

УДК 543.257.1:621.357.7.035.4

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

В. В. КИЯНСКИЙ, В. А. БУРАХТА, Л. А. ДОРОЖКИНА, З. М. МАКСИМОВА

(Кафедра химических средств защиты растений)

Предложены потенциометрические методики определения содержания пестицидов — карбатиона, цинеба и диквата — в технологических растворах. Использование ионоselectивных и полупроводниковых электродов позволяет автоматизировать этот процесс.

В связи с активным использованием пестицидов в сельскохозяйственном производстве возникла необходимость аналитического контроля за качеством приготовления рабочих жидкостей.

В настоящее время наиболее распространенными методами количественного определения пестицидов являются хроматографические и фо-

тометрические [1, 4, 7, 8]. Применительно к технологическим растворам эти методы малоэффективны из-за длительности подготовительных операций, предшествующих определению содержания пестицидов. Кроме этого, отсутствует возможность автоматизации анализа, что особенно важно при работе с токсичными веществами.

С целью разработки экспрессных и точных методов количественного определения пестицидов и возможной автоматизации этих методов нами исследовались условия потенциометрического анализа при использовании ионоселективных электродов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были пестициды различной химической природы: производные дитиокарбаминовой кислоты — карбатион и цинеб; производное пиридина — дикват; фосфорорганическое соединение — карбофос.

Для потенциометрического титрования использовали универсальный иономер ЭВ-74, входящий в состав автоматического титратора Т-108. Индикаторными электродами служили: сульфидселективный с мембраной из $\text{Ag}_2\text{S}(\text{SCЭ})$, медьселективный с мембраной из $\text{Cu}_{1,75} - \text{Ag}_2\text{S}(\text{CuCЭ})$, кадмийселективный с мембраной из $\text{CdS} - \text{Ag}_2\text{S}(\text{CdCЭ})$, свинецселективный с мембраной из $\text{PbS} - \text{Ag}_2\text{S}(\text{PbCЭ})$, бромидселективный с мембраной из $\text{AgBr} - \text{Ag}_2\text{S}(\text{BrCЭ})$, иодидселективный с мембраной из $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{S}(\text{ICЭ})$ фирм «Crytur» (ЧССР), электроды, полученные по методу плавления в открытых кварцевых трубках [5], а также полупроводниковый электрод из карбида кремния р-типа (SiC). Конструкция и способ изготовления карбидного электрода описаны ранее [2.] В качестве электродов сравнения использовали хлор-серебряный электрод, заполненный насыщенным раствором KCl, металлический электрод из циркония (Zr) и стеклянный электрод ЭСЛ-63-07. Титрантами служили водные растворы AgNO_3 , CuSO_4 , CdCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией $10^{-1} - 10^{-3}$ М. Для растворения пестицидов применяли этанол, ацетон, диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилформамид (ДМФА).

Методика определения. С помощью дозатора марки БА автоматического титратора Т-108 в электрохимическую ячейку с селективными электродами отбирали 10 мл раствора пестицида, добавляли 50 мл исследуемого растворителя и проводили титрование раствором соли, содержащей потенциалоопределяющий ион, с автоматической фиксацией точки эквивалентности.

Результаты и обсуждение

Исследования показали, что при потенциометрическом титровании водных растворов карбатиона (действующее вещество — N-метилдитиокарбамат натрия, концентрация — 10^{-2} М) растворами AgNO_3 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 с электродами соответственно SCЭ, CuCЭ, PbCЭ, CdCЭ в точках эквивалентности получены четкие скачки потенциалов (рис. 1). Наибольшие скачки потенциалов были при титровании растворами AgNO_3 с SCЭ и CuSO_4 с CuCЭ, что хорошо согласуется с устойчивостью тиокарбаматов металлов [10], образующихся в процессе титрования. По устойчивости тиокарбаматы металлов можно расположить в следующий ряд: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

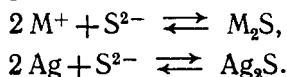
При определении более низких концентраций карбатиона (10^{-3} М) для SCЭ, CuCЭ и PbCЭ были также получены хорошо воспроизводимые скачки потенциалов, тогда как для CdCЭ в точке эквивалентности наблюдался лишь перегиб.

