

A diazinon, a metilparation és a diklórfosz 4,4'-nitro-benzil-piridines reakciójának vizsgálata*

TÓTH ÁRPÁD és BALOGH JÁNOSNÉ

Kertészeti Egyetem Kémiai Tanszéke, Budapest

Érkezett: 1978. június 15.

A növényvédőszer hatóanyagainak, valamint maradékainak meghatározására napjainkban széles körben alkalmazzák az analízis legkorszerűbb, elsősorban kromatográfiás módszereit. Emiatt a klasszikus eljárások háttérbe szorultak, bár a — ma már klasszikusnak számító — fotometriát önmagában vagy más módszerekkel kombinálva egyetlen növényvédőszer-vizsgálatokkal foglalkozó laboratórium sem nélkülözheti. A fotometria elsősorban hatóanyag-meghatározásoknál és a szermaradék-analízisben olyan esetekben alkalmazható, amikor a vizsgálati objektum kevés zavaró anyagot tartalmaz, vagy könnyen tisztítható.

Munkánk során talajokban és huminsavat tartalmazó modellanyagokban kellett meghatározni foszforsav-észter típusú inszekticideket (1, 2). A meghatározásokhoz rutinvizsgálatokra alkalmas módszerre volt szükségünk. Az irodalomból ismert, hogy magas hőmérsékleten (100–200 °C) számos foszforsav-észter reagál a 4,4'-nitrobenzil-piridinnel (NBP) proton elnyelő anyag jelenlétében, színes terméket képezve (3). A színreakció alkalmazhatóságát szermaradékok meghatározására többen (4, 5, 6, 7, 8.) leírták.

A (4, 5, 6.) módszereket adaptálva azt tapasztaltuk, hogy a mérések reprodukálhatósága nagyon rossz, a párhuzamos mérések szórása igen nagy, ezzel szemben az érzékenység — az irodalmi adatoknak megfelelően — kielégítőnek bizonyult. Vizsgálandó vegyületeink, a *diazinon* [0,0-dietil-0-/2-izopropil-4-metil-pirimidinil/-tionfoszfát], a *metilparation* [0,0-dimetil-0-/4-nitro-fenil/-tionfoszfát], és a *diklórfosz* [0,0-dimetil-/2,2-diklór-vinil/-foszfát] esetében ezért el kellett végeznünk a színintenzitást meghatározó reakciókörülmények hatásainak vizsgálatát.

Kísérleti anyag és módszer

A vizsgálatokhoz tiszta hatóanyagokat használva, a meghatározandó anyag és a reagensek töménységét, illetve mennyiségét állandónak választva, a kialakult szín intenzitását a reakció-hőmérséklet és a reakcióidő függvényében mértük. Ezután az optimálisnak talált hőmérséklet és idő mellett felvettük az extinkció-koncentráció függvényeket is.

A tiszta hatóanyagok CIBA — GEIGY gyártmányúak voltak, ezekből acetonnal oldva készítettük el a szükséges 0,005–0,25 mg/cm³ koncentrációjú oldatokat.

A reakciókhoz szükséges magas és egyenletes hőmérsékletet a következő berendezéssel biztosítottuk: a 250 °C-ig használható szilikonolaj-fürdő hőfokát a

* A Magyar Kémikusok Egyesülete által 1977. nov. 21–22-én rendezett Növényvédőszer-analitikai Tudományos Értekezleten elhangzott előadás felhasználásával.

fürdőbe merülő, kis hőtehetetlenségű 600 W-os fűtőszál, kontakt hőmérő és higanyos relé segítségével szabályoztuk. A szilikonolajban kialakuló függőleges hőmérséklet-gradiens kiküszöbölésére állandó, intenzív keverést alkalmaztunk. Ilyen módon sikerült a fürdő hőfokát $\pm 1^\circ\text{C}$ pontossággal állandó értéken tartani.

