

# Određivanje fosetil-aluminijuma u prisustvu folpeta

Jelena Milinović, Svetlana Lazarev i Dimitrije Stojanović

*Institut "Srbija", Centar za pesticide i zaštitu životne sredine, Beograd-Zemun*

## REZIME

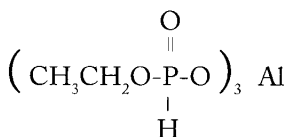
U radu je razvijena spektrofotometrijska metoda za određivanje fosetil-aluminijuma u prisustvu folpeta, koja se zasniva na topljenju uzoraka pesticida na temperaturi između 800 i 900°C. Ostatak dobijen posle topljenja se oksiduje pomoću rastvora azotne kiseline i vodonik-peroksida, pri čemu se fosfit iz fosetil-aluminijuma prevodi u fosfat. Dobijeni fosfat (kao  $P_2O_5$ ) se određuje spektrofotometrijski na 440 nm, u prisustvu molibdo-vana-datnog reagensa. Imajući u vidu činjenicu da se iz dva mola fosetil-aluminijuma dobijaju tri mola  $P_2O_5$ , sadržaj fosetil-aluminijuma se lako određuje.

Razvijena metoda je relativno jednostavna, a tačnost i reproduktivnost dobijenih rezultata su zadovoljavajući.

**Ključne reči:** Fosetil-aluminijum; spektrofotometrijsko određivanje.

## UVOD

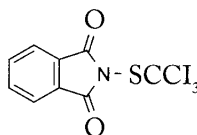
Fosetil-aluminijum (Slika 1) je sistemsko-translokacioni fungicid, koji se koristi u zaštiti bilja za suzbijanje bolesti uzrokovanih gljivama roda *Phytophthora* i nekim bakterijskim biljnim patogenima.



Sl. 1. Struktura fosetil-aluminijuma

Fig. 1. Structure of fosetyl-aluminium

Folpet (Slika 2) pripada grupi folijarnih fungicida sa protektivnom aktivnošću u suzbijanju *Botrytis*, *Pythium*, i dr. plamenjača, pepelnica, krastavosti, truleži (Tomlin, 2003). Pojedini preparati različitih formulacija (Mikal Flash WG, Fostonic WP, Fantikal WP) sadrže i fosetil-aluminijum i folpet koji u kombinaciji upotpunjuju svoje delovanje.



Sl. 2. Struktura folpeta

Fig. 2. Structure of folpet

Mnoga istraživanja su pokazala da se fosetil-aluminijum adsorbuje i translocira u biljkama kada se primenjuje folijarno ili zalivanjem. Nakon solubilizacije ovog fungicida dolazi do hidrolize estarske grupe, pri čemu nastaje fosfat, glavni metabolit koji se može kvantifikovati.

Za određivanje fosetil-aluminijuma u komercijalnim formulacijama korišćene su različite hromatografske metode sa detekcijom na bazi elektroprovodljivosti. Primenom jonske hromatografije postignuta je zadovoljavajuća osetljivost, ali gasno-hromatografske metode zahtevaju rad sa reagensima (npr. diazometan), kojima nije jednostavno rukovati (Bruno i sar., 1982). Hromatografska detekcija fosetil-aluminijuma je relativno dugotrajna, a tačnost analiza dobijenih gasnom hromatografijom može biti smanjena usled različitih efekata matriksa (Hernández i sar., 2003).

Pored hromatografskih, razvijene su i potencijometrijske metode. Kod potencijometrijske, odnosno jodometrijske metode, posle hidrolize estarske veze, vrši se selektivna oksidacija dobijenog fosfita rastvorom joda (Anonymous, 1995). Višak joda se retitruje rastvorom natrijum-tiosulfata. Završna tačka titracije se određuje upotrebom dvostruke indikatorske elektrode, kolorimetrijski ili amperometrijski.

Atomska apsorpciona spektroskopija je, takođe, primenjivana za indirektnu analizu fosetil-aluminijuma na osnovu kvantifikacije aluminijuma u redukcijom azot suboksid-acetilenskom plamenu (Giordano i sar., 1995). Međutim, osetljivost ove metode je niska zbog interferencija koje se javljaju u toku određivanja aluminijuma.