Результаты потенциометрического титрования во многом зависят от кислотности раствора. Наилучшие условия создаются в уротропиновом буферном растворе при pH 6,5—7,0, в ацетатном буферном растворе при pH 3,5—4,5 значения несколько занижены, а в аммиачном буфер-

ном растворе при pH 8,0—9,0 титрование карбатиона ухудшалось, что, по-видимому, связано с образованием гидроксидов на поверхности мембраны.

При использовании полупроводникового электрода из SiC с титрантами CuSO_4 и AgNO_3 в точках эквивалентности возникают скачки потенциалов, аналогичные таковым при использовании ионоселективных электродов (рис. 1). ЭДС карбидного электрода является функцией концентраций обоих потенциалопределяющих ионов (рис. 1).

Величины скачков потенциала при использовании халькогенидных электродов хорошо коррелируют с произведением растворимости продуктов, образующихся в результате аналитической реакции, а механизм отклика электродов связан с двумя равновесными реакциями катионо-селективных электродов [1]:



В случае полупроводникового SiC, потенциал которого зависит от концентрации как меди, так и карбатиона (рис. 1), скачок потенциала связан с резким изменением поверхностного потенциала полупроводникового электрода $\Phi_{\text{пов}}$, который является мерой изгиба энергетических зон относительно уровня Ферми E_F в собственном карбиде кремния [6]. Значение $\Phi_{\text{пов}}$ изменяется в зависимости от поверхностной концентрации подвижных носителей

$$\begin{aligned} n_{\text{пов}} &= n_0 \exp(e \cdot \Phi_{\text{пов}} / (kT)), \\ p_{\text{пов}} &= p_0 \exp(-e \cdot \Phi_{\text{пов}} / (kT)), \end{aligned}$$

где $n_{\text{пов}}$ и $p_{\text{пов}}$ — концентрация соответственно электронов и дырок на поверхности; n_0 и p_0 — равновесная концентрация соответственно электронов и дырок в объеме кристалла; e — заряд электронов; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

Вещества, доноры или акцепторы электронов и дырок существенно влияют на поверхностный потенциал, который изменяется при изменении числа носителей $n_{\text{пов}}$ и $p_{\text{пов}}$ [9]. В данном случае адсорбат карбатион с большой электроположительностью за счет иона серы инжектирует электроны в зону проводимости карбида кремния, при этом изменяется поверхностный потенциал симбатно концентрации, и наоборот, медь, адсорбат с большой электроотрицательностью, инжектирует дырки в валентную зону (т. е. извлекает валентные электроны). В результате в точке эквивалентности резко изменяются число и вид носителей на поверхности, что проявляется в виде резкого скачка потенциала. К преимуществам этого электрода следует отнести высокую стойкость в неводных растворителях, сильных окислителях и восстановителях и, что немаловажно, высокую механическую прочность [2].

В целях исключения вероятности образования осадка при титровании изучалась также возможность титрования карбатиона в неводных растворителях.

Исследования показали, что наилучшие условия для титрования создаются в ДМСО и ДМФА. В данном случае образуются растворимые яркоокрашенные соединения, при этом потенциал индикаторного электрода устанавливается практически мгновенно, а величины скачков потенциала не меньше, чем в водных растворах. Анализ в равной степени можно проводить как в водной, так и в неводной среде. Ранее нами была предложена методика потенциометрического количественного определения меди [3] с использованием в качестве титранта ДДК-РЬ в ДМСО, а в качестве индикаторного электрода — Си-ИСПТ [3]. Учитывая близость свойств ДДК-РЬ и ДДК-Zn, нами изучалась возможность аналогичного подхода для определения содержания этиленбисдитиокарбамата цинка, являющегося действующим веществом в цинебе. Так же, как и в случае ДДК-РЬ, определение осложнялось отсутствием растворимости пестицида в воде и крайне ограниченной

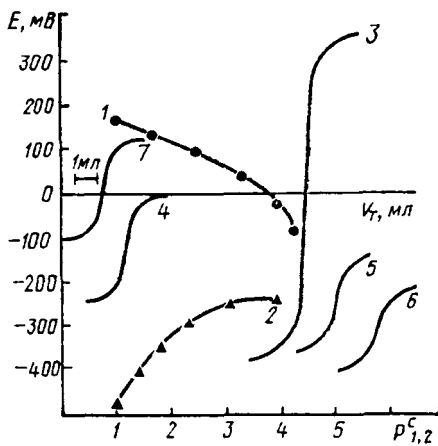


Рис. 1. Кривые зависимости потенциала p-SiC электрода от концентрации Cu^{2+} (1) и карбатиона (2) и кривые потенциометрического титрования 0,01 М раствора карбатиона с ИСЭ [3 — SCЭ, титрант AgNO_3 ; 4 — SiCЭ, титрант CuSO_4 ; 5 — PbCЭ, титрант $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 6 — CdCЭ, титрант CdCl_2 ; 7 — p-SiC, титрант CuSO_4 .

