

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ СОДЕРЖАЩИХСЯ В УДОБРЕНИИ

Абидов И., Хошимов Ф.

Наманганский инженерно-технологический институт

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7157040>

Аннотация: В статье представлены результаты разработки методов спектрофотометрического и газохроматографического определения бензимидазолонов, введенных в состав удобрений.

Ключевые слова: физиологически активные вещества, УФ-спектры, карбамид, максимум, кривые поглощения, bathochromic сдвиг, композиции фосфаты аммония, смешивания, влажность, состав, температура, растворимость, концентрация, хроматографический пик, поправочный коэффициент, катарометр.

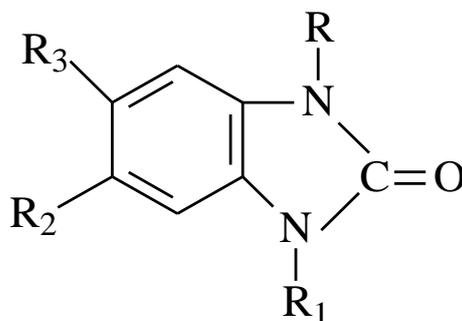
METHOD FOR DETERMINING PHYSIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES CONTAINED IN FERTILIZERS

Abstract: The article presents the results of the development of methods for the spectrophotometric and gas chromatographic determination of benzimidazolones introduced into fertilizers.

Key words: physiologically active substances, UV spectra, carbamide, maximum, absorption curves, bathochromic shift, ammonium phosphate, mixing, humidity, composition, temperature, solubility, concentration, chromatographic peak, correction factor, katharometer.

ВВЕДЕНИЕ

Для разработки технических условий и постановки продукции на производстве необходимы надежные методы контроля и определения содержания, исследуемых ФАВ в составе готового продукта. Исследована фунгитоксичная активность ряда производных бензимидазолона, имеющих общую формулу:

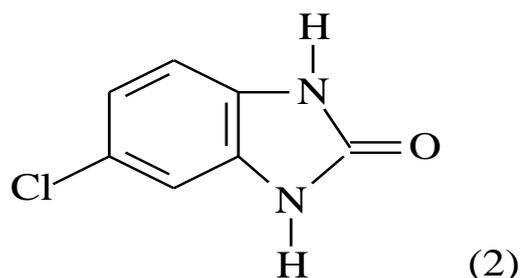
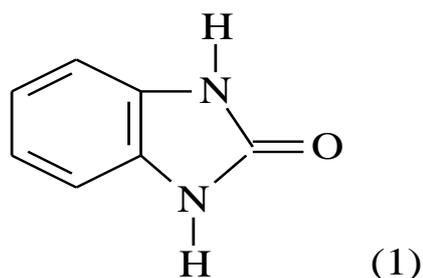


Из многочисленных структурных аналогов биотина бензимидазолы выделяются высокой физиологической активностью. Отдельные производные бензимидазолона обладают фунгицидными [1-3], гербицидными [4], ростовыми свойствами [5-7].

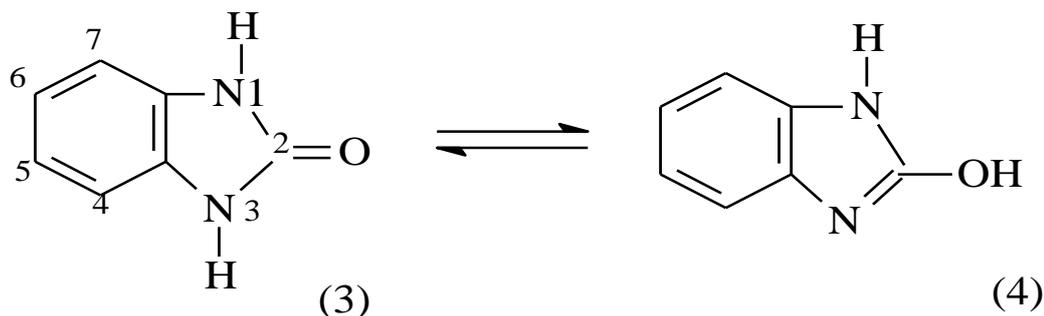
Нами изучена возможность и разработаны методики определения ФАВ в карбамиде спектрофотометрическим методом добавок [8].

