

Визначення 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти методом спектрофотометрії

Установлено оптимальні умови спектрофотометричного визначення 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти, що ґрунтується на її здатності утворювати іонний асоціат з основним барвником 5-нітро-астрафлосином. Визначення 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти можна проводити за концентрації в розчині 8,0–44,0 мкг/мл при рН 3. Розроблено екстракційно-спектрофотометричну методику, придатну для визначення в засобах захисту рослин.

Ключові слова: спектрофотометрія, іонний асоціат, 2,4-дихлорфеноксицтова кислота.

Постановка наукової проблеми та її значення. 2,4-дихлорфеноксицтова кислота (2,4-Д) широко використовується в сільському господарстві як гербіцид для захисту рослин від шкідників. Оскільки гербіциди мають здатність проникати в кореневу систему рослин, то виникає потреба розробити методику для визначення мікрокількостей цих речовин у різних об'єктах.

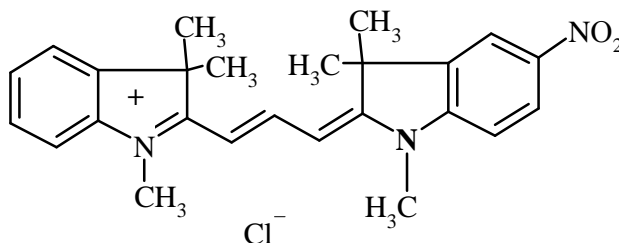
2,4-дихлорфеноксицтова кислота (2,4-Д) – біла кристалічна речовина, $t_{пл}$ 141 °С, $t_{кип}$ 160 °С при 52 Па. Чиста кислота майже не має запаху. Малорозчинна у воді (при 20 °С 520 мг в 1 л води), добре розчинна в більшості органічних розчинників та лугах, $pK_a = 2,64$. Кислота стійка при зберіганні і в кристалічному стані, і у вигляді розчинів [2].

У літературі описано досить багато методик визначення 2,4-Д у різних об'єктах, серед них електродні [5; 7], спектрофотометричні [3; 4; 12], хроматографічні [9–11; 13; 14], метод мас-спектрометрії [6].

Відомі спектрофотометричні методики застосовують паралельно з хроматографічними, тому залишається актуальним питання розробки нової методики визначення 2,4-Д, яка б містила невелику кількість дій, тобто була простою, експресною та чутливою.

Мета дослідження – вивчення умов утворення та екстракції іонного асоціату (ІА) 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти з основним барвником поліметинового ряду 5-нітро-астрофлосином та розробка нової чутливої методики екстракційно-фотометричного визначення 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти на основі одержаного ІА.

Експериментальна частина. Як реагент у роботі використовували поліметиновий барвник 1,3,3-триметил-5-нітро-2-[(Е)-3-(1,3,3-триметил-2,3-дигідроген-1Н-2-індолініліден)-1-пропеніл]-3Н-індолю хлорид (**5НІК**).



Початковий розчин 2,4-Д готували, розводячи точну наважку в 0,2 М розчину NaOH, далі доводили розчин до рН = 8,5 універсальною буферною сумішшю та до мітки бідистильованою водою. Розчин барвника готували розведенням точної наважки в бідистильованій воді. Під час дослідів були використані розчини з концентрацією 10^{-3} моль/л.

Вимірювання проводилися на спектрофотометрі СФ-2000 (ЛОМО, Росія), товщина скляних кювет, які використовувалися для аналізу, становить 0,3 см. Значення рН досліджуваних розчинів контролювали з допомогою іонміра AI-123 (MLsoft Instruments, Україна). Універсальний буферний розчин отримували змішуванням 0,2 моль/л розчину NaOH із розчином 0,04 моль/л H_3BO_3 , H_3PO_4 та CH_3COOH по кожній для досягнення рН 3.

Як екстрагент використовували розчинник толуен (Макрохим).

