

ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАЗИНА И МЕТАЗИНА ЭОЗИНОМ

Е. Н. ОВСЕПЯН, Л. Г. МУШЕГЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и М. А. БАБАЯН

Ереванский государственный университет

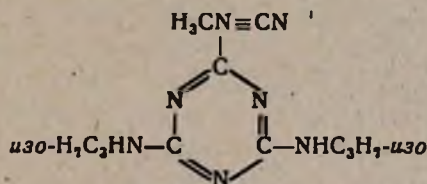
Поступило 12 IV 1985

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения сульфазина и метазина эозином. Установлены оптимальные условия определения: pH водной фазы 9—11,3, пределы обихаржения 0,9 (сульфазин) и 0,7 мкг/мл (метазин), градуировочный график прямолинеен до концентрации 150 и 120 мкг/мл для сульфазина и метазина, соответственно. Метод применен для определения гербицидов в воде и картофеле. Диапазон определяемых содержаний сульфазина в воде 0,06—6,0 мкг/л, метазина в картофеле 0,2—15,0 мкг/кг, в воде 0,07—7,5 мкг/л.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 7.

Для определения производных триазина, используемых в качестве гербицидов, применены потенциометрический, колориметрический и спектрофотометрический методы [1], среди которых низким пределом обнаружения выгодно отличается последний.

В последнее время для борьбы с сорняками овощных культур применяются метазин—2-(N-метил-N-цианамино)-4,6-бисизопропиламино-симм-триазин—и его сернокислая соль—сульфазин.



Вследствие малой растворимости более удобным для применения является сульфазин, который в почве и растениях превращается в метазин. Ранее нами был предложен экстракционно-абсорбциометрический метод определения этих веществ [2, 3].

Настоящее сообщение посвящено разработке экстракционно-флуориметрического метода их определения.

Экспериментальная часть

Стандартные растворы метазина и сульфазина готовили растворением навесок препаратов соответственно в дихлорэтано и дистиллированной воде. Раствор эозина (тетрабромфлуоресцеин) готовили растворением навески красителя в соответствующем буфере. Равновесные значения pH водной фазы измеряли стеклянным электродом с применением потенциометра pH-340. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А, а спектры флуоресценции—на спектрофлуориметре «Перкин-Элмер MPF-43». Интенсивность флуоресценции эк-

страктов измеряли на приборе, сконструированном по несколько видоизмененной схеме флуориметра ФО-1 [4]. Флуоресценцию возбуждал лампой накаливания и регистрировали фотоумножителем ФЭУ-38. В качестве скрещенных светофильтров применяли образцовые цветные стекла: первичные СС4+С36—21 ($\times 2$) + СЗС-22, вторичные ОС-13.

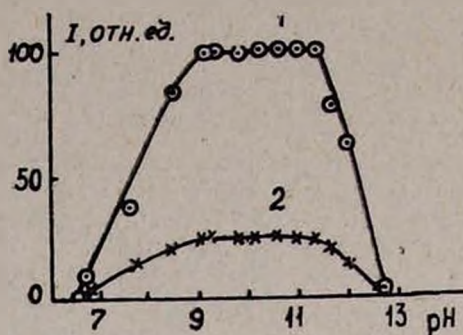


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции дихлорэтановых экстрактов эозината сульфазина (1) и эозина от кислотности водной фазы ($C_{\text{сульф.}} = 3,6 \cdot 10^{-5} M$, $C_{\text{эозина}} = 3,0 \cdot 10^{-4} M$; $V_{\text{водн.}} = V_{\text{орг.}} = 5 \text{ мл.}$

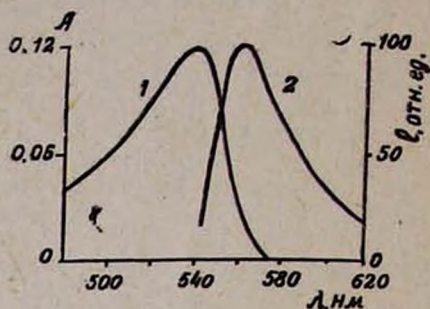


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) дихлорэтановых экстрактов эозината сульфазина.

