

SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER WIRKSTOFFE IN TRIAZIN- UND PHENOXYESSIGSÄUREDERIVATEN DER PFLANZENSCHUTZMITTEL

Von

T. GÁBOR, P. HENCSEI, G. MATÓ-KOVÁCS, E. BRANDT-PETRIK und J. NAGY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

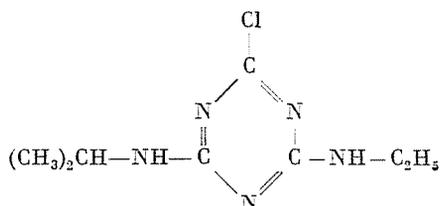
Eingegangen am 10. April 1972

Das Ziel unserer Arbeit war, eine schnelle und auch unter einfachen Bedingungen durchführbare analytische Methode zur Bestimmung der Wirkstoffe in Triazin- und Phenoxyessigsäurederivaten der sich immer mehr verbreitenden Herbiziden auszuarbeiten. Da in einigen Pflanzenschutzmitteln (Totalherbizid K-64 der MÁV) gleichzeitig mehrere Triazinderivate vorkommen können, wurde in dem ersten Teil der Arbeit untersucht, wie 2,4 Dichlorphenoxy-Essigsäure-Natrium (Dikonirt), 2-Chlor-4-(äthylamino)-6-(isopropylamino)-1,3,5-Triazin (Aktinit PK) und 2-Methylthio-4-(äthylamino)-6-(isopropylamino)-1,3,5-Triazin (Ametrin), d. h. 2-Methylthio-4-6-bis-(isopropylamino)-1,3,5-Triazin (Merkazin) nebeneinander zu bestimmen sind.

1. Literarische Zusammenfassung

Zur Bestimmung der reinen Wirkstoffe sind folgende Methoden bekannt.

1. Aktinit PK



a) Chloridbestimmung nach SUTER [1]. Der ganze Chloridgehalt wird nach der Hydrolyse mit heißem Wasser in schwefelsaurem Medium durch potentiometrische Titrierung mit AgNO_3 , das ionige Chlorid aber ohne Hydrolyse, durch Titrierung mit AgNO_3 bestimmt.

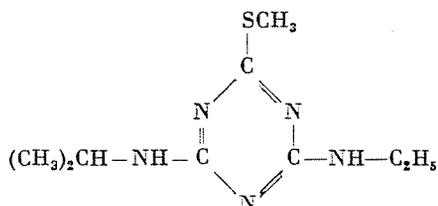
b) Spektrophotometrische Bestimmung nach DELLEY und GIGGER [1]. Nach schwefelsaurer Hydrolyse kann das entstandene 2-Hydroxy-4-(äthylamino)-6-(isopropylamino)-1,3,5-Triazin bei 240 nm photometriert werden.

c) Die Bestimmung der Alkylaminogruppe nach SUTER [1] in nicht-wäßrigem Medium wird durch perchlorsaures Titrieren durchgeführt.

d) Kolorimetrische Methode [1]. Das Chlortriazin bildet mit Pyridin quaternäres Pyridinchlorid, das sich in Gegenwart einer Hydroxylgruppe in Karbinolbase umsetzt. In Gegenwart von alkalischem Hydroxyl bildet sich durch Ringaufspaltung ein farbiges Produkt, das bei 436 nm kolorimetriert werden kann.

e) Gaschromatographische Bestimmung [2] bei 200 °C auf einem mit 2,5% Silikonfett befeuchteten 2,5%-Carbovax-6000-Träger.

2. Ametrin

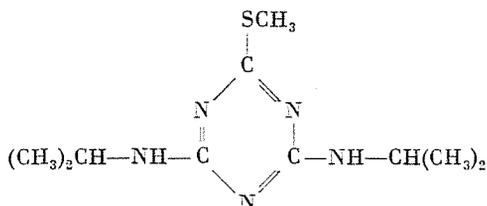


a) Spektrophotometrische Bestimmung nach DELLEY und GIGGER.

b) Bestimmung der Alkylaminogruppe nach SUTER.

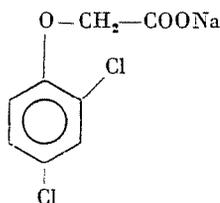
c) Jodometrische Bestimmung [1] der Methyl-merkpto-Gruppe nach Schwefelsäurebehandlung.

3. Merkazin



Es wird in gleicher Weise, wie Ametrin bestimmt.

4. Dikonirt



Zur Analyse wird 2,4-Dichlor-Phenoxy-Essigsäure freigemacht und die freie Säure bestimmt. Die freie Säure kann von den störenden Komponenten durch Säulenchromatographie getrennt werden [3]. Zur Bestimmung der freien Säure werden folgende Methoden angewandt [1]:

a) Spektrophotometrische Bestimmung bei 284 nm.

b) Kolorimetrische Bestimmung: Die Säure wird mit dem salzsauren Salz des Pyridins in 2,4-Dichlor-phenol überführt, das mit Kalium [-hexazianoferrat(III)] eine farbige Verbindung bildet. Diese Verbindung kann bei 515 nm photometriert werden.

c) Gaschromatographische Bestimmung: das mit Bortrifluorid-methanol esterifizierte Produkt kann bei 210 °C chromatographiert werden.

Aus literarischen Daten wurde die Folgerung gezogen, daß die Analyse der Mischungen folgenderweise möglich ist.

1. Bestimmung der einzelnen Komponenten nach der vollen Trennung der Wirkstoffe.

2. Bestimmung der Wirkstoffe nebeneinander oder nach einer partiellen Trennung.

Bei der Bestimmung bedeutete die Trennung der Triazinderivate, d. h. ihre Bestimmung nebeneinander das größte Problem.

Aus den literarischen Daten ist zu ersehen, daß in Aktinit PK-Ametrin- und Aktinit PK-Merkazin-Mischungen weder die Bestimmung mit Perchlorsäure der Alkylaminogruppen noch das DELLEY—GIGGERSche spektrophotometrische Verfahren zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten geeignet sind.

Die kolorimetrische Bestimmung von Aktinit PK erfordert nach der Literatur eine ziemlich umständliche und sehr genaue Arbeit und ist für Routineanalysen im Betrieb nicht geeignet.

Heutzutage wird für die Analyse von Aktinit PK die Chlorbestimmung, für die Analyse von Ametrin und Merkazin die Bestimmung der Methylmerkapto-Gruppen angewandt.

2. Lösungsproben und chromatographische Untersuchungen

Zur Trennung der Wirkstoffe in Pflanzenschutzmitteln wurden Lösungsproben gemacht und es wurde festgestellt, daß Dikonirt durch wäßriges Lösen von den Triazinderivaten getrennt werden konnte. Die Wasserlöslichkeit des Aktinits beträgt bei 25 °C nur 70 ppm, die des Ametrins 185 ppm, die des Merkazins 48 ppm. Die Triazinderivate sind in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Dioxan, Chloroform, Diäthyläther, Alkohol, Azeton, gut löslich.

Mit der chromatographischen Untersuchung von Triazinderivaten beschäftigte sich BÖHME [4]. Er wandte zum Nachweis der Stoffe Papier-

und Dünnschichtchromatographie an, aber die Methoden sind für die Bestimmung der einzelnen Triazinderivate nebeneinander nicht geeignet. Wir machten zur Trennung der Derivate säulenchromatographische Untersuchungen.

Zu den Untersuchungen wurde eine Säule mit Kieselgur von 0,2–0,3 Korngröße angewandt, auf die die Lösung in Azeton des