Određivanje fosetil-aluminijuma spektrofotometrijskom metodom se zasniva na indirektnoj analizi fosfata, koji se dobija oksidacijom fosfita, dejstvom rastvora azotne kiseline i vodonik-peroksida (Stojanović i sar., 2001). Dobijeni fosfat se određuje spektrofotometrijski sa molibdo-vanadatnim reagensom na 440 nm, a zatim se preko sadržaja fosfata indirektno određuje i sadržaj fosetil-aluminijuma, polazeći od činjenice da se iz dva mola fosetil-aluminijuma ( $C_6H_{18}AlO_9P_3$ ), dobijaju tri mola  $P_2O_5$ .

Međutim, kako se primenom ove spektrofotometrijske metode za određivanje fosetil-aluminijuma u prisustvu folpeta dobijaju niže vrednosti zbog povećanog sadržaja ugljenika i prisustva hlora u folpetu, odnosno zbog nepotpune oksidacije fos-

fita iz fosetil-aluminijuma, za određivanje fosetil-aluminijuma u prisustvu folpeta je razvijena modifikovana metoda.

## MATERIJAL I METODE

### Priprema uzorka

Princip razvijene metode za određivanje fosetil-aluminijuma u prisustvu folpeta bazira se na topljenju određene količine uzorka (oko 0.2 g u porcelanskoj teglici) u peći za žarenje na 800-900°C oko 30 minuta, sa dvostrukom količinom mešavine amonijum-nitrata ( $NH_4NO_3$ ; p.a. "Zorka", Šabac) i natrijum-karbonata ( $Na_2CO_3$ ; p.a. "Alkaloid", Skopje) u odnosu 1:1. Dobijeni ostatak se nakon topljenja hladi, a potom rastvara u azotnoj kiselini ( $HNO_3$ ; 65% g.r. "Lach-Ner", Czech). Za ovo rastvaranje se koristi oko 20-30 mL kiseline (1:1), pri čemu se sadržaj blago zagreva. Posle rastvaranja dobijeni rastvor se prenese u sud od 250 mL i razblaži dejonizovanom vodom, do crte. Od ovog rastvora se u normalni sud od 100 mL, pipetira alikvotni deo (2-5 mL), zavisno od sadržaja fosetil-aluminijuma, a zatim doda 25 mL molibdo-vanadatnog reagensa (Horwitz, 1975). Pošto se sadržaj u sudu razblaži dejonizovanom vodom do crte, nakon stajanja od 30 min, meri se apsorbanacija rastvora na 440 nm, u odnosu na "blank" probu dobijenu zagrevanjem iste zapremine azotne kiseline koja je upotrebljena za rastvaranje ostatka posle žarenja uzorka.

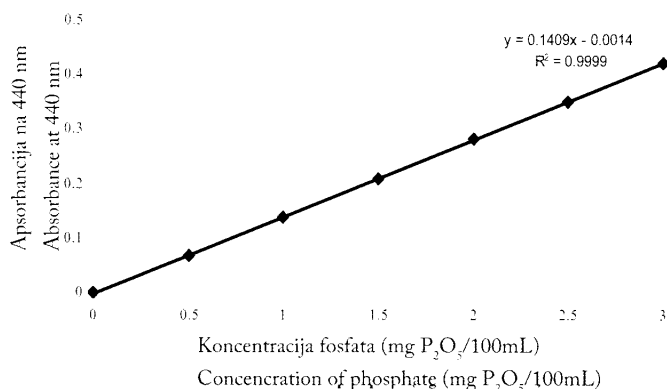
Količina fosetil-aluminijuma u uzorku se određuje poređenjem izmerenih vrednosti apsorbanacije sa vrednostima na kalibracionoj krivoj (Slika 3). Kalibraciona kriva se dobija merenjem vrednosti apsorbanacije na 440 nm za seriju standardnih rastvora fosfata.

### Priprema standardnih rastvora fosfata

Sa tačnošću od 0.0001 g se odmeri 0.1917 g kalcijum dihidrogen fosfata ( $KH_2PO_4$ ; p.a., "Alkaloid", Skopje) prethodno osušenog (na 105°C, oko dva sata). Odmerena supstanca se prenese u normalni sud od 100 mL i razblaži dejonizovanom vodom do crte. Koncentracija fosfata u ovako pripremljenom osnovnom rastvoru, preračunata na  $P_2O_5$ , iznosi 1 mg/mL. Standardni rastvori fosfata se pripremaju tako što se u normalne sudove od 100 mL pipetiraju alikvoti od: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 i 3.0 mL,

osnovnog rastvora. Zatim se u svaki sud doda 25 mL molibdo-vanadatnog reagensa i sadržaj razblaži dejonizovanom vodom do crte. Posle 30 min se meri apsorbanacija rastvora na 440 nm, u odnosu na "blank" probu (25 mL reagensa razblaženo dejonizovanom vodom, bez prisustva fosfata).