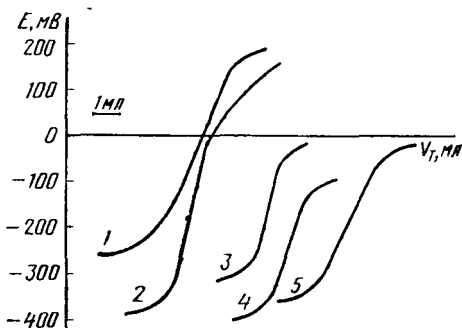
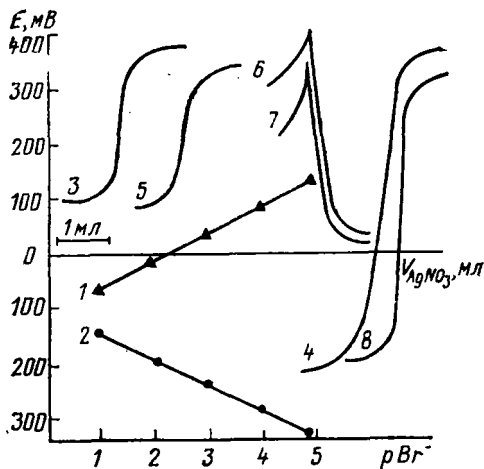


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования с индикаторными ИСЭ 0,01 М раствора цингеба в ДМСО раствором AgNO_3 (7 — SCЭ; 2 — p-SiC) и раствором CuSO_4 (3 — CuCЭ, 4 — p-SiC) и кривая титрования цингеба в ДМФА раствором CuSO_4 с p-SiC (5).



растворимостью в протолитических растворителях. Однако это осложнение может быть устранено путем применения апротонных диполярных растворителей — ДМСО и ДМФА. Найдено, что наряду с чистыми растворителями могут использоваться водно-органические смеси, содержащие до 0,3 % воды, что важно в практическом плане — в этом случае исключается необходимость тщательной очистки растворителя перед анализом.

Потенциометрическое титрование цингеба в ДМСО растворами AgNO_3 и CuSO_4 с индикацией SCЭ, SiCЭ и SiC электродами показало, что в точках эквивалентности в зависимости от типа используемых электродов возникают четкие скачки потенциалов (200—400 мВ), при этом кривые титрования раствором CuSO_4 характеризуются более крутым наклоном. Сходные кривые титрования получаются и при использовании ДМФА, что позволяет применять оба растворителя для определения содержания цингеба (рис. 2).

При потенциометрическом титровании цингеба растворами CdCl_2 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в точках эквивалентности перегиба не возникает, что связано с близкими значениями произведений растворимости для тнокарбаматов цинка, свинца и кадмия.

Как видно из рис. 3, в широком интервале концентраций функция как BrCЭ, так и SiC находится в прямо пропорциональной зависимости от концентрации диквата, что позволяет во многих случаях проводить прямые потенциометрические определения содержания действующего вещества. В целях повышения точности определения и расширения возможностей анализа были также исследованы результаты потенциометрического титрования с различными ИСЭ.

При определении содержания действующего вещества 1,1'-этилен-

Рис. 3. Градуировочные графики диквата в 0,01 М растворе KNO_3 (1 — BrCЭ; 2 — p-SiC) и кривые потенциометрического титрования диквата 0,01 М раствором AgNO_3 с электродными парами (3 — SCЭ=ЭВЛ-1МЗ; 4 — p-SiC=ЭВЛ-1МЗ; 5 — BrCЭ=ЭВЛ-1МЗ; 6 — p-SiC=Zn; 7 — SCЭ=Zr; 8 — p-SiC=ЭСЛ-63-07).

2'-дипиридилий бромистого в диквате задача упрощалась в связи с хорошей растворимостью пестицида в воде. Как следует из кривых титрования раствором AgNC_3 , скачки потенциалов находятся в точках эквивалентности от 100 мВ для BrCЭ до 600 мВ для SiC . При концентрации титранта $\text{AgNO}_3 \geq 10^{-3}$ н. кривые имеют резкий перегиб вблизи конечной точки титрования. При более низких концентрациях получаются асимметричные кривые пологой формы с плохо выраженной точкой эквивалентности.