A reakcióedények úgynevezett GETZ-kémcsövek voltak (135 mm hosszú, normál csiszolattal ellátott, alul kónikusan elkeskenyedő, egyenletes falvastagságú kémcsövek). A kémcsöveket és a beléjük illesztett visszafolyó hűtőket ferdén helyeztük el úgy, hogy a kémcsövek mindig azonos (5 cm) mélységig merüljenek a fürdőbe. A ferde elhelyezésre azért volt szükség, hogy a hirtelen felhevülő oldószer egy részének a hűtőbe freccsenését elkerüljük.

Minden mérésnél $1,00\text{ cm}^3$ foszforsav-észter oldatot, $0,4\text{ cm}^3$ 4%-os acetonos NBP-oldatot, és $0,4\text{ cm}^3$ -es 5%-os acetonos ciklohexil-amin oldatot engedtünk a kémcsövekbe. A reakcióidő lejárta után a kémcsöveket gyorsan lehűtöttük és tartalmukat acetonnal (aszín intenzitásától függően) $5,00$, vagy $10,00\text{ cm}^3$ -re egészítettük ki. Az így kapott oldatok fényelnyelési spektrumát Specord UV – VIS típusú spektrofotométeren vettük fel 25000 cm^{-1} és 13000 cm^{-1} hullámszámok között.

Kísérleti eredmények és értékelés

Az 1. ábrán a foszforsav-észterek és a NBP reakciójával kapott vegyületek színintenzitását (extinkció-értékeit) tüntettük fel a hőmérséklet függvényében. A diazinon-NBP 150°C körül kezd kialakulni, színe először gyenge, de 180°C -től kezdve színének intenzitása rohamosan növekszik. A függvény kapcsolat a vegyület fényelnyelése és a reakcióközeg hőmérséklete között parabolikus, amit a logaritmus-extinkció-hőmérséklet függvény lineáris regresszióanalízise igazolt:

$$\lg E_{538} = 3,446 + 0,0162 \cdot t, \quad r = 0,795, \quad n = 28.$$

A fényabszorpció maximumát a diazinon-NBP-nél 538 nm -nél mértük. (t a reakcióközeg hőmérséklete $^\circ\text{C}$ -ban).

A színintenzitás-reakcióidő összefüggéseket a 2. ábrán láthatjuk; diazinonnál a szín intenzitása körülbelül 5 perc alatt éri el a maximumot, amely további tíz perc alatt gyakorlatilag nem változik.

A diazinon-koncentráció-színintenzitás függvény lineáris, ha a diazinon koncentrációja a fotométerlalt oldatban $0,001 - 0,02\text{ mg/cm}^3$. A regressziós egyenlet:

$$\lg E_{538} = 0,0115 + 0,0416 \cdot c, \quad r = 0,9833, \quad n = 34.$$

(c = a fotométerláshoz hígított oldatban levő diazinon koncentráció mg/cm^3 -ben).

Metilparationnál a színes vegyület már alacsonyabb hőmérsékleten kialakul. 130 és 165°C között a színintenzitás-hőmérséklet függvény közelítőleg lineáris, e fölött a növekedési ütem lelassul. (1. ábra). A színintenzitás időbeli változása a diazinonéhoz hasonló, (2. ábra) bár lassabban éri el a maximális értéket (körülbelül 12 perc alatt).

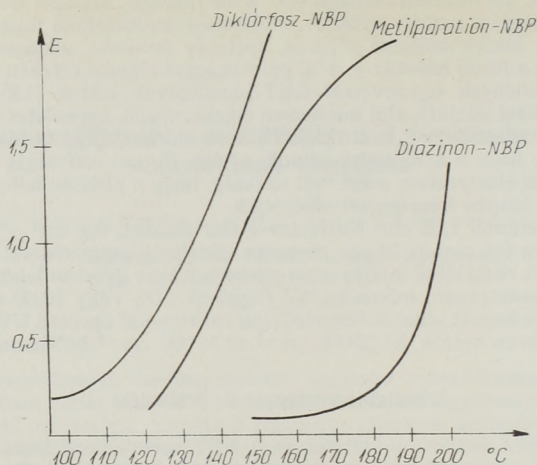
A metilparationnál a színintenzitás-koncentráció összefüggés $0,004$ és $0,04\text{ mg/ml}$ koncentrációk között lineáris. A regressziós egyenlet:

$$E_{542} = 0,1514 + 0,0226 \cdot c, \quad r = 0,8294, \quad n = 11.$$

(A metilparation-NBP fényabszorpció maximuma 542 nm -nél volt. c = a fotométerláshoz hígított oldatban levő metilparation koncentráció mg/cm^3 -ben).

