Л.М. ЧЕРВ'ЯКОВА, кандидат сільськогосподарських наук

Т.П. ПАНЧЕНКО, кандидат сільськогосподарських наук

Інститут захисту рослин НААН, вул. Васильківська, 33, м. Київ,

03022, Україна, e-mail: lac_chp@ukr.net

ВИЗНАЧЕННЯ ДІЮЧИХ РЕЧОВИН КЛАСУ СУЛЬФОНІЛСЕЧОВИНИ В МАТРИЦЯХ

Мета. Вибір хроматографічного методу і розробка способу контролю вмісту діючих речовин нікосульфурону, римсульфурону та тифенсульфурон-метилу окремо і за сумісної присутності в різних поєднаннях в матрицях (препаративних формах). **Методи.** Діючі речовин визначали методом тонкошарової хроматографії (ТШХ). Лінійний діапазон залежності площі хроматографічних зон від кількості діючої речовини оцінювали математично-статистичним методом з використанням кореляційно-регресійного аналізу. **Результати.** Визначення пестицидів включає основні етапи: характеристика діючих речовин за полярністю; екстракція діючих речовин з аналізованої матриці; хроматографічне розділення, детектування та кількісне визначення. Лімітуючим інтегральним показником при проведенні аналізу є дипольний момент (μ , Д), що характеризує полярність сполук і їх фізико-хімічні властивості. Нікосульфурон, римсульфурон та тифенсульфурон-метил — сполуки малополярні ($2 < \mu \leq 6$, Дебай), дипольні моменти яких становлять 5,48; 5,30 та 5,28 Д відповідно. Вилучення діючих речовин проводять етанолом. Якісне визначення — в тонкому шарі адсорбенту силікагель у рухомій фазі (гексан + хлороформ + етанол + етанова кислота у об'ємному співвідношенні 30:10:5:1) та з діелектричною проникністю $\varepsilon = 5,12$. Ідентифікують сполуки під хроматоскопом (λ 254 нм) та з використанням проявляючого реагенту бромфенолового синього і подальшим відбілюванням фону хроматограми розчином цитратної кислоти. Залежність площі хроматографічної зони сполуки (S , мм²) від її кількості (C , мкг) є лінійною в діапазоні детектування 0,30—1,30 мкг і описується рівнянням регресії для: тифенсульфурон-метилу $S = 25,057 C + 0,4367$ ($R^2 = 1,00$); нікосульфурону $S = 22,272 C + 0,0532$ ($R^2 = 1,00$); римсульфурону $S = 17,519 C + 0,9456$ ($R^2 = 1,00$). Рівняння використовують для кількісного визначення діючих речовин на хроматограмі. **Висновки.** Використання методу ТШХ дає змогу підібрати селективні умови та розробити методику визначення тифенсульфурон-метилу, нікосульфурону та римсульфурону в пре-

паративних формуляціях гербіцидів окремо та за сумісної присутності в різних комбінаціях та кількостях. Це дає можливість визначити три діючі речовини в процесі одного аналізу з високою точністю, достовірністю і відтворюваністю (відносна похибка менше 5% при $n = 5$, $P = 0,95$), виключаючи трудомісткий експеримент. Впровадження розробленого та запатентованого методу дає змогу проводити визначення діючих речовин класу сульфонілсечовини у препаративних формах гербіцидів аналітичними та токсикологічними лабораторіями, випробувальними службами без використання дорогих приладів.