Сульфазин и метазин с эозином образуют экстрагируемый дихлорэтаном ионный ассоциат, экстракты которого имеют яркую желто-зеленую флуоресценцию. При применении дихлорэтана в качестве экстрагента извлечение простой соли красителя незначительно. Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов от кислотности водной фазы изучена в интервале pH 6—13. Как видно из рис. 1, дифференциальная интенсивность флуоресценции экстрактов имеет постоянное и максимальное значение в интервале pH 9,0—11,3. При этих значениях pH эозин находится в форме R^{2-} [5, 6]. Максимумы на спектрах возбуждения и светопоглощения дихлорэтановых экстрактов эозина, полученных из водных фаз при pH 10,2, находятся в области $\lambda = 520 \text{ нм}$, а флуоресцентного излучения—540 нм. Образование ионного ассоциата приводит к батохромному смещению полосы поглощения. Соответствующие максимумы экстрактов ионных ассоциатов находятся в областях длин волн 540 и 560 нм. Максимальное извлечение ионных ассоциатов дихлорэтаном наблюдается при содержании 8-кратного избытка эозина по отношению к метазину и сульфазину в водной фазе. Дальнейшее повышение концентрации красителя не приводит к изменению дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов. Фактор извлечения (R) ионных ассоциатов был определен методом повторного экстрагирования [7]. При установленных оптимальных условиях и равных объемах водной и органической фаз $R = 0,90$. Равновесие распределения ионного ассоциата между контактирующими фазами наступает при совместном встряхивании в течение 1 мин. Интенсивность флуоресценции экстрактов остается неизменной в течение су-

ток. Предел обнаружения, определенный по 3S критерию ($n=20$), составляет 0,9 и 0,7 мкг/мл для сульфазина и метазина, соответственно. Градуировочный график остается прямолинейным до содержания 150 ($n=6$, $Sr=0,08$) для сульфазина и 120 мкг/мл ($n=6$, $Sr=0,08$) для метазина.

На основе полученных данных разработан метод экстракционно-флуориметрического определения сульфазина и метазина в воде и овощах.

В табл. 1 приведены значения пределов обнаружения и диапазоны определяемых содержаний сульфазина и метазина экстракционно-флуориметрическим методом определения.

Таблица 1

Метрологическая характеристика метода

Параметры	Сульфазин	Метазин	
	в воде, мг/л	в воде, мг/л	в картофеле, мг/кг
Предел обнаружения ($n = 20$, 3S критерий)	0,035	0,045	0,09
Нижняя граница определяемых содержаний ($n = 12$)	0,06 ($Sr = 0,18$)	0,07 ($Sr = 0,2$)	0,2 ($Sr = 0,015$)
Верхний предел определяемых содержаний ($n = 6$)	6,0 ($Sr = 0,06$)	7,5 ($Sr = 0,08$)	15 ($Sr = 0,08$)

Методика определения сульфазина в воде

Для извлечения сульфазина 100 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку, добавляют 5 мл дихлорэтана и встряхивают в течение 3 мин, экстракт отделяют. Эту операцию повторяют дважды. Объединенные экстракты (15 мл) обезвоживают, пропуская через слой безводного сульфата натрия, фильтрат помещают в фарфоровую чашку и на водяной бане выпаривают до объема 2—3 мл. Последний переводят в делительную воронку, ополаскивают чашку 2—3 мл дихлорэтана и присоединяют к экстракту, находящемуся в делительной воронке. К 5 мл экстракта добавляют 3 мл буферного раствора (тетраборат-NaOH с pH 10,5), 2 мл 0,1% эозина и экстрагируют в течение 1 мин. После разделения фаз измеряют интенсивность флуоресценции органической фазы. Содержание сульфазина определяют по градуировочному графику или методом добавок. Результаты приведены в табл. 2.

