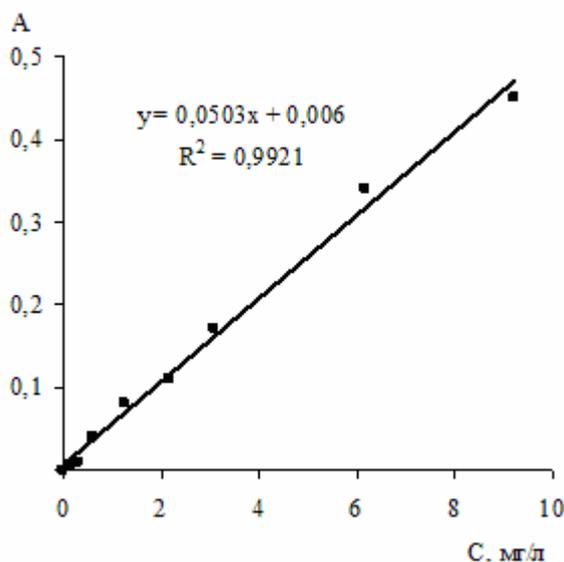


Рис. 6. Градуировочный график для определения цинеба. $C_{\text{ДСФФ}} = 5 \times 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{ПГМГ}} = 1 \times 10^{-6}$ моль/л, $\lambda = 540$ нм, $\ell = 5$ см, pH 8,5. Раствор сравнения – ДСФФ – ПГМГ.

Влияние мешающих катионов, анионов и дитиокарбамата натрия (набам) на определение цинеба в виде ТПМК: ПГМГ – ДСФФ – Zn приведены в таблице 1. Избыточное количество цинка, мешающее определению цинеба удаляют, проводя экстракцию цинеба в хлороформ. Мешают определению цинеба в любых количествах йоны: Fe(II), Fe(III), Cd(II), V(V), Cr(VI). Набам не мешает определению цинеба в концентрации ниже 300 мг/л.

Таблица 1. Влияние посторонних ионов на определение цинеба.

Анион	Концентрация, мг/л	Катион	Концентрация, мг/л
Cl ⁻	1000	Zn(II)	0,1
Br ⁻	150	Cu(II)	400
CO ₃ ²⁻	200	Co(II)	500
SO ₄ ²⁻	100	Mo(VI)	150
PO ₄ ²⁻	20	Mn(II)	50
C ₂ O ₄ ²⁻	200	Cr(III)	10
NO ₃ ⁻	150	Ca(II)	30

*В пробе $C_{\text{цинеб}} = 0,4$ мг/л.

Определение содержания цинеба в коммерческом образце фунгицида

Для анализа отбирали пробы фунгицида защитно-контактного действия «Цинеб 80%, с.п.» (ООО «Урожайная ферма»). Цинеб в присутствии влаги и света нестабилен, поэтому отбор пробы и проведение анализа проводили согласно рекомендациям [8].

Пробы «цинеб 80%, с.п.» массой 100 мг встряхивали в течении 1 ч. со 100 мл хлороформа. Фильтровали, массу осадка на фильтре учитывали при расчетах. Фильтрат выпаривали на во-

дяной бане (90°C), остаток растворителя удаляли в сушильном шкафу в потоке сухого воздуха (50°C). Сухой остаток цинеба растворяли в 0,1 моль/л гидроксида натрия и определяли в соответствии с процедурой, описанной для построения ГГ. В качестве альтернативного метода проводили атомно-абсорбционное определение цинеба по содержанию цинка в дитиокарбамате. При анализе (n=3, P=0,95) образцов с заявленным производителем содержанием цинеба 80% найдено спектрофотометрическим методом: $71,7 \pm 0,07\%$ ($S_r = 0,028$), атомно-абсорбционным: $71,8 \pm 0,04\%$ ($S_r = 0,017$).

Методика определения содержания цинеба в соке картофеля

Измельчали образцы картофеля на мелкой терке, отделяли сок от мякоти. Взвешивали 2 г картофельного сока на аналитических весах с точностью 0,0002 г, приливали известное количество цинеба и встряхивали смесь с хлороформом, готовили раствор и определяли содержание цинеба в соответствии с процедурой, описанной для построения ГГ. Результаты определений цинеба сведены в табл. 2. Альтернативным методом содержание цинеба по концентрации цинка в образце определено атомно-абсорбционным методом.