гербіциди; тонкошарова хроматографія; сульфонілсечовини

Розширення спектра впливу на цільові організми передбачає впровадження комбінованих препаратів на основі двох і більше діючих речовин. Широкого розповсюдження набули гербіциди з класу сульфонілсечовин, які інгібують фермент ацетолактатсинтазу, що блокує утворення валіну та ізолейцину, порушуючи процес синтезу білків і нуклеїнових кислот, а це гальмує поділ клітин і ріст рослин. Селективність даних гербіцидів зумовлена здатністю стійких рослин (якими є сільськогосподарські рослини) швидко інактивувати молекулу гербіциду, тоді як чутливі бур'яни такої здатності не мають [1]. Типовими представниками сульфонілсечовин є нікосульфурон, римсульфурон та тифенсульфурон-метил, які використовуються як окремо, так і в різних комбінаціях [2]. При застосуванні таких препаратів постає завдання комплексного аналітичного контролю одночасного визначення вмісту діючих речовин в різних матрицях: як в об'єктах агроценозу та ґрунті, так і в препаративних формах. Нині існують методики визначення мікрокількостей похідних сульфонілсечовин, основою яких є використання різних методів, що дозволяють визначати індивідуальні сполуки в окремих матрицях. Проте практично відсутні методики для аналізу багатокомпонентних пестицидів у процесі одного аналізу (експрес-аналіз) [3—6]. Вирішенням актуальних проблем методології аналізу пестицидів (розробка та валідація аналітичних методик для визначення діючих речовин в різних середовищах, зокрема в препаративних формах) займається міжнародна організація СІРАС. Є ряд пестицидів (ацетохлор, деякі похідні сульфонілсечовин та ін.), які не атестовані цими методиками, ідентифікувати їх можливо тільки методом високоефективної рідинної хромато-мас-спектрометрії (ВЕРХ/МС/МС) з відповідними базами пестицидів [7—9]. В Україні через відсутність дорогих приладів цей метод використовується дуже рідко.

Мета дослідження полягала у виборі хроматографічного методу і розробці способу контролю вмісту діючих речовин нікосульфурону, римсульфурону та тифенсульфурон-метилу окремо і за сумісної присутності в різних поєднаннях у матрицях (препаративних формах).

Матеріали та методи досліджень. Для розробки способу аналітичного визначення досліджуваних сполук використовували стандартні зразки нікосульфурону, римсульфурону та тифенсульфурон-метилу. Характеристику та фізико-хімічні властивості досліджуваних діючих речовин наведено в таблиці. Аналіз проводили методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) з використанням пластинок «Sorbfil» (адсорбент силікагель СТХ-1А, з додаванням УФ-індикатора). Ідентифікацію діючих речовин здійснювали за величиною R_f , кількісне визначення — за формалізованою залежністю величини площі хроматографічних зон від кількості діючої речовини з використанням кореляційного та регресійного аналізів.

Результати досліджень та обговорення. Визначення пестицидів ґрунтується на інструментальних методах хроматографії. Одним з найбільш прийнятних методів, що дають можливість розділення суміші пестицидів за використання доступних для аналітиків приладів, реактивів та матеріалів, є ТШХ. Цей метод забезпечує селективне детектування досліджуваних сполук за оптимальних умов розділення; якісне та кількісне їх визначення; має достатньо високу чутливість, відтворюваність та точність, що дозволяє визначати діючі речовини на рівні 0,05—0,10 мг/кг, не потребуючи більш точних методів, є експресним і простим у виконанні. Доцільність вибору цього методу полягає у його універсальності для аналізу препаративних формуляцій з різними діапазонами концентрацій діючих речовин (табл.), оскільки за аналізу таких матриць високочутливими методами ГРХ, ВЕРХ (межа визначення 0,003 мг/кг) сторонні речовини, що входять до складу препаратів, можуть забруднювати колонку, створювати сторонні піки і заважати ідентифікації та визначенню аналітів.

Оптимальні умови визначення обирали, послуговуючись алгоритмом хіміко-аналітичного моніторингу пестицидів, розробленим в лабораторії аналітичної хімії пестицидів, суть та структура якого висвітлена в низці наукових публікацій [10]. Досліджувані сполуки належать до одного хімічного класу і мають схожі фізико-хімічні властивості (табл.). Згідно з багаторічними дослідженнями лабораторії їх доцільно характеризувати за інтегральним показником — дипольним моментом (μ , Д), що визначає полярність сполук (відповідно до першого етапу алгоритму) і є лімітуючим фактором у проведенні наступних етапів аналізу. За триступеневою класифікацією нікосульфурон, римсульфурон та тифенсульфурон-метил — сполуки малополярні ($2 < \mu \leq 6$, Д), дипольні моменти яких становлять 5,48; 5,30 та 5,28 Д відповідно.