Авторы работы [9, 10] сделали сравнительное изучение некоторых физико-химических свойств производных бензимидазолонов, гербицидной активности и выявление на этой основе связи активности со структурой и сделали такой же вывод, что корреляция между структурой и активностью в ряду бензимидазолонов должна быть связана со свойствами атомов гетерокольца или по двум точкам - по карбонилу и атомам азота.

Структурные формулы бензимидазолин-2-она (1) и 5-хлорбензимидазолин-2-она (2) следующие:



Бензимидазолон может существовать, в двух формах: ортофениленмочевины (3) и 2-оксибензимидазола (4):



МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения растворимости фаз в водно-солевых системах использовался визуально-политермический метод анализа, разработанный А.Г.Бергманом [10-13]. Диаграмма растворимости системы изучалась с помощью внутренних политермических разрезов. На основании полученных данных для разрезов и для двойных систем строили полную политерму растворимости тройных систем в виде прямоугольного треугольника по методу Розебома. Концентрации растворов выражали в массовых процентах. С целью уточнения узловых точек и крутизны поверхности кристаллизации строились проекции политермы на боковые стороны системы [14].

При выполнении исследований применялись перекристаллизованные соли квалификации "ч.д.а." и "х.ч." и синтезированные лабораторным путем БИОН, 5-ХБИОН, ИВИН, ТПН [15-19]. Проводились анализы по известным методикам на содержание азота по методу Кьельдаля [20, 21], воды по методу Фишера [22]. Содержание биурета в плаве карбамида с ФАВ анализировали по известной методике [23].

Регистрацию ИК-спектров осуществляли на спектрофотометре VR-20 в диапазоне частот 400-4000 см⁻¹. Образцы готовили в вазелиновом масле, а также в виде таблеток с KBr. Масс-спектры снимали на спектрометре MX-1303, УФ-спектры - на спектрометре "Hitachi-EPS-3T" (растворитель - этанол) и на спектрометре СФ-4А (растворитель - метанол).

С целью количественного определения ИВИНа, БИОНа, 5-ХБИОН в составе карбамида и аммофоса разработаны методы контроля ФАВ в составе последних спектрофотометрическим методом добавок [26]. Суть метода заключается в том, что определяют оптические плотности стандартного раствора ФАВ ($A_{ст}$) и исследуемого раствора композиции (A_x). Учитывая разбавления исследуемых растворов и навески исследуемых образцов композиций по известной формуле:

$$C_x = (C_{ст} * A_x) / A_{ст}$$

находим процентное содержание ФАВ в композициях,

где: C_x - искомая концентрация ФАВ, мг/мл, A_x - оптическая плотность исследуемого раствора композиции, $C_{ст}$ - концентрация стандартного раствора ФАВ, мг/мл, $A_{ст}$ - оптическая плотность стандартного раствора ФАВ.

Разработана методика определения ТПН в составе ТПН-содержащих карбамида, метод основан на газохроматографическом разделении компонентов смеси в колонке, заполненной сорбентом с последующей регистрацией их детектором ионизации в пламени (ПИД) или детектором по теплопроводности (катарометр). Количественный расчет массовых долей компонентов проводят методом внутренней стандартизации. В качестве внутреннего стандарта используют бензонитрил (БН). Определены основные товарные и физико-механические свойства комплексных удобрений: гигроскопичность, влагоемкость, прочность гранул, слеживаемость, исходная влагоемкость согласно известным методикам [30, 31].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследовано УФ-спектры ИВИНа и карбамида (рис.1). Из рисунка видно, что при $\lambda=260$ нм влияние карбамида на полосу поглощения ИВИНа практически отсутствует и поэтому эта полоса выбрана в качестве характеристической для количественного определения ИВИНа в ИВИН-содержащем карбамиде.