Таблица 2. Результаты определения содержания цинеба в картофеле (n=5, P=0,95)

Метод					
Спектрофотометрический			Атомно-абсорбционный		
Введено	Найдено	S_r	Введено	Найдено	S_r
0,60 мг/л	$0,61 \pm 0,06$ мг/л	0,02	0,60 мг/л	$0,59 \pm 0,07$ мг/л	0,03

Выводы

Для определения остаточных количеств фунгицида «Цинеб» разработана простая, экспрессная, чувствительная спектрофотометрическая методика, основанная на разрушении дитиокарбамата цинка катионным полиэлектролитом и последующем спектрофотометрическом определении в виде тройного металлополимерного комплекса ПГМГ – ДСФФ – Zn. Взаимодействие цинка с 2,4-дисульфобензилфлуороном в присутствии полигексаметиленгуанидиний хлорида проводят при pH 8,5, большинство сопутствующих ионов и дитиокарбамат натрия, допустимы при определении в значительных количествах. Чувствительность методики на уровне ПДК цинеба для картофеля и ниже ПДК для других растительных продуктов ($C_{\min} = 0,1$ мг/л, $\varepsilon = 7,2 \times 10^4$).

Литература

1. Иванова С.Н. Фунгициды и их применение // Труды Всесоюзного химического общества им. Д.Н. Менделеева. – 1964. – Т. 9. – №5. – С. 496-503.
2. Malik A.K., Kapoor J., Rao A.L.J. Simple and sensitive spectrophotometric determination of ziram, zineb and ferbam in commercial samples and foodstuffs using phenylfluorone / J. Environ. Monit. – 2000. – №2. – P. 367-371.
3. Zaijun L, You F, Zhongyun L, Jian T. Spectrophotometric determination of iron(III)-dimethyldithiocarbamate (ferbam) using 9-(4-carboxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone / Talanta, 2004. – V. 63. – P. 647-651.
4. Патент RU № 2013771. Способ количественного определения цинеба в кормовых корнеплодах // Халиулин Г.Л., Студенцов Ю.В., Марушкин Е.А., Сметов П.К. Опубл. 30.05.1994.
5. Prez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Toms V., Casajs R. Flow-injection fluorimetric determination of nabam and metham / Talanta, 1996. – V. 43. – P. 193-201.
6. Перегуд Е. А. Санитарно-химический контроль воздушной среды. Справочник. Л., «Химия», 1978. – 336 с.
7. Чмиленко Т. С. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе: моногр. / Т. С. Чмиленко, Ф. А. Чмиленко. – Д.: Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.
8. Мельников Н.Н. Пестициды — М.: Химия, 1987. — 712 с.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Наука, 1964. – 202 с.

10. Нижник В.В., Нижник Т.Ю., Малишева М.Л., Астрелін І.М. Асоціація іонів металів з водорозчинним полігексаметиленгуанідом солянокислим / Вопр. хімії і хімтехн. – 2006. – №6. – С. 120-124.
11. Чмиленко Т.С., Ключник Л.О., Пшедзял А.М., Чмиленко Ф.О. Асоціати дисульфофенілфлуорону з полігексаметиленгуанідом як аналітична форма для визначення вітаміну В12 // Вопр. хімії і хімтехн. – 2011. – №5. – С. 85-89.
12. Чмиленко Т. С., Чёрный А. Н., Чмиленко Ф. А. Спектрофотометрическое определение кобальта(II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в присутствии полигексаметиленгуанидиний хлорида // Вестн. ДНУ: Химия. – 2010. – №12. – С. 10-14.
13. Чмиленко Т. С., Чёрный А. Н., Соловьёва А. С., Чмиленко Ф.А. Определение содержания металлов системой азокраситель–полигексаметиленгуанидиний хлорид–соль металла / Вестн. ДНУ. Сер. Ракетно-космическая техника.–2010. – №15. – С. 47-53.
14. Назаренко В.А., Бирюк Е.А., Рубель А.П., Ульянова Т.Н. Триоксифлуороны как фотометрические реагенты на цинк / Журн. аналит. хим. – 1978. – Т. 33. – №5. – С. 903-908.
15. Чмиленко Т.С., Ключник Л.А., Бохан Ю.В., Чмиленко Ф.А. Особенности поведения салицилфлуорона в водно-полиэлектrolитных растворах / Вопр. хімії і хімтехн. – 2010. – №6. – С. 86-91.