Kalibraciona zavisnost izmerenih vrednosti apsorbanacije standardnih rastvora fosfata u funkciji koncentracije fosfata (izražene u mg  $P_2O_5$ /100 mL), zajedno sa jednačinom prave i koeficijentom determinacije prikazana je na Slici 3.



Sl. 3. Kalibraciona kriva standardnih rastvora fosfata (kao  $P_2O_5$ )

Fig. 3. Calibration curve of standard solutions of phosphate (as  $P_2O_5$ )

Visoka vrednost koeficijenta determinacije ( $R^2 = 0.9999$ ) dobijene kalibracione krive omogućava pouzdano određivanje količine fosfata u ispitivanim uzorcima.

### Molibdo-vanadatni reagens

Odmeri se 40 g amonijum-molibdata i pažljivo rastvori u 400 mL tople dejonizovane vode, a potom se rastvor ohladi. Posebno se rastvori 2.0 g amonijum metavanadata ( $NH_4VO_3$ ; r.p., "Carlo Erba", Italy) u 250 mL tople dejonizovane vode, ohladi i potom doda 450 mL 70% perhlorne kiseline ( $HClO_4$ ; p.a. "Alkaloid", Skopje). Rastvor molibdata se polako sipa u rastvor vanadata, uz stalno mešanje i zatim razblaži dejonizovanom vodom do 2.0 L.

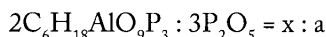
### REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu vrednosti za sadržaj fosfata, dobijenih sa kalibracione krive, količina fosetil-aluminijuma u alikvotnoj zapremini uzorka se izračunava polazeći od činjenice da se iz 2 mola fosetil-alumi-

nijuma dobija ekvivalentna količina fosfata izražena kao  $3P_2O_5$ :



Ako se iz neke količine od  $x$  grama fosetil-aluminijuma u alikvotnoj zapremini uzorka može dobiti  $a$  grama fosfata (izračunato sa kalibracione krive), onda sledi odnos:



$$\text{ili} \quad x = a \cdot 2C_6H_{18}AlO_9P_3 / 3P_2O_5$$

$$x = 1.6624 \cdot a$$

Najzad, ako se proizvod  $1.6624 \cdot a$  obeleži sa  $y$ , a procenat fosetil-aluminijuma sa  $z$ , onda je:

$$x : y = 100 : z$$

ili

$$z = 100 \cdot y / x$$

Predložena metoda je primenjena za određivanje fosetil-aluminijuma u uzorcima pesticida iz Francuske, Nemačke i Kine. Sadržaj fosetil-aluminijuma u ispitivanim uzorcima bio je u intervalu 500–800 g/kg, dok je deklarisan sadržaj folpeta 250 g/kg. Rezultati ispitivanja su prikazani u Tabeli 1.

**Tabela 1.** Sadržaj fosetil-aluminijuma u nekim uzorcima pesticida iz uvoza  
**Table 1.** Content of fosetyl-aluminium in some imported pesticides samples

| Uzorak<br>Sample  | Zemlja porekla<br>Country of<br>Origin | Deklarisan sadržaj<br>Content Declared | Nađen sadržaj<br>Content Found           |
|-------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|
| Mikal Flash WG-75 | Francuska<br>France                    | 500 g/kg Fosetil-Al<br>i 250 g Folpeta | 495 g/kg Fosetil-Al<br>i 258.2 g Folpeta |
| Mikal Flash WG-75 | Francuska<br>France                    | 500 g/kg Fosetil-Al<br>i 250 g Folpeta | 498 g/kg Fosetil-Al<br>i 243.5 g Folpeta |
| Mikal Flash WG-75 | Nemačka<br>Germany                     | 500 g/kg Fosetil-Al<br>i 250 g Folpeta | 510 g/kg Fosetil-Al<br>i 250.2 g Folpeta |
| Mikal Flash WG-75 | Francuska<br>France                    | 500 g/kg Fosetil-Al<br>i 250 g Folpeta | 495 g/kg Fosetil-Al<br>i 247 g Folpeta   |
| Mikal Flash WG-75 | Nemačka<br>Germany                     | 500 g/kg Fosetil-Al<br>i 250 g Folpeta | 508 g/kg Fosetil-Al<br>i 250 g Folpeta   |
| Fostonic 80-WP    | N.R. Kina<br>P.R. China                | 800 g/kg Fosetil-Al                    | 780 g/kg Fosetil-Al                      |

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 1, sadržaj fosetil-aluminijuma u uzorcima preparata Mikal Flash WG-75 u potpunosti zadovoljava navode iz deklaracije. U kineskom preparatu Fostonic 80-WP, koji sadrži samo fosetil-aluminijum (800 g/kg), određeni sadržaj aktivne materije je nešto niži (780 g/kg) u odnosu na deklarisan, ali se nalazi u granicama dozvoljenog odstupanja ( $\pm 25$  g/kg).