В лабораторных условиях были получены образцы удобрений путем выпарки при 100°C растворов карбамида, содержащих различные количества ИВИНа. Содержание ИВИПа в образцах находилось на одном уровне с аналогичными "сухими композициями". При сплавлении карбамида и ИВИНа в течение 10-15 мин при температуре 135°C и перевешивании с последующим охлаждением в анализе установлено, что в выбранном интервале варьирования параметров ИВИН не подвергался изменениям (рис.1-2, табл. 1).

Содержание ИВИНа в ИВИН-содержащем карбамиде определяется с точностью до 0,003%.

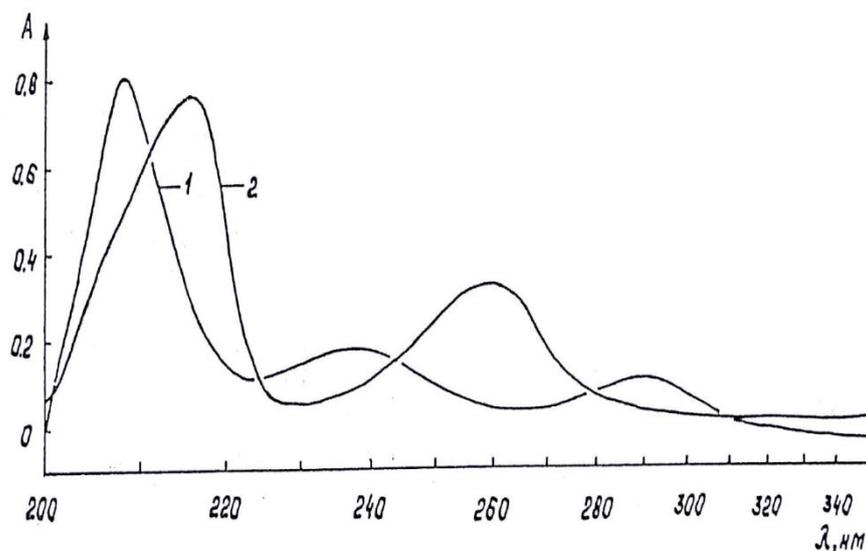


Рис.1.УФ-спектры:1-Карбамид, 2- C_7H_9NO

В связи с тем, что БИОН и 5-ХБИОН не растворимы в водных растворах карбамида, поэтому они вводятся только в горячий плав карбамида, имеющего температуру 135°C, нами разработаны методы контроля ΦAB в карбамиде.

Нами исследовано УФ-спектры карбамида, БИОНа (1) и 5-ХБИОНа (2). Спектры (1) и (2) характеризуются соответствующими тремя максимумами. Анализ кривых поглощения четко фиксирует батохромный сдвиг всех трех полос (1) по сравнению с (1), что объясняется наличием заместителя cl и Положении "5" соединения (2). Содержание (1) имеет следующие полосы поглощения: $\lambda=206\text{nm}$ ($\lg\xi=3.57$), $\lambda=225\text{nm}$ ($\lg\xi=2.08$) и $\lambda=280\text{nm}$ ($\lg\xi=1.89$), тогда как (2): $\lambda=208\text{ nm}$ ($\lg\xi=2.43$), $\lambda=227\text{nm}$ ($\lg\xi=1.83$) и $\lambda=288\text{nm}$ ($\lg\xi=1.68$). Наиболее оптимальными для проведения спектрофотометрического определения (1) и (2) в составе карбамида является для (1) $\lambda=280\text{ nm}$ (табл. 2, рис. 3) и для (2) $\lambda=288\text{ nm}$ (рис 4, табл. 3), где влияние поглощения карбамида минимальное.