Наступний етап — екстракція діючих речовин з аналізованої матриці, яку у разі аналізу препаративних формуляцій проводять в процесі розчинення наважки проби у відповідному розчиннику. Процес екстракції тісно пов'язаний з процесом розчинності сполук і залежить

Характеристика діючих речовин

Параметри	Діюча речовина		
	тифенсульфурон-метил	нікосульфурон	римсульфурон
Назва за ІЮПАК	метил 3-(4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ілкарбамоїлсульфамойл)тіофен-2-карбоксилат	2-[(4,6-диметоксипіримідин-2-ілкарбамоїл) сульфамойл]-N,N-диметилпікотинамід	1-(4,6-диметоксипіримідин-2-іл)-3-(3-етилсульфоніл-2-піридилсульфоніл) сечовина
Структурна формула
Емпірична формула	$C_{12}H_{13}N_5O_8S_2$	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$	$C_{14}H_{17}N_5O_7S_2$
Молекулярна маса	387,39	410,41	431,40
Розчинність у воді (25°C), г/л*	6,27	12,2	7,0
Розчинність у органічних розчинниках (25°C), г/л*	етилацетат — 2,6; етанол — 0,9; гексан <0,1	етилацетат — 2,4; етанол — 4,5; гексан <0,02	етилацетат — 2,85; етанол — 1,55; гексан < 0,003
Препарати	Формула: Хармоні 75; Альфа-Маїс; Тіфі; Орїон; Тіфен-S; Грінфорт Харні, ВГ; Вітрон Екстра; Фрісбі 750 WG, ВГ; Канглер (д.р. 750 г/кг) тощо	Астаміл 40 SC (д.р. 40 г/л); Мілатро 240, КС (д.р. 240 г/л); Ніка WG (д.р. 750 г/кг) тощо	Ескодо, ВГ (д.р. 500 г/кг); Рамзес, ВГ; Тітус 25, в.г.; Тівітус, ВГ; Трон, ВГ (д.р. 250 г/кг) тощо
		Ніка Плюс WG; Тітус Екстра 75, римсульфурон, 250 г/кг) тощо	ВГ (д.р. нікосульфурон, 500 г/кг + римсульфурон, 250 г/кг) тощо

Параметри	Діюча речовина		
	тифенсульфурон-метил	нікосульфурон	римсульфурон
Препарати	Дублон Голд (д.р. нікосульфурон, 600 г/кг + тифенсульфурон-метил, 150 г/кг); Нікомекс (д.р. нікосульфурон, 700 г/кг + тифенсульфурон-метил, 125 г/кг); Прометей (д.р. нікосульфурон, 630 г/л + тифенсульфурон-метил, 120 г/л)		—
	Базис 75; Кентавр; Еклат 750; Гектор; Байрон (д.р. римсульфурон, 500 г/кг + тифенсульфурон-метил, 250 г/кг) тощо		
Примітка. * — діелектрична проникність (ε): вода 81,1; етилацетат 6,0; етанол 25,8; гексан 1,89			

від дії усіх можливих неспецифічних і специфічних взаємодій між розчинником і розчиненою речовиною. Дотепер не існує наукової теорії, яка дозволяла б вивести загальні закони розчинення. Зазвичай користуються практично встановленим правилом «подібне розчиняється в подібному». Згідно з цим правилом полярні, малополярні та неполярні екстрагенти вилучатимуть діючі речовини відповідної природи. Полярність розчинників визначається їхньою діелектричною проникністю (ϵ).

За аналізу препаративних форм, крім досліджуваної сполуки матриці (гранули, що диспергуються у воді; концентрат суспензії; масляна дисперсія) містять іноді значну кількість домішок: інертні наповнювачі, прилипачі, емульгатори, загусники, змочувачі, ліпофільні сполуки тощо. Селективний органічний екстрагент повинен максимально вилучати досліджувану діючу речовину і мінімально — інші компоненти матриць, тому в аналізі враховують їхні особливості (третій етап алгоритму). Зважаючи на полярність досліджуваних діючих речовин і їхню гідрофільну природу, найкращим екстрагентом для римсульфурону, нікосульфурону, тифенсульфурон-метилу буде полярний розчинник етанол з $\epsilon > 10$, в якому менш гідрофільні супутні сполуки матриць будуть розчинятись у мінімальній кількості.