Diklórfosznál a színes termék kialakulása még alacsonyabb hőmérsékleten (100°C) kezdődik, és a hőmérséklet növelésével a diazinonhoz hasonló parabolikus függvény szerint növekszik. (1. ábra). A logaritmus-extinkció-hőmérséklet lineáris függvény regressziós egyenlete:

$$\lg E_{540} = 2,011 + 0,0143 \cdot t, \quad r = 0,852, \quad n = 10.$$



1. ábra.

A diklórfosz-nak a NBP-vel alkotott vegyületénél a színintenzitást az idő függvényében ábrázolva maximumgörbét kapunk (2. ábra). A legnagyobb színintenzitást 9–12 perc közötti reakcióidőknél tapasztaltuk.

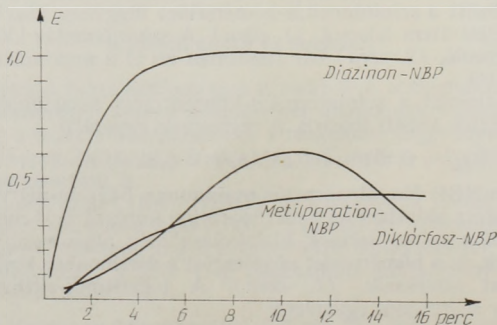
A színintenzitás-koncentráció összefüggés DDVP-nél 0,001 és 0,01 mg/cm³ koncentrációk között lineáris; a regressziós egyenlet:

$$E_{540} = 0,0027 + 0,0627 \cdot c, \quad r = 0,988, \quad n = 11.$$

(A diklórfosz-NBP fényabszorpciós maximuma 540 nm-nél jelentkezett, c = a fotometrálishoz hígított oldatban levő DDVP koncentrációja mg/cm³-ben).

A kísérleti eredményekből az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

Mindhárom vizsgált vegyületnél a NBP-vel kialakult szín intenzitása nagymértékben függ a hőmérséklettől. A megfelelő érzékenység eléréséhez szükséges hőmérsékleteknél igen kis hőfokváltozás is nagy színintenzitás változást okoz és a



2. ábra.

színváltozás menete vegyületenként más és más. A szokásos laboratóriumi gyakorlatban elérhető pontosságú termosztálás esetén a mérések szórása meglehetősen nagy.

A színintenzitás függése a reakcióidőtől szintén vegyületenként eltérő, bár ez jelentős hibát nem okoz, ha az időt percnyi pontossággal betartjuk.

A színintenzitás-foszfátészter koncentráció összefüggésekre érvényes a Lambert-Beer törvény és optimális mérési paraméterek mellett a lineáris regresszió szorossága is megfelelő. Az egyes foszfátészterekre a következő mérési paramétereket találtuk optimálisnak; diazidon: 190 °C, 6 perc; metilparation: 170 °C, 10–12 perc; DDVP: 130 °C, 10–12 perc.

Méréseink alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált három foszforsav-észternek a NBP érzékeny reagense, de mennyiségi meghatározásra csak a reakcióközeg hőmérsékletének nagy pontosságú szabályozása esetén alkalmas. A reakció használhatóságát az is korlátozza, hogy minden vizsgálandó vegyületre meg kell határozni a legmegfelelőbb hőmérsékletet és reakcióidőt. A módszer előnyeit és hátrányait figyelembe véve, pontos mennyiségi mérésekre – főleg rutinvizsgálatokra – nem ajánljuk, de jól használható minőségi kimutatásokra és félkvantitatív meghatározásokra. Nagyfokú gondossággal kivitelezve, sokszoros ismétlésekkel alkalmas mennyiségi analízisre is.