Підготовка 2,4-Д-вмісних препаратів до аналізу. Відбирали певний об'єм аміної солі 2,4-Д. рН 3 встановлювали за допомогою універсальної буферної суміші. Отриманий розчин доводили до мітки бідистильованою водою у колбі на 250 мл.

Певний об'єм суспензії бутилового ефіру 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти переносили в мірну склянку. Проводили гідроліз 10 М розчином NaOH [1]. За допомогою буферної суміші кислот встановлювали рН 3. Далі проводили дії, що описані вище.

Порядок зливання реактивів під час аналізу. У пробірки з притертими корками додавали 8,0–44,0 мкг/мл 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти, вносили 0,5 мл буферного розчину з рН 3 та 0,8 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину 5-нітро-астрофлосину та 2,0 мл 2 М розчину Na_2SO_4 . Доводили об'єм розчину до 5 мл бідистильованою водою. Вміст пробірок перемішували і додавали 5 мл екстрагента. Екстрагування проводили протягом 1 хв. Отриманий екстракт відділяли, центрифугували й вимірювали оптичну густину за довжини хвилі 554,0 нм. Паралельно проводили контрольний дослід (без 2,4-Д).

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Відомо, що неодмінною умовою утворення й екстракції іонних асоціатів є можливість одночасного існування в розчинах аніонної форми визначуваної речовини та катіонної однозарядної форми основного барвника. Константи протолізу для 5-нітро-астрофлосину мають значення $\text{p}K_1 = -3,48$, а $\text{p}K_2 = 11,8$ [8]. На основі цих даних розраховано діаграму виходу різних форм 2,4-Д та АФ залежно від рН (рис. 1 а, б). Екстракцію доцільно проводити при рН 2–4, оскільки в цьому разі спостерігається максимальне значення ступеня вилучення ІА, а значення оптичної густини холостого розчину є мінімальним. Окрім того, за цих умов досягається стійкість забарвлення органічного шару щонайменше кілька годин. Для подальшого дослідження було обрано рН 3,0.

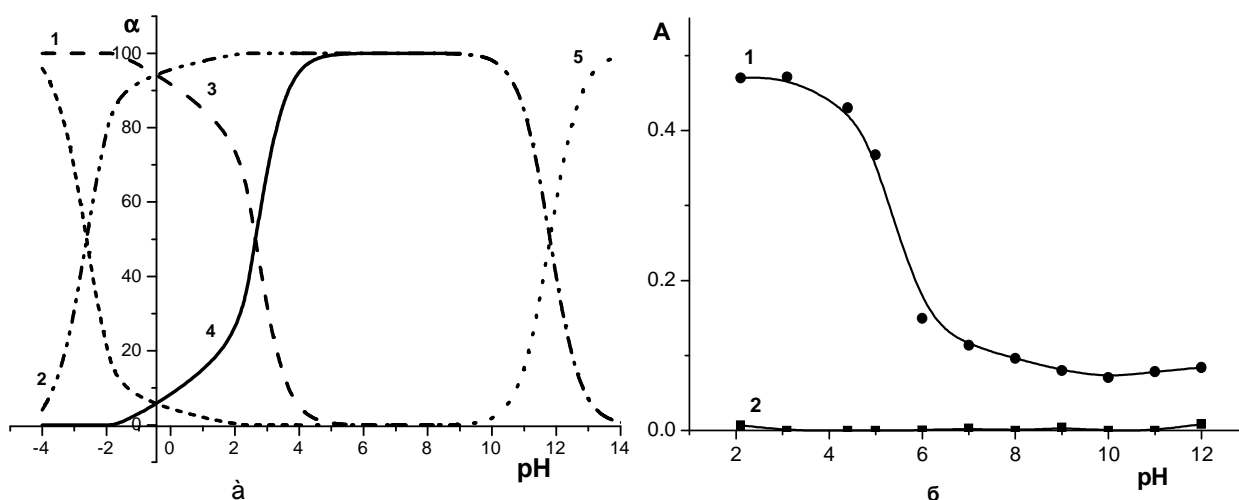


Рис. 1. Діаграма розподілу 2,4-Д та 5НІК, а також вплив рН водної фази на утворення та екстракцію іонного асоціату 2,4-Д–5НІК ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л 2,4-Д, $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л 5НІК): а) 1 – RH^+ ; 2 – R^+ ; 3 – $\text{H}_2,4\text{-D}$; 4 – 2,4-Д; 5 – RON ; б) 1 – іонний асоціат, 2 – холостий дослід