Методика определения метазина в картофеле

Так как сульфазин растворим в воде, а метазин нет, то в целях защиты овощных культур в качестве гербицида применяется сульфазин, который вследствие гидрослиза превращается в метазин. Поэтому определение остаточных количеств в овощах сводится к определению метазина. 50 г чисто вымытого и измельченного картофеля помещают в колбу с притертой пробкой, заливают дихлорэтаном до покрытия про-

бы, оставляют на 4—6 ч, периодически встряхивая (можно оставить на ночь). Отдаленный дихлорэтановый экстракт помещают в фарфоровую чашку. Остатки картофеля еще дважды обрабатывают дихлорэтаном (по 20 мл) и объединенные экстракты фильтруют через безводный Na_2SO_4 два раза. Отфильтрованный экстракт в фарфоровой чашке выпаривают на водяной бане до 2—3 мл, переводят в делительную воронку, ополаскивают 2—3 мл дихлорэтана (общий объем дихлорэтана 5 мл). Далее поступают так, как описано в методике определения сульфазина. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Определение содержания сульфазина в воде методом добавок
($n = 6$, $p = 0,95$)

Стандартный образец, С-10, мг/л	Сульфазин		С-10, мг/л	Sr	$(C \pm \sigma) \cdot 10$, мг/л
	добавлено, мкг	найдено, мкг			
4,2	20,85	65,07	4,42	0,12	$4,4 \pm 0,5$
	41,7	86,13	4,4	0,3	$4,4 \pm 0,6$
	62,55	109,09	4,38	0,15	$4,4 \pm 0,7$
	83,4	132,06	4,4	0,15	$4,4 \pm 0,7$
	104,25	141,63	4,42	0,16	$4,4 \pm 0,7$
	125,1	155,03	4,36	0,17	$4,4 \pm 0,8$

Таблица 3

Определение содержания метазина в картофеле методом добавок

Метазин, мкг		С, мг/кг	Sr	$(C \pm \sigma)$, мг/кг
добавлено	найдено			
25,0	78,8	1,07	0,09	$1,1 \pm 0,2$
50,0	111,3	1,22	0,06	$1,2 \pm 0,2$

ՍՈՒՎԱԶԻՆԻ ԵՎ ՄԵՏԱԶԻՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ՖԼՈՐՈՐԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԷՈՋԻՆՈՎ

Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Լ. Դ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Լ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Մ. Ա. ԲԱՐԱՅԱՆ

Մշակված է սուլֆազինի և մետազինի էոզինով որոշման էքստրակցիոն—ֆլուորիմետրիական եղանակ: Որոշման օպտիմալ պայմաններում ջրային ֆազի pH-ը 9-11,3 է: Որոշման ջածր սահմաններն են 0,9մկգ/մլ սուլֆազինի և 0,7մկգ/մլ մետազինի դեպքում: Աստիճանավորման գրաֆիկը գծային է մինչև 150 և 120 մկգ մլ, համապատասխանաբար:

Եղանակը կիրառվել է ջրում սուլֆազինի և կարտոֆիլում մետազինի որոշման համար:

EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF SULPHAZINE AND METHAZINE

Ye. N. HOVSEPIAN, L. G. MUSHEGHIAN, L. H. GRIGORIAN
and M. A. BABAYAN

An extractive-fluorimetric method for sulphazine and methazine determination with eosine has been worked out. The optimal conditions of determination are: water phase pH values of 9-11.3, lower detection limits of 0.9 *mcg/ml* (sulphazine) and 0.7 *mcg/ml* (methazine). The calibration diagram is linear up to 150 *mcg/ml* and 120 *mcg/ml* for sulphazine and methazine respectively.

The method has been applied to sulphazine determination in water and methazine determination potatoes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа пестицидов, пер. с англ. под ред. Н. Н. Мельникова. М., Химия, 1967.
2. Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г., Бабалян М. А. — Химия и хим. технология, 1983, т. 2, с. 70.
3. Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г. — Химия и хим. технология, 1985, с. 3.
4. Щербов Д. П., Плотнокова Р. В., Капительный М. А. — Зав. лаб., 1965, т. 32, № 4, с. 485.
5. Матвеев М. А., Щербов Д. П., Ахметова С. Д. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 6, с. 1049.
6. Мчедлов-Петросян И. О., Адамович Л. П., Никитина П. Е. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 8, с. 1495.
7. Блюм И. А. — Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М., Наука, 1970, стр. 34.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 413—431 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.413.15 : 66.094.46

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРОПРЕНА

Г. С. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 17 V 1985

Важная роль хлоропрена в химической промышленности стимулирует многочисленные исследования в области его синтеза и совершенствования технологии. В настоящем обзоре проведен анализ литературного материала по получению хлоропрена и создания малоотходной технологии.