I R O D A L O M

- (1) Pais I., Tóth Á.: Az 1974. évi Környezetvédelmi Kutatási Eredmények. Mezőgazdasági és Élelmiszerügyi Minisztérium, 1975. 219–240.
- (2) Keeskés M., Hargitai L., Farkas E., Tóth Á.: A VII. Talajbiológiai Tudományos Ülés Előadásai. Keszthely, 1975.
- (3) Kramer, D. N., Gamson, R. M.: Anal. Chem., 29, 211, 1957.
- (4) Sawiczki, E., et. al.: Anal. Chem., 35, 1479, 1963.
- (5) Getz, M. E., Watts, R. R.: J. AOAC, 47, 1049, 1964.
- (6) Turner, C. R.: Analyst, 99, 431, 1974.
- (7) Katona A., Kulcsár F., Kómvics T.: ÉVIKE, 23, 178, 1978.
- (8) Fodorné Csorba K., et. al.: ÉVIKE, 23, 171, 1978.

ИССЛЕДОВАНИЕ 4,4'-НИТРО-БЕНЗИЛ-ПИРИДИНОВОЙ РЕАКЦИИ ДИАЗИНОНА, МЕТИЛПАРАТИОНА И ДИХЛОРФОСА

A. Том., и Й. Балог

Авторы исследовали 4,4'-нитро-бензил-пиридиновую цветную реакцию применяемую для выявления инсектицидов фосфориркислых производных, с точки зрения установления, что подходящий ли для количественного определения. Проводили измерения для определения того, что продолжительность реакции и температура реакции как влияет на интенсивность образования цвета. При всех трех соединениях установили, что интенсивность цвета чрезвычайно сильно зависит от температуры реакции и от продолжительности реакции. Оптимальные параметры измерения у каждого соединения различных, хорошо воспроизводимые результаты, в случае того же соединения возможно достигнуть только очень точным регулированием температуры. Полученные результаты показывают, что 4,4'-нитробензил-пиридин подходящий для качественного и количественного исследования, но не рекомендуют для количественного определения.

INVESTIGATION OF THE REACTION OF DIAZINON, METHYL PARATHION AND DICHLORPHOS WITH 4,4-NITROBENZYL PYRIDINE

Á. Tóth and J. Balogh

The suitability for quantitative determinations of the colour reaction with 4,4'-nitrobenzyl pyridine used generally for the detection of insecticides of phosphoric acid derivative type was investigated. Measurements were carried out to establish how the intensity of the developed colour is affected by the length and temperature of the reaction. It was found that colour intensity is in case of all three compounds strongly dependent on the temperature of the reaction and on the duration of the reaction. The optimum parameters of measurement differ from each other for the individual compounds, and well reproducible results can be obtained even in case of the same compound only by the very exact adjustment of temperature. The results proved that 4,4'-nitrobenzyl pyridine is suitable for qualitative and semi-quantitative investigations but cannot be recommended for quantitative determinations.

UNTERSUCHUNG DER REAKTION VON DIAZINON, METHYLPARATHION UND DICHLORPHOS MIT 4,4'-NITROBENZYL PYRIDIN

Á. Tóth und J. Balogh

Es wurde die Anwendbarkeit der zum Nachweis der Insectizide von Phosphorsäurederivattyp benützten Farbreaktion von 4,4'-Nitrobenzylpyridin zur quantitativen Bestimmung untersucht. Messungen wurden durchgeführt um festzustellen, wie die Intensität der entwickelten Farbe durch die Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur beeinflusst wird. Es wurde dabei festgestellt, dass die Farbintensität bei allen drei untersuchten Verbindungen sehr stark von der Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer abhängig ist. Die optimalen Parameter der Messungen sind bei den individuellen Verbindungen unterschiedlich, und gut reproduzierbare Resultate sind sogar bei derselben Verbindung nur durch eine sehr sorgfältige Kontrolle der Temperatur erhältlich. Die Ergebnisse bestätigten, dass – obwohl das 4,4'-Nitrobenzylpyridin zur qualitativen und halbquantitativen Untersuchungen anwendbar ist – diese Verbindung zur quantitativen Bestimmungen nicht empfohlen werden kann.