На рисунку 2 подано спектри водних розчинів 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти, основного барвника 5НІК у різних формах – іонній R^+ , протонованій HR^{2+} , гідролізованій RON та толуєнного екстракту ІА 2,4-Д із 5НІК. Протонована та гідролізована форми не здатні утворювати іонні асоціати. Найбільший інтерес для хіміко-аналітичних цілей має однозарядна форма барвника.

Склад ІА встановлений методами ізомоларних серій та зсуву рівноваги. Із рисунків видно, що при екстракції іонних асоціатів 2,4-Д із дослідженими ПБ утворюється ІА складу $(\text{R}^+)(2,4\text{-D})$ 2:3.

Цікаво, що введення солей (натрій та магній сульфату) покращує вилучення ІА 2,4-Д і значно збільшує аналітичний сигнал, що можна пояснити ефектом висолювання. Найбільш повно ІА вилучається при концентрації Na_2SO_4 0,8 моль/л (рис. 3). Такі умови було використано під час подальших досліджень.

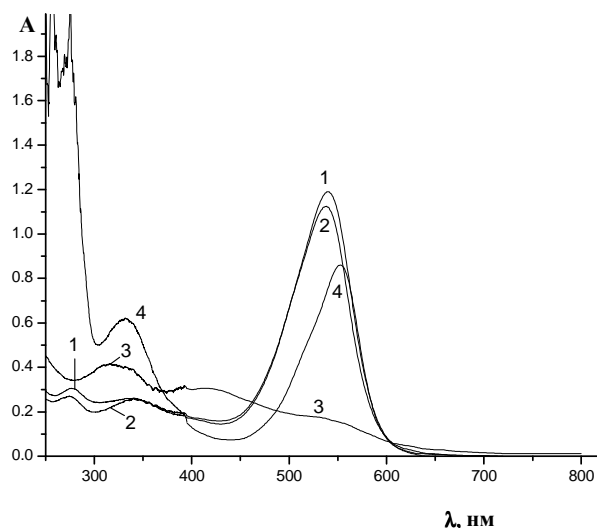


Рис. 2. Спектри світлопоглинання водних розчинів: 5НІК – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (RH^{2+} (1) $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,4$ моль/л; R^+ (2) рН 3,0; ROH (3) рН 13,0); екстракту ІА (4) толуеном ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л 2,4-Д) рН 3,0)

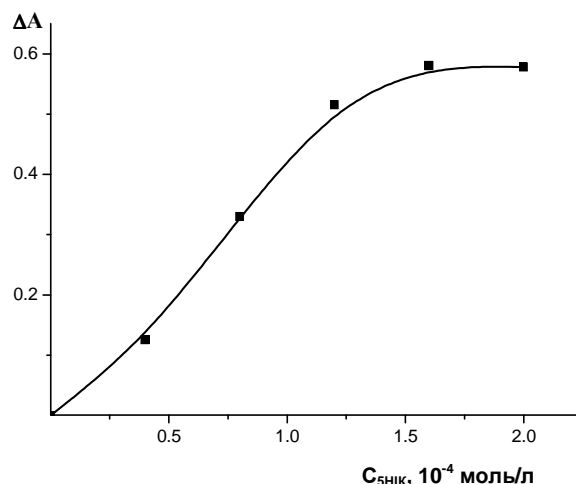


Рис. 3. Залежність оптичної густини від концентрації висоловача; ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л 2,4-Д, $1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л 5НІК); рН = 3,0, $l = 0,3$ см, $\lambda = 540,0$ нм; 1 – NaSO_4 , 2 моль/л; 2 – MgSO_4 , 2 моль/л