Наступним важливим етапом аналізу є якісне та кількісне визначення, що передбачає вибір оптимальних умов хроматографічного розділення (селективна система розчинників для рухомої фази); ідентифікації (проявляючий реагент) та детектування (мінімальна кількість речовини, що детектується; лінійний діапазон детектування) досліджуваних сульфонілсечовин. Аналіз діючих речовин проводять у тонкому шарі адсорбенту силікагель в насиченій рухомій фазі (суміш гексану, хлороформу, етанолу та етанової кислоти у об'ємному співвідношенні 30:10:5:1) з діелектричною проникністю $\epsilon = 5,12$. Елюююча здатність такої фази зумовлює різну швидкість руху досліджуваних сполук у сорбенті, пропорційно величині μ , що забезпечує їх ефективне розділення та формування зон локалізації з відповідними значеннями R_f : тифенсульфурон-метил 0,79; римсульфурон 0,55; нікосульфурон 0,25.

Для ідентифікації сполук застосовують інструментальний спосіб детектування, який базується на властивості сполук утворювати люмінісцентні комплекси за довжини хвилі 254 нм, що розширює можливість одночасної ідентифікації досліджуваних діючих речовин. Також використовують відповідні проявляючі реагенти залежно від наявних реакційно здатних груп елементів та чутливості. За опромінення хроматограм під хроматоскопом у зонах локалізації тифенсульфурон-метилу, нікосульфурону і римсульфурону фіксують люмінісцентні яскраво-малинові плями. Після проявлення тонкошарових хромато-

грам розчином бромфенолового синього з подальшим відбілюванням розчином цитратної кислоти в зонах локалізації сполук утворюються блакитні плями на світлому фоні.

За вибраних оптимальних умов аналізу встановлено основні метрологічні показники визначення: мінімальна кількість детектування кожної сполуки — 0,30 мкг; лінійний діапазон детектування 0,30—1,30 мкг. Залежність площі хроматографічної зони (S , мм²) від її кількості в градуовальному розчині (C , мкг) описується відповідним рівнянням лінійної регресії для:

тифенсульфурон-метилу $S = 25,057 C + 0,4367, R^2 = 1,00$;

нікосульфурону $S = 22,272 C + 0,0532, R^2 = 1,00$;

римсульфурону $S = 17,519 C + 0,9456, R^2 = 1,00$.

В усіх випадках кореляція між показниками оцінюється як сильна ($r = 1,00$ за $P = 0,95$ та $n = 5$), що відповідає нормативам (градуовальну залежність вважають задовільною, якщо значення коефіцієнта кореляції знаходиться в межах 0,8—1,0). Рівняння регресії використовують для визначення площі діючих речовин в аналізованих пробах.

За результатами досліджень для аналітичного контролю вмісту тифенсульфурон-метилу, римсульфурону та нікосульфурону окремо та за їх сумісної присутності в препаративних формах гербіцидів була розроблена експресна методика, основні етапи якої наведено на рисунку.

Встановлені селективні умови аналізу сульфонілсечовин були фундаментальною основою патенту № 143990 (Україна) [11]. Дослідження проведено в рамках ПНД 12 Наукові основи сучасних технологій прогнозу і управління фітосанітарним станом агроценозів (Захист рослин); № ДР 0116U003542, 0119U001156.

ВИСНОВКИ

Використання методу тонкошарової хроматографії дає змогу підібрати селективні умови та розробити методику визначення тифенсульфурон-метилу, нікосульфурону та римсульфурону в препаративних формуляціях гербіцидів окремо та за сумісної присутності в різних комбінаціях та кількостях, що дозволяє визначити три діючі речовини в процесі одного аналізу з високою точністю, достовірністю і відтворюваністю (відносна похибка менше 5% при $n = 5$, $P = 0,95$), виключаючи трудомісткий експеримент.