Таблица 1

Статистическая обработка результатов анализа ИВИНа в карбамиде

№	Взято, %	Найдено, %	ΔX	$\Delta X_i - \Delta X_+$	$(\Delta X_i - \Delta X_+)^2$	S	S_x	$\xi, \%$
1	0.050	0.049	0.001	-0.0054	$2.916 \cdot 10^{-5}$	4.64*10 ⁻³	1.4*10 ⁻⁵	0.003
2	0.070	0.071	0.001	-0.0054	$2.916 \cdot 10^{-5}$			
3	0.100	0.105	0.005	-0.0014	$0.20 \cdot 10^{-5}$			
4	0.300	0.298	0.002	-0.0044	$1.94 \cdot 10^{-5}$			
5	0.500	0.503	0.003	-0.0034	$1.16 \cdot 10^{-5}$			
6	0.700	0.702	0.002	-0.0044	$1.94 \cdot 10^{-5}$			
7	1.0	0.989	0.011	0.0046	$2.12 \cdot 10^{-5}$			
8	2.0	2.013	0.013	0.0066	$4.36 \cdot 10^{-5}$			
9	3.0	2.988	0.012	0.0056	$3.14 \cdot 10^{-5}$			
10	4.0	3.989	0.011	0.0046	$2.12 \cdot 10^{-5}$			
11	5.0	5.009	0.009	0.0026	$0.68 \cdot 10^{-5}$			

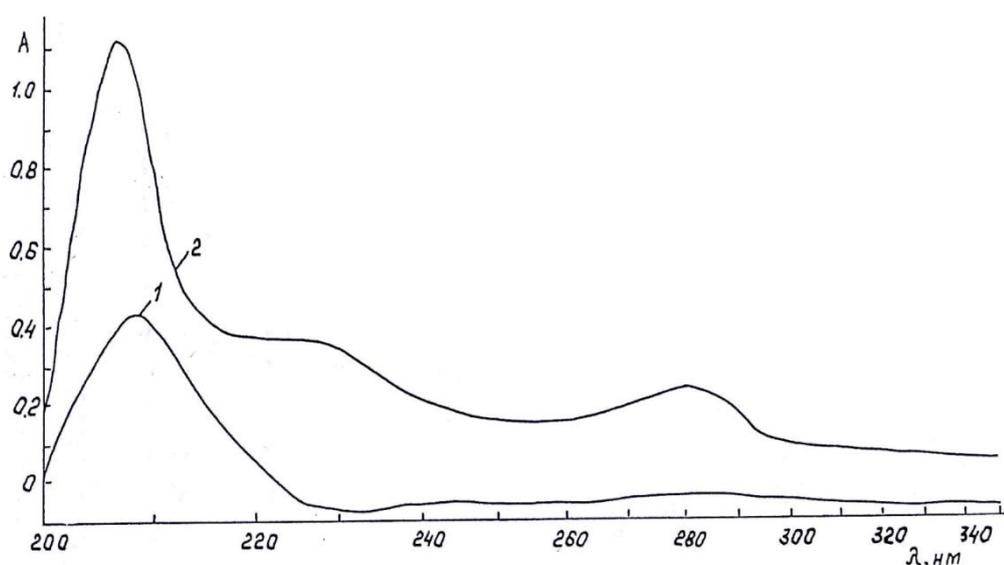


Рис.3.УФ-спектры:1-карбамид; 2- С₇Н₆N₂O

Таким образом, содержание (1) и (2) в композиции "карбамид-1" и "карбамид - 2" определяется с точностью 0,0061 и 0,026%, соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанные методы определения вышеприведенных ФАВ пригодны в случае анализируемых составов, содержащих ИВИН, БИОН, 5-ХБИОН, различных концентраций.

Разработаны методики газохроматографического определения препарата ТПН (тетранила) в композициях с мочевиной и аммофосом. Метод основан на газохроматографическом разделении компонентов смеси в колонке, заполненной сорбентом с последующей регистрацией их детектором ионизации в пламени (ПИД) или детектором по теплопроводности (катарометр).