При автоматизации серийных определений содержания действующего вещества в пестицидах, особенно в неводных растворителях, важно располагать полностью твердофазными электрохимическими ячейками, что позволит исключить солевой мостик из индикаторной системы. Нами опробованы электродные пары, состоящие из комбинаций твердофазных ИСЭ и металлических электродов. Лучшие результаты получены при использовании стеклянных электродов ЭСЛ-63-07 и металлических из циркония в паре, с карбидным электродом. При использовании электродных пар SCЭ-ЭСЛ-63-07 , SCЭ-BrCЭ , SiC-ЭСЛ-63-07 возникают резкие скачки потенциалов, а SiC-Zr , SCЭ-Zr , SiC-SCЭ получают дифференциальные кривые (рис. 3). Применяемые в качестве электродов сравнения твердофазные ИСЭ и металлические электроды оказались более надежными, чем электроды, имеющие жидкостный контакт.

Прямое титрование карбофоса, являющегося фосфорорганическим пестицидом с действующим веществом 0,0-диметил-S-(1,2бис-дикарбоэтоксиптил) дитиофосфатом, проводили в среде ацетона раствором CuSO_4 с различными ИСЭ: CuCЭ , SCЭ , SiC . Результат был отрицательным. Однако установлена возможность оценки степени распада этого пестицида при титровании диметилтиофосфорной кислоты, образующейся из карбофоса в процессе хранения. По количеству CuSO_4 , пошедшей на титрование стандартного и анализируемого карбофоса, можно расчетным путем определить содержание действующего вещества. Однако такой подход требует дальнейшего изучения.

Разработанные методики полуавтоматического определения содержания действующих веществ в пестицидах (карбатионе, цинебе, диквате) отличаются экспрессностью, удовлетворительной точностью и надежностью. Время одного анализа вместе с отбором пробы составляет 10—15 мин, относительная ошибка не превышает 0,5%. Предлагаемый полупроводниковый электрод из SiC возможно использовать в качестве универсального для установления содержания действующих веществ в пестицидах. Ниже приведены данные статистической обработки результатов определения содержания карбатиона.

Количество карбатиона, г/л	Найдено, г/л ($c \pm t_{\alpha} \cdot S/\sqrt{n}$)	St
1,28	1,20±0,06	0,012
1,46	1,54±0,08	0,014
1,79	1,82±0,05	0,010
2,35	2,29±0,07	0,009

ЛИТЕРАТУРА

1. Кайман К. Работа с ионоселективными электродами. — М.: Мир, 1980. — 2. Киянски В. В. Потенциометрический анализ технологических растворов производства плат печатного монтажа. — Западская лаборатория, 1989, № 1, с. 15—19. — 3. Киянски В. В., Айтюрина Т. Г. Диэтилдитиокарбаминат свинца в диметилсульфоксиде для потенциометрического титрования с ионоселективными полевыми транзисторами. — Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, № 9, с. 1587—1589. — 4. Клисенко М. А., Лебедева Т. А., Юркова З. Р. Химический анализ микроколичеств ядохимикатов. — М.: Медицина, 1972. — 5. Ладугин В. В., Шведов А. В. Получение мембран в открытых кварцевых трубках. — В сб.: Ионоселективные электроды и ионный транспорт. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982, с. 140. — 6. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1980, с. 61—65. — 7. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде/Под ред. М. А. Клебенко. — М.: Колос, 1983. — 8. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кор-

мах и внешней среде. — М.: ВАСХНИЛ, 1987, ч. 1, 2. — 9. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. — М.: Высшая школа, 1973. — 10. Тулюпа Ф. М., Беклешо-

ва Г. Е., Биткина М. А. Фотометрическое определение меди при помощи диэтанолдителиокарбамината калия.—Журн. аналит. химии. 1966, т. 21, с. 783—787.

Статья поступила 9 февраля 1989 г

SUMMARY

To determine the amount of pesticides in operating solutions, methods of potentiometric titration with ionoselective electrodes are suggested. It is shown that CuCЭ, PbCЭ, SCЭ, BrCЭ and CdCЭ may be used as indicator electrodes.

Along with chalcogenide electrodes, the best results are obtained with semiconducting electrode from p-SiC that is not poisoned in reducing medium and in non-aqueous solvents.