Впровадження розробленого та запатентованого методу дає змогу проводити визначення діючих речовин класу сульфонілсечовини у препаративних формах гербіцидів аналітичними та токсикологічними лабораторіями, випробувальними службами без використання дорогих приладів.

ЕКСТРАКЦІЯ

Приготування розчинів зразків гербіцидів в етанолі з врахуванням їхньої густини (ρ , г/см³); з розрахунковою концентрацією 1,0 мкг/мкл для препаратів з окремими діючими речовинами і з концентраціями 1,0 : 0,5 мкг/мкл; 1,0 : 0,25 мкг/мкл; 1,0 : 0,18 мкг/мкл; 1,0 : 0,19 мкг/мкл пропорційно вмісту діючих речовин у комбінованих препаратах

ХРОМАТОГРАФУВАННЯ

На тонкошарову пластинку наносять у дві точки такі об'єми розчинів проби, щоб розрахункова кількість аналізованої діючої речовини знаходилась в межах лінійного діапазону детектування. Поруч наносять відповідні стандартні розчини, що містять: 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3 мкг діючих речовин. Умови ТШХ: висхідне одномірне елювання у насиченій рухомій фазі

ІДЕНТИФІКАЦІЯ

1. Хроматоскоп (λ 254 нм) — люмінесценція зон локалізації діючих речовин;
2. Пластинку обробляють 0,05% розчином бромфенолового синього з подальшим відбілюванням фону 2,0% водним розчином цитратної кислоти;
3. Ідентифікація за величиною R_f

КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ

Проводять за рівняннями регресії, визначеними для градувальних стандартних розчинів

$$C = (S - b) / a,$$

де C — кількість діючої речовини, мкг; S — визначена на хроматограмі площа хроматографічної зони діючої речовини, мм²; a і b — коефіцієнти

ПЕРЕРАХУНОК НА ПРЕПАРАТИВНУ ФОРМУ

$$C_y = \rho \frac{V \times C_x}{V_x \times P}$$

де C_y — вміст діючої речовини у препараті, г/л; V_x , C_x — об'єм екстракту, нанесений на пластинку (мкл) та кількість діючої речовини, визначена в ньому (мкг); V — об'єм проби, мл; P_x — наважка препарату, г; ρ — густина препарату, г/см³

Рис. Етапи визначення тифенсульфурон-метилу, нікосульфурону та римсульфурону в матрицях (препаративних формах гербіцидів)

БІБЛОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Довідник із пестицидів ; за ред. М.П. Секуна. Київ: Колобiг, 2007. 360 с.
2. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Київ: Юнівест Медіа, 2018. 1040 с. (Офіційне видання).
3. Калинин В.А., Калинина Т.С., Довгилевич А.В., Довгилевич Е.В. Методические указания по определению никосульфурона в воде, почве, зерне и зеленой массе кукурузы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии № 119—98. *Сб. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в прородуктах питания, кормах и внешней среде.* 2000. № 27. С. 43—49.
4. Гринько А.П., Зварич Г.В. Методичні вказівки з визначення римсульфурону в томатах методом високоефективної рідинної хроматографії № 850—2008. *36. Методичні вказівки з визначення мікроколичеств пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі.* 2011. № 75. С. 5—19.
5. Кошарновская Т.А., Гиренко Д.Б. Временные методические указания по газохроматографическому определению титуса в почве, зеленой массе, воде № 6186-91. *Сб. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в прородуктах питания, кормах и внешней среде.* 1995. № 22. Ч. 1. С. 123—127.
6. Демченко В.Ф., Макачук Я.В. Методичні вказівки з визначення ти-фенсульфурон-метилу в соєвих бобах та соєвій олії методом високоефективної рідинної хроматографії № 567—2005. *36. Методичні вказівки з визначення мікроколичеств пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі.* 2008. № 55. С. 207—219.
7. Черв'якова Л.М., Панченко Т.П., Борзих О.І. Аналітичний контроль діючих речовин класу імідазолінонів у препаративних формах гербіцидів. *Карантин і захист рослин.* 2021. № 1. С. 15—18. DOI: <https://doi.org/10.36495/2312-0614.2021.1.15-18>
8. Самкова О.П., Баранов Ю.С., Дробович И.Н. К проблеме контроля препаративных форм пестицидов в Украине. *Журнал Хроматографічного товариства.* 2016. Т. XVI. № 1—4. С. 24—30. DOI: 10.15407 / zht2016.59.024
9. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Guidelines on data requirements for the registration of pesticides. FAO/WHO, 2013. 75 p.
10. Борзих О.І., Панченко Т.П., Черв'якова Л.М., Гаврилюк Л.Л. Алгоритм хіміко-аналітичного моніторингу пестицидів. *Методичні рекомендації.* 2020. DOI: 10.36495/UDC631.95alhhorytm/IZR2020. URL: <https://ipp.gov.ua/wp-content/uploads/2020/11/algorithm-khim.-anal.-monitoring.pdf>
11. Пат. №143990 Україна, МПК (2020.01), G01N 30/00. Спосіб визначен-