References

1. Ivanova S.N. Fungicidy' i ih primeneniye // Trudy' Vsesoyuznogo himicheskogo obsch'estva im. D.N. Mendeleeva. -1964. - T. 9. – №5. - PP. 496-503.
2. Malik A.K., Kapoor J., Rao A.L.J. Simple and sensitive spectrophotometric determination of ziram, zineb and ferbam in commercial samples and foodstuffs using phenylfluorone / J. Environ. Monit. – 2000. – №2. – PP. 367-371.
3. Zaijun L, You F, Zhongyun L, Jian T. Spectrophotometric determination of iron(III)-dimethyldithiocarbamate (ferbam) using 9-(4-carboxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone / Talanta, 2004. – V. 63. – P. 647-651.
4. Pat. RU № 2013771. Sposob kolichestvennogo opredeleniya cineba v kormovy'h korneplodah // Haliulin G.L., Studencov Yu.V., Marushkin E.A., Smetov P.K. Opubl. 30.05.1994.
5. Prez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Toms V., Casajs R. Flow-injection fluorimetric determination of nabam and metham / Talanta. – 1996. – V. 43. – PP. 193-201.
6. Peregud E. A. Sanitarno-himicheskiiy kontrol' vozdushnoy sredy'. Spravochnik. L.: Himiya, 1978. - 336 p.
7. Chmilenko T. S. Analiticheskaya himiya polie`lektrolitov i ih primeneniye v analize : monogr. / T. S. Chmilenko, F. A. Chmilenko. - D.: DNU, 2012. - 224 p.
8. Mel'nikov N.N. Pesticidy'. - M.: Himiya, 1987. — 712 p.
9. Korostelev P.P. Prigotovleniye rastvorov dlya himiko-analiticheskikh rabot. Izd. 2-e, pererab. i dop. - M.: Nauka, 1964. - 202 p.
10. Nijnik V.V., Nijnik T.YU., Malisheva M.L., Astrelin I.M. Asoci'aci'ya i'oni'v metali'v z vodorozchinnim poli'geksametilenguani'dinom solyanokislim / Vopr. himii i himtehn. - 2006. - №6. - PP. 120-124.
11. Chmilenko T.S., Klyuchnik L.O., Pshedzyal A.M., Chmilenko F.O. Asoci'ati disul'fofeni'lfluoronu z poli'geksametilenguani'dinom yak anali'tichna forma dlya viznachennya vi'tami'nu B12 // Vopr. himii i himtehn. - 2011. - №5. - PP. 85-89.
12. Chmilenko T.S., Che'rny'y A.N., Chmilenko F.A. Spektrofotometrcheskoe opredeleniye kobal'ta(P) s 4-(2-piridnlazo)rezorcnnom v prisutstvii poligeksametilenguaniidiniy hlorida // Vestn. DNU: Ximiya. - 2010. - №12. - PP. 10-14.
13. Chmilenko T.S., Che'rny'y A.N., Solov'e'va A.S., Chmilenko F.A. Opredeleniye soderjaniya metallov sistemoy azokrasitel'-poligeksametilenguaniidiniy hlorid-sol' metalla / Bestn. DNU. Ser. Paketno-kosmicheskaya tehnika.-2010.- №15. - PP. 47-53.
14. Nazarenko V.A., Biryuk E.A., Rubel' A.P., Ul'yanova T.N. Trioksisfluorony' kak fotometricheskie reagenty' na cink / J. Analit. Chem. - 1978. - T. 33. - №5. - PP. 903-908.
15. Chmilenko T.S., Klyuchnik L.A., Bohan Yu.V., Chmilenko F.A. Osobennosti povedeniya salicilfluorona v vodno-polie`lektrolitny'h rastvorah / Vopr. himii i himtehn. - 2010. - №6. - PP. 86-91.

Поступила в редакцию 30 июня 2012 г.

Т. С. Чмиленко, Л. О. Іваниця, Ф. О. Чмиленко. Спектрофотометричне визначення цинебу з використанням дисульфобензилфлуорону та полігексаметиленгуанідиній хлориду.

Розроблений спектрофотометричний метод визначення вмісту цинебу в картоплі та комерційному зразку фунгіциду захисно-контактної дії у вигляді потрійного металополімерного комплексу дисульфобензилфлуорон–полігексаметиленгуанідиній хлорид–цинк. Знайдені оптимальні умови та спектрофотометричні характеристики комплексу, визначений вплив сторонніх іонів і похідних дитіокарбаматів. Методика з використанням ПМПК дозволяє визначати вміст цинебу в інтервалі концентрацій 0,1-10,0 мг/л.

Ключові слова: спектрофотометрія, етилен-біс-дитіокарбамат цинку, 2,4-дисульфобензилфлуорон, полігексаметиленгуанідиній хлорид, потрійний металополімерний комплекс.

T. S. Chmilenko, L. A. Ivanitsa, F. A. Chmilenko. Spectrophotometric determination of zineb with disulfo-phenylfluorone and polyhexamethyleneguanidine chloride.

Spectrophotometric method for the determination of Zineb in potatoes and commercial sample of fungicide in the form of ternary metal-polymer complex disulfo-phenylfluorone–polyhexamethyleneguanidine chloride – Zn is presented. Optimal conditions, spectrophotometric characteristics of the complex and the effect of foreign ions and derivatives of dithiocarbamates is determined. The procedure with the using of TMPC allows to determine the content of Zineb in the concentration range of 0,1-10,0 mg/l.

Key words: spectrophotometry, zinc ethylene-bis-dithiocarbamate, 2,4-difulophenylfluorone, polyhexamethyleneguanidine chloride, ternary metal-polymer complex.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).