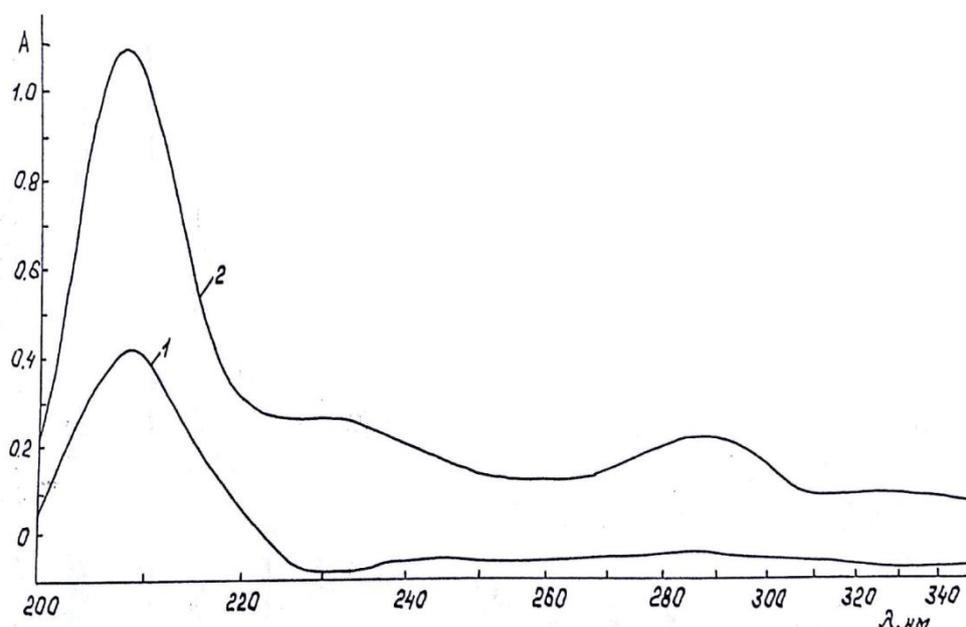


Рис.4.УФ-спектры:1-карбамид; 2- C₇H₅N₂OSi

Таблица 2

Статистическая обработка результатов анализа БИОНа и БИОН-содержащем карбамиде

№	Взято, %	Найдено, %	ΔX	ΔX _i -ΔX ₊	(ΔX _i -ΔX ₊) ²	S	S _x	ξ, %
1	0.010	0.013	0.003	-0.005	0.000025	0.0065	0.0025	0.0061
2	0.030	0.028	0.002	-0.006	0.000036			
3	0.050	0.048	0.002	-0.006	0.000036			
4	0.10	0.083	0.017	0.009	0.000081			
5	0.30	0.314	0.014	0.006	0.000036			
6	1.0	1.076	0.0014	0.006	0.000036			
7	2.0	2.010	0.010	0.002	0.000004			

Определение калибровочного (поправочного) коэффициента для ТПН (тетранила) относительно бензонитрила (БН).

Для определения поправочного коэффициента готовят искусственные смеси, состоящие из чистых компонентов (ТПН и БН) в различных соотношениях между собой. Взвешивание производят с точностью до 0,0002 г. Смеси готовят в колбах с притертыми пробками вместимостью 5 см³ и для лучшего перемешивания разбавляют растворителем (ацетон, Д М Ф А). Хранят в холодильнике не более 5 суток. Хроматографируют каждую искусственную смесь не менее 5 раз. Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле (1)

$$K_{ТПН} = (P_{ТПН} * BН) / (P_{БН} * ТПН) \quad (1)$$

где: P_{ТПН}, P_{БН} - навески ТПН и БН (в г), S_{ТПН}, S_{БН} - площади хроматографических пиков соответственно ТПН и БН, в мм².