ня діючих речовин класу сульфонілсечовини: нікосульфурону та римсульфуру в препаративних формах гербіцидів. Панченко Т.П., Черв'якова Л.М., Адаменко Н.М.; заявник і патентовласник Інститут захисту рослин НААН. № у 2020 01316 ; заявл. 27.02.2020; опубл. 25.08.2020. Бюл. № 16.

Червякова Л.Н., Панченко Т.П.

Институт защиты растений НААН,
ул. Васильковская, 33, г. Киев, 03022, Украина,
e-mail: lac_chp@ukr.net

Определение действующих веществ класса сульфонилмочевин в матрицах

Цель. Выбор хроматографического метода и разработка способа контроля содержания действующих веществ никосульфурона, римсульфуруна и тифенсульфурон-метила отдельно и при совместном присутствии в различных сочетаниях в матрицах (препаративных формах). **Методы.** Действующие вещества определяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Линейный диапазон зависимости площади хроматографических зон от количества действующего вещества оценивали статистическим методом с использованием корреляционно-регрессионного анализа. **Результаты.** Определение пестицидов включает основные этапы: характеристика действующих веществ по полярности; экстракция действующих веществ из исследуемой матрицы; хроматографическое разделение, детектирование и количественное определение. Лимитирующим интегральным показателем при проведении анализа является дипольный момент (μ , Д), характеризующий полярность соединений и их физико-химические свойства. Никосульфурон, римсульфурон и тифенсульфурон-метил — соединения малополярные ($2 < \mu \leq 6$, Д), дипольные моменты которых составляют 5,48; 5,30 и 5,28 Д соответственно. Извлечения действующих веществ проводят этанолом. Качественное определение — в тонком слое адсорбента силикагель в подвижной фазе (гексан + хлороформ + этанол + этановая кислота в объемном соотношении 30:10:5:1) с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 5,12$. Идентифицируют соединения под хроматоскопом (λ 254 нм) и с использованием проявляющего реагента бромфенолового синего с последующим отбеливанием фона хроматограммы раствором цитратной кислоты. Зависимость площади хроматографической зоны соединения (S , мм²) от ее количества (C , мкг) линейная в диапазоне детектирования 0,30—1,30 мкг и описывается уравнением регрессии для: тифенсульфурон-метила $S = 25,057 C + 0,4367$ ($R^2 = 1,00$); никосульфурона $S = 22,272 C + 0,0532$ ($R^2 = 1,00$); римсульфуруна $S = 17,519 C + 0,9456$ ($R^2 = 1,00$). Уравнение используют для количественного определе-

ния действующих веществ на хроматограмме. **Выводы.** Использование метода ТСХ позволяет подобрать селективные условия и разработать методику определения тифенсульфурон-метила, никосульфурона и римсульфурона в препаративных формуляциях гербицидов отдельно и при совместном присутствии в различных комбинациях и количествах, что позволяет определять три действующих вещества в процессе одного анализа с высокой точностью, достоверностью и воспроизводимостью (относительная погрешность, $< 5\%$ при $n = 5$, $P = 0,95$), исключая трудоемкий эксперимент. Внедрение разработанного и запатентованного метода позволяет проводить определение действующих веществ класса сульфонилмочевины в препаративных формах гербицидов аналитическими и токсикологическими лабораториями, испытательными службами без использования дорогостоящих приборов.