Дослідження впливу концентрації основного барвника на екстракцію ІА показало, що така залежність описується кривою насичення. Зі збільшенням концентрації барвника оптична густина зростає, досягаючи максимального значення при концентрації барвника $(1,6\text{--}2,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 4). Отже, оптимальною умовою утворення та екстракції ІА 2,4-Д та 5НІК є $1,6 \cdot 10^{-4}\text{--}2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л барвника.

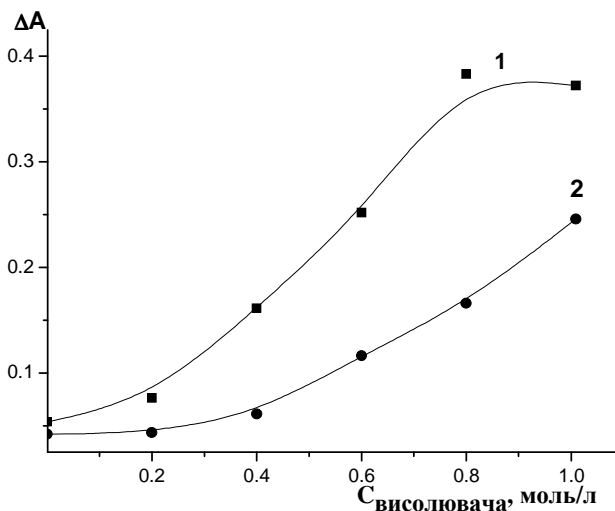


Рис. 4. Вплив концентрації барвника на утворення та екстракцію толуеном ІА 2,4-Д ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л 2,4-Д, $0,8$ моль/л Na_2SO_4 , рН = 3,0)

Встановлено, що інтенсивність утворення та екстракції іонного асоціату прямо пропорційно залежить від вмісту 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти у водній фазі у концентраційному діапазоні $8,0\text{--}44,0$ мкг/мл. Лінійна залежність описується рівнянням $A = 0,0055 + 0,0154 \cdot C_{2,4\text{-Д}}$. На основі отриманих даних було розроблено методику визначення 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти екстракційно-фотометричним методом.

Методика визначення 2,4-дихлорфеноксицтової кислоти. У пробірки вносимо від $4 \cdot 10^{-6}$ до $2,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л 2,4-Д, додаємо 0,5 мл буфера з рН = 3,0, 0,8 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л барвника 5НІК та 2 мл 2 моль/л розчину Na_2SO_4 . Доводимо до об'єму 5 мл бідистильованою водою. Вміст пробірок перемішуємо та додаємо по 5 мл толуену. Екстракцію проводимо протягом 1 хв. Потім екстрагент відділяємо, центрифугуємо та вимірюємо оптичну густина при довжині хвилі 554,0 нм у кюветах 0,3 см.

Розроблену методику використовували для визначення 2,4-дихлорфеноксоцтової кислоти в засобах захисту рослин. Результати аналізу подано в таблиці 1.

Таблиця 1

Вміст 2,4-Д у засобах захисту рослин

Гербіцид	Форма випуску; вміст 2,4-Д	$x_{\text{ср}} \pm \Delta x$	S^2	RSD	R, %
«Хлібодар», Китай	Емульсія; 395,5 г	$394,2 \pm 2,0$	0,67	0,21	99,7
«Пріма», Австрія	Емульсія; 199,1 г	$198,8 \pm 1,1$	0,18	0,21	99,8
«Діален Супер», Швейцарія	Розчин; 319,4 г	$319,2 \pm 0,7$	0,09	0,09	99,9

На основі проведених досліджень розроблено й апробовано нову чутливу екстракційно-спектрофотометричну методику визначення 2,4-дихлорфеноксоцтової кислоти у 2,4-Д-вмісних гербіцидах, що ґрунтується на здатності 2,4-дихлорфеноксоцтової кислоти утворювати сполуку типу іонних асоціатів з основним барвником – 5НІК (5-нітро-астрафлосином), яка добре екстрагується органічними розчинниками, у цьому разі – толуеном.