Таблица 3

Статистическая обработка результатов анализа 5-ХБИОНа и 5-ХБИОН-содержащем карбамиде

№	Взято, %	Найдено, %	ΔX	ΔX _i - ΔX ₊	(ΔX _i - ΔX ₊) ²	S	S _x	ξ, %
1	0.010	0.013	0.003	-0.0055	0.003025	0.072	0.026	0.026
2	0.030	0.032	0.002	-0.0060	0.003600			
3	0.050	0.056	0.006	-0.0025	0.000625			
4	0.10	0.099	0.001	0.0075	0.005625			
5	0.30	0.314	0.014	0.0055	0.003025			
6	0.50	0.515	0.015	0.0065	0.004225			
7	1.0	1.018	0.018	0.00950	0.009025			
8	2.0	1.983	0.017	0.0085	0.007225			

Рассчитывают среднее значение поправочного коэффициента для ТПН в каждой искусственной смеси.

Определение содержания ТПН в смеси карбамиде, %. Взвешивают в конической колбе с притертой пробкой вместимостью 5 см³ 0,15-1,5 г анализируемой смеси с точностью до 0,0002 г. Добавляют навеску внутреннего стандарта -(0,01 - 0,1 г) бензонитрила. Смесь растворяют в минимальном количестве растворителя (Д М Ф А) и вводят в хроматограф несколько раз. Определение проводят не менее, чем по двум навескам для каждого образца. В случае расхождения результата берут еще одну навеску.

Расчет содержания ТПН в анализируемой смеси проводят по формуле (2)

$$C_{ТПН}\% = (K_{ТПН} * S_{ТПН} * P_{БН} * 100) / (S_{БН} * m)$$

где: K_{ТПН} - поправочный коэффициент ТПН по бензонитрилу (БН), S_{ТПН}, S_{БН} - площади хроматографических пиков ТПН и БН (мм²), P_{БН} - навеска бензонитрила (г), m - масса навески анализируемой смеси (г).

Для разработки методики нами получены композиции карбамида с различным содержанием ТПН от 0-13%. ТПН вводили в горячий плав карбамида, имеющим температуру 135°C. Через определенные промежутки времени (0, 15, 30, 60 минут) проводили отбор проб и анализировали на содержание ТПН.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования показывают, что организация крупнотоннажного производства карбамида, содержащих *ИВИН*, *БИОН*, *5-ХБИОН*, *ТПН*, не представляет особых затруднений. При этом следует подчеркнуть, что последние являются доступными физиологически активными веществами. Разработаны методы спектрофотометрического определения *БИОН*а, *5-ХБИОН*а, *ИВИН*а и газохроматографического определения *ТПН* в составе полученных удобрений.

Литература

1. Абидов Иброхимжон, Хошимов Фарход Файзуллаевич. Технология получения аммофоса, модифицированного физиологически активными веществами. *Universum: химия и биология: научный журнал*. – № 11(77)., 2020., 85 стр.
2. Халиков С.С. Синтез потенциальных пестицидов в ряду С – и N-алкил(амил) – бензимидазолин-2-она и его иролзподных. Автореф.. дис. .. канд.хим. наук. -Ташкент, 1984, - 23 с.
3. Абидов И., Хошимов Ф. Технология карбамида, модифицированного физиологически активными веществами. *International scientific and technical journal Innovation technical and technology*. Vol.1, №.3. 2020.p.15-20.
4. И.Абидов, Ф.Хошимов, А.Охундадаев, М.Солиев. Технология получения минеральных удобрений с БАВ. Монография. Lambert Academic Publishing 2020, 153 p.
5. Нурмуродов Т.И, Турсунова И.Н., Мардонов У.М., Шукуруллаева Р.М., Эркаев А.У., Раимжонов Б.Р. Использование диоксида азота в переработке фосфоритов Центрального Кызылкума. // Сборник трудов международной науч.-техн. конф. «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр». - Москва-Бишкек.- 2004.- С.158-160.
6. Hoshimov, F. F. (2019). Vinyl acetate polymers and some aspects of vinyl acetate polymerization. *Scientific-technical journal*, 22(1), 92-98.
7. Крешков А.И. Основы аналитической химии. –М:Химия, 1975, -Т. 2. -С 306.
8. Химия и пестицидная активность некоторых замещенных бензимидазолин-2-онов/Акбарова М., Аюпова А.Т., Халиков С.С, Молчанов Л.В., Кадыров Ч.Ш.- Фергана: Ферганский политехнические институт, 1985. - 31 с.
9. Кадыров Ч.Ш. Химия и пестицидная активность бензимидазолов//Регуляторы роста растений и гербициды. –Ташкент.Фан. 1978. –С.65-123.
10. Абидов И., Хошимов Ф. Технология модифицированного аммофоса. *International scientific-methodical journal UzACADEMIA* Volume 1. Issue 8, December, 2020.
11. VI Всесоюзный Менделеевский съезд по теоретической и прикладной химии (25 октября – 1 ноября 1932 г.) //Тез. докл. -Харьков, 1932. -Т.2. -Вып.1. -С.631-637.
12. Трунин А.С, Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. -Куйбышев: Куйбышевский политехнический институт, 1977. -94 с.-Рук. Деп. В ВИНТИ 6 февраля, 1978. №584-78.
13. Кельман Ф.Н., Бруцкас Е.Б., Ошеревич Р.Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений.-М.:Госхимиздат, 1963. - 351 с.
14. Clark R.L., Resselano A.A// *J Am Chem Soc.*-1958. -V. 80. -p. 1657.
15. Симонов А.М., Подарский Л. С. //Журн, орг. химия, -IX3. -Т. 3о. -8, 380.
16. Ельцов А.В., Кузнецов В.С., Колесова М.Б. //Журн. орг. химии. -1965. - Т.1.-№6. -С. 1117.