гербициды; тонкослойная хроматография; сульфонилмочевины

Cherviakova L., Panchenko T.

Institute of Plant Protection of NAAS,
33, Vasylykivska str., Kyiv, 03022, Ukraine,
e-mail: lac_chp@ukr.net

Determination of active substances of the class of sulphonyl urea in matrixes

Goal. Selection of chromatographic method and development of a method for controlling the content of active substances nicosulfuron, rimsulfuron and thifensulfuron-methyl separately and in a combined presence in different combinations in matrices (formulations). **Methods.** The active substances were determined by thin layer chromatography (TLC). The linear range of the dependence of the area of the chromatographic zones on the amount of active substance was estimated by statistical methods using correlation-regression analysis. **Results.** Determination of pesticides includes the main stages: characterization of active substances by polarity; extraction their from the analyzed matrix; chromatographic separation, detection and quantification. The limiting integral indicator in the analysis is the dipole moment (μ , D), which characterizes the polarity of the compounds and their physicochemical properties. Nicosulfuron, rimsulfuron and thifensulfuron-methyl are low-polar compounds ($2 < \mu \leq 6$, D) with dipole moments of 5.48; 5.30 and 5.28 D, respectively. Extraction of active substances is carried out with ethanol. Qualitative determination — in a thin layer of adsorbent silica gel in the mobile phase (hexane + chloroform + ethanol + ethanoic acid 30:10:5:1) and with a dielectric constant $\epsilon = 5.12$. Compounds were identified under a chromatoscope (λ 254 nm) and using bromophenol blue developing reagent and subsequent bleaching of the chromatogram background with citric acid solution.

The dependence of the area of the chromatographic zone of the compound (S , mm^2) on its amount (C , μg) is linear in the detection range of 0.30–1.30 μg and is described by the regression equation for: thifensulfuron-methyl $S = 25.057 C + 0.4367$ ($R^2 = 1.00$); nicosulfuron $S = 22.272 C + 0.0532$ ($R^2 = 1.00$); rimsulfuron $S = 17.519 C + 0.9456$ ($R^2 = 1.00$). The equations are used to quantify the active substances on the chromatogram. **Conclusions.** The use of TLC method allows to select selective conditions and to develop a method for determination of thifensulfuron-methyl, nicosulfuron and rimsulfuron in herbicide formulations separately and in combined presence in different combinations and quantities, which allows to determine three active substances in one analysis with high accuracy reproducibility (relative error, <5% at $n = 5$, $P = 0.95$). The introduction of the developed and patented method makes it possible to determine the active substances of the sulfonylurea class in herbicide formulations by analytical and toxicological laboratories, testing services without the use of expensive devices.