Висновки. Установлено, що 2,4-дихлорфеноксоцтова кислота здатна утворювати іонний асоціат складу 3:2 із барвником поліметинового ряду 5-нітро-астрафлосином (5НІК) у кислому середовищі (рН 2–4). Отриманий асоціат добре екстрагується толуеном, що забезпечує можливість спектрофотометричного визначення 2,4-дихлорфеноксоцтової кислоти в лінійному діапазоні концентрацій 8,0–44 мкг/мл. Розроблена методика дає можливість проводити визначення вмісту діючої речовини в засобах захисту рослин на основі 2,4-Д.

Джерела та література

- ГОСТ 52730-2007. Вода питьевая. Методы определения содержания 2,4-Д. – Введен 2007-07-26. – М. : Стандартинформ, 2007.
- Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М. : Химия, 1987. – 712 с.
- Попов С. А. Спектрофотометрическое определение 2,4-дихлорфеноксуксусной кислоты после сорбционного концентрирования на полимере с молекулярными отпечатками / С. А. Попов, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 3. – С. 11–13.
- Clarkson Y. C. 2,4-D degradation in monoculture biofilm reactors / Y. C. Clarkson, A. R. Harker // Water Reseach. – 1993. – P. 1275–1284.
- Deng A. P. A multichannel electrochemical detector coupled with an ELISA microtiter plate for the immunoassay of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid / A. P. Deng, H. Yang // Sensors Actuators B: Chem. – 2007. – Vol. 124. – P. 202–208.
- Ding W. H. Analysis of chlorophenoxyacid herbicides in water by large-volume on-line derivatization and gas chromatography-mass spectrometry / W. H. Ding, C. H. Liu, S. P. Yeh // J. Chromatogr. A. – 2000. – Vol. 896, № 1–2. – P. 111.
- Electrochemical sensor for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using molecularly imprinted polypyrrole membrane as recognition element / Chenggen Xie, Shan Gao, Qingbao Guo, Ke Xu // Microchim Acta. – 2010. – P. 145–152.
- Kormosh Zh. The state and chemical-analitical properties of certain polymethine dyes in aqueous solutions / Zh. Kormosh, Y. Bazel, A. Tolmachov // Acta Chim. Slov. – 2002. – Vol. 49. – P. 795–804.
- Mierzwa S. Gas-liquid chromatographic method with electron-capture detection for the determination of some phenoxyacetic acid herbicides in water as their 2,2,2-trichloroethyl esters / S. Mierzwa, S. Witek // J. Chromatography. – 1977. – Vol. 136. – P. 105.
- Olson B. A. Rapid, simple procedures for the simultaneous gas chromatographic analysis of four chlorophenoxy herbicides in water and soil samples / B. A. Olson, T. C. Sneath, N. C. Jain // J. Agric. Food Chem. – 1978. – Vol. 26. – P. 640.
- Osadchuk M. Isolation of chlorophenoxy herbicides on columns of glass beads / M. Osadchuk, E. Salahub, P. Robinson // J. Assoc. Off. Anal. Chem. – 1977. – Vol. 60. – P. 1324.
- Que Hee S. S. The phenoxyalkanoic herbicides / S. S. Que Hee, G. R. Sutherland // Chemistry Analysis and Enviromental Pollution, USA. – 1981.
- Tuzimski T. Correlation of retention parameters of pesticides in normal- and reversed-phase systems and their utilization for the separation of a mixture of 14 triazines and urea herbicides by means of two-dimensional thin-layer chromatography / T. Tuzimski, E. Soczewinski // J. Chromatogr. A. – 2002. – Vol. 961, № 2. – P. 277–283.