U cilju provere reproduktivnosti i tačnosti primenjene metode, određene su vrednosti relativne standardne devijacije (RSD) i prinosa ("recovery"). Test za "recovery" je rađen tako što je u svaki ispitivani uzorak preparata Mikal Flash WG-75 dodata poznata količina standarda fosetil-aluminijuma. Ispitivanja su izvedena u tri ponavljanja. Izračunate RSD vrednosti se nalaze u intervalu 0.8 - 1.5%, što ukazuje na bolju reproduktivnost u poređenju sa ostalim metodama (Bruno i sar., 1982; Hernández i sar., 2003; Poustka i sar., 2004). Srednje vrednosti prinosa se nalaze u opsegu 97.4 - 103.3%, čime je potvrđena tačnost primenjene metode.

Takođe, za razliku od dugotrajnih, do sada najviše korišćenih, hromatografskih metoda, primenjena spektrofotometrijska metoda zahteva relativno jednostavnu pripremu uzorka, što znatno skraćuje vreme analize.

Dobijeni rezultati ukazuju da se primenjena metoda može uspešno koristiti za određivanje sadržaja fosetil-aluminijuma u preparatima pesticida, koji pored fosetil-aluminijuma (min. 50% aktivne materije) sadrže i folpet.

## LITERATURA

**Anonymous:** Analysis of Technical and Formulated Pesticides – Fosetyl-Aluminium. In: CIPAC Handbook G (W. Dobrat and A. Martijn, eds.). Collaborative International Pesticides Analytical Council Ltd., Harpenden, England, 1995, pp. 82-88

**Bruno, V., Franci, M. and Fusi, P.:** Determinazione gas-cromatografica di residui di Phosethyl-Al nei vegetali con l'impiego di uno standard interno. *Agrochimica XXVI N*, 4: 325, 1982.

**Giordano, R., Ciaralli, L., Ciprotti, M., Camoni, I. and Constantini S.:** Applicability of High-Performance Ion Chromatography (HPIC) to the determination of fosetyl-aluminium in commercial formulations. *Microchem. J.*, 52: 68-76, 1995.

**Hernandez, F., Sancho, J., Pozo, O., Villaplana, C., Ibanez, M. and Grimalt, S.:** Rapid determination of fosetyl-aluminium. *J. AOAC Internat.*, 86: 832-838, 2003.

**Horwitz, W.:** AOAC Official Methods. AOAC International, Washington, DC, USA, 1975, pp. 11-12

**Poustka, J., Hajslova, J., Holadova, J. and Novakova, K.:** Potential of liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation tandem mass spectrometry for determination of fosetyl-aluminium residues in dried hops. *Czech J. Food Sci.*, 22: 24-28, 2004.

**Stojanović, D., Lazarev, S. i Turudić, M.:** Određivanje fosetil-aluminijuma spektrofotometrijskom metodom. *Pesticidi*, 16: 103-108, 2001.

**Tomlin, C.D.S. (Ed.):** The Pesticide Manual - A World Compendium (13th Edition). British Crop Protection Council (BCPC), Omega Park, Alton, Hampshire, UK, 2003.

# Determination of Fosetyl-Aluminium in the Presence of Folpet

## SUMMARY

A modified spectrophotometric method for determination of fosetyl-aluminium in the presence of folpet was developed. The method is based on melting samples in heating furnace at a temperature of 800-900°C. The residues obtained were oxidized, and phosphonate from fosetyl-aluminium was converted into phosphate by adding solutions of nitric acid and hydrogen peroxide. Phosphate was determined spectrophotometrically at 440 nm with the molybdate-vanadate reagent. Based on phosphate content (as  $P_2O_5$ ), fosetyl-aluminium content can be determined, taking into account that three moles of  $P_2O_5$  are obtained from two moles of fosetyl-aluminium.

Based on the values of relative standard deviation and recovery, it may be concluded that the proposed method is relatively reproducible and accurate.

**Keywords:** Fosetyl-aluminium; Spectrophotometric determination.