herbicides; thin layer chromatography; sulfonylureas

REFERENCES

1. Sekun M.P. (Ed.). Dovidnyk iz pestytsydiv. [Handbook of pesticides]; Kyiv: Kolobih, 2007. 360 s. (in Ukrainian).
2. Perelik pestytsydiv i ahrokhimikativ, dozvolenykh do vykorystannia v Ukraini. [List of pesticides and agrochemicals approved for use in Ukraine]. (2018). Kyiv: YuNIVEST MEDIA. 1040 s. (in Ukrainian).
3. Kalinin V.A., Kalinina T.S., Dovgilevich A.V., Dovgilevich E.V. (2000). Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu nikosulfurona v vode, pochve, zerne i zelenoy masse kukuruzy metodom vysokoeffektivnoy zhidkostnoy khromatografii. [Guidelines for the determination of nicosulfuron in water, soil, grain and green mass of corn by high performance liquid chromatography]. № 119—98. *Sb. Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu mikrokolichestv pestitsidov v prorduktakh pitaniya, kormakh i vneshney srede.* № 27. S. 43—49. (in Russian).
4. Hryenko A.P., Zvarych H.V. (2011). Metodychni vказivky z vyznachennia rymulfuronu v tomatakh metodom vysokoeffektivnoi ridynnoi khromatohrafi № 850—2008. [Guidelines for the determination of rimsulfuron in tomatoes by high performance liquid chromatography]. *Zb. Metodychni vказivky z vyznachennia mikrokilkostei pestytsydiv v kharchovykh produktakh, kormakh ta navkolyshnomu seredovyshchi.* № 75. S. 5—19. (in Ukrainian).
5. Kosharnovskaya T.A., Girenko D.B. (1995). Vremennyye metodicheskie ukazaniya po gazokhromatograficheskomu opredeleniyu titusa v pochve, zelenoy masse, vode № 6186-91. [Temporary guidelines for gas chromatographic determination of titus in soil, green mass, water]. *Sb. Metodicheskie ukazaniya*

po opredeleniyu mikrokolichestv pestitsidov v prorduktakh pitaniya, kormakh i vneshney srede. № 22. Ch. 1. S. 123—127. (in Russian).

6. Demchenko V.F., Makarchuk Ya.V. (2008). Metodychni vказivky z vyznachennia tyfensulfuron-metylu v soievkykh bobakh ta soievii olii metodom vysokoefektyvnoi ridynnoi khromatohrafiї № 567—2005. [Guidelines for the determination of thifensulfuron-methyl in soybeans and soybean oil by high performance liquid chromatography]. *Zb. Metodychni vказivky z vyznachennia mikrokilkostei pestytsydiv v kharchovykh produktakh, kormakh ta navkolyshnomu seredovyshchi*. № 55. S. 207—219. (in Ukrainian).

7. Chervyakova L.M., Panchenko T.P., Borzykh O.I. (2021). Analitychnyi kontrol diiuchykh rehovyn klasu imidazolinoniv v preparatyvnykh formakh herbitysydiv. [Analytical control of active substances of the imidazolinone class in herbicide formulations]. *Karantyn i zakhyst roslyn*. № 1. S. 15—18. DOI: <https://doi.org/10.36495/2312-0614.2021.1.15-18> (in Ukrainian).

8. Samkova O.P., Baranov Yu.S., Drobovich I.N. (2016). K probleme kontrolya preparativnykh form pestitsidov v Ukraine. [On the problem of control of pesticide formulations in Ukraine]. *Zhurnal Khromatografichnogo tovaristva*. T. XVI. № 1—4. S. 24—30. DOI: 10.15407 / zht2016.59.024 (in Russian).

9. International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. (2013). Guidelines on data requirements for the registration of pesticides. FAO/WHO. 75 p.

10. Borzykh O.I., Panchenko T.P., Chervyakova L.M., Havryliuk L.L. (2020). Alhorytm khimiko-analitchnoho monitorynhu pestytsydiv. *Metodychni rekomendatsii*. [Algorithm of chemical-analytical monitoring of pesticides. Guidelines]. DOI: 10.36495/UDC631.95alhorytm/IZR2020. URL: <https://ipp.gov.ua/wp-content/uploads/2020/11/algoritm-khim.-anal.-monitoring.pdf> (in Ukrainian).

11. Panchenko T.P., Chervyakova L.M., Adamenko N.M. (2020). Sposib vyznachennia diiuchykh rehovyn klasu sulfonilsechovyny: nikosulfuronu ta rymysulfuronu v preparatyvnykh formakh herbitysydiv. *Pat. №143990* Ukraina, MPK (2020.01), G01N 30/00. [Method for determination of active substances of sulfonylurea class: nicosulfuron and rimsulfuron in herbicide formulations]. Zaiavnyk i patentovlasnyk Instytut zakhystu roslyn NAAN. № u 2020 01316 ; zaiavl. 27.02.2020; opubl. 25.18.2020. Biul. № 16. (in Ukrainian).

Надійшла 10.08.2021 р.