17. Абидов, И., & Хошимов, Ф. Ф. (2020). Технология карбамида, модифицированного физиологически активными веществами. *International scientific and technical journal "Innovation technical and technology"*, 1(3), 15-20.
18. Хошимов, Ф. Ф., & Каримов, Р. К. (2015). Твердофазная технология получения полимерного комплекса рутина. *Узбекский химический журнал*. Ташкент, 2.
19. Руководство по анализу и производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений /Под ред. И.Б.Мойжеса. –Л.:ЛенМИИГИПРОХИМ. Химия, 1973,-216 с.
20. И.Абидов, Ф.Хошимов, А.Охундадаев. Технология азотно-фосфорных удобрений содержащих физиологически активных веществ. Монография, Наманган. НамИТИ 2019.
21. ГОСТ 24614-81. Кулонометрический метод определения воды. М.:Изд-во стандартов, 1981.
22. ГОСТ 2081-75. Карбамид. Изд. официальное. М. :Изд-во стандартов, 1975. и 1981.
23. Практическое руководство по термографии /Л.Г.Берг, Н.И.Бурмистрова, М.И. Озерова, Г.Г.Пуринов. –Казань: Казан. ун-т, 1976. -222 с.
24. Берг Л.Г. Введение в термографию.- М.:Наука, 1969. - 395 с.
25. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.:Химия, 1986. -С. 178.
26. Абидов Иброхимжон, & Хошимов Фарход Файзуллаевич (2020). Технология получения аммофоса, модифицированного физиологически активными веществами. *Universum: химия и биология*, (11-1 (77)), 85-89.
27. Hoshimov, F. F., Urinboyeva, M. N., Ismadiyorov, A. U., & Abdullayev, S. V. (2015). Solid-phase method for producing polymer complex of routine. *International journal of engineering sciences & research technology*, 4(4).
28. Кульман А.Г. Физическая и коллоидная химия. 3-е изд.–М.:Пищепромиздат, 1963. - 504с.
29. Позин М.Е., Копылев Б.А., Тумаркина Е.С., Бельченко Г.В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. /2-е изд. перер. и доп. - Л.:Госхимиздат, 1968. -С.93 (376 с).
30. Хошимов, Ф. Ф., Собиров, С. М., & Хабибуллаев, Ж. (2019). Рутин полифосфат субстанция сининг каттик фазали технологияси. *Фарғона политехника институти илмий-техника журнали*, 23(1).
31. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида.-Л. .Химия, 1970. -448 с.