14. Zenkevich I. G. Optimum Analytical Parameters for the Chromatographic Characterization of Pesticides / I. G. Zenkevich, O. K. Ostroukhova, V. I. Dolzhenko // Zhourn. Analit. Khim. – 2002. – Vol. 57, № 1. – P. 43–48.

Кормош Жолт, Журба Катерина. Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты спектрофотометрическим методом. Установлены оптимальные условия спектрофотометрического определения 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, которые основываются на ее способности образовывать ионный ассоциат с основным красителем 5-нитро-астрарфоксином. Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты можно проводить в растворе в концентрационных пределах 8,0–44,0 мкг/мл при pH 3. Разработанная экстракционно-спектрофотометрическая методика используется для определения мефенаминовой кислоты в фармацевтических формах.

Ключевые слова: спектрофотометрия, ионный ассоциат, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота.

Kormosh Zholt, Zhurba Katerina. Determination of 2,4-Dichlorphenoxyacetic Acid by Spectrophotometric Metod. The optimal conditions for the spectrophotometric determination of 2,4-dichlorphenoxyacetic acid, based on its ability to form an ion associate with the basic dye 5-nitro-astraphoxin. Determination of 2,4-dichlorphenoxyacetic acid can be performed in solution at concentration ranges of 8,0–44,0 mg/ml at pH 8. Developed extraction spectrophotometric method suitable for the determination of plant protection products.

Key words: Spectrophotometry, Ion Associate, 2,4-Dichlorphenoxyacetic Acid.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії
01.02.2013 р.

УДК 543.554

Тетяна Савчук

Потенціометричний сенсор для визначення пентахлорфенолу

Досліджено умови утворення та властивості іонних асоціатів пентахлорфеноляту з основним барвником. Установлено склад і властивості іонного асоціату, виготовлено лабораторні зразки сенсорів різного складу та оптимізовано їх склад. Створено лабораторні зразки твердоконтактних потенціометричних сенсорів для визначення пентахлорфенолу. Розроблено новий пастовий пентахлорфенолят-чутливий сенсор, який як електродоактивну речовину містить іонний асоціат пентахлорфеноляту бутилродаміну. Інтервал лінійності електродної функції сенсора має межі від $1 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, крутизна електродної функції становить 72 ± 1 мВ/рС, робочий інтервал pH – 7,0–11,5. Розроблено нову методику, придатну для аналізу природних об'єктів. Методика може бути застосована в заводських та клінічних лабораторіях.

Ключові слова: пентахлорфенол, потенціометричний сенсор.

Постановка наукової проблеми та її значення. Пентахлорфенол – це білий або коричневий порошок із характерним фенольним запахом. Він високотоксичний, належить до сильних канцерогенів групи B2, що здатні викликати неадекватні зміни в людському організмі. При отруєнні ним відчуваються сильні головні болі, спрага, втомлюваність, пітливість, підвищується температура тіла.

Пентахлорфенол (ПХФ) використовують як консервант для обробки деревини, а також як фунгіцид, гербіцид, бактерицид та інсектицид.

Гранично допустима концентрація (ГДК) ПХФ у воді становить 0,010 мг/дм³, а орієнтовно безпечний рівень у модельних середовищах – 0,021 мг/дм³ [10]. Установлено, що мінімальна добова доза ПХФ при оральному вживанні становить 0,005 мг/кг/доба, а при хронічному – 0,001 мг/кг/доба [6; 10; 22].

Для його визначення запропоновано різні методи: рідинно-рідинна мікроекстракція з використанням рідинної хроматографії. Такий комбінований метод характеризується хорошою лінійністю 0,1–1000 мг/л та межею виявлення, яка становить 0,03 мг/л [16]. Недоліком методу є використання дорогої апаратури.

Описано методику спектрофотометричного визначення при сумісній присутності пентахлорфенолу та 2,4,5-трихлорфенолу. Межа визначення для пентахлорфенолу лежить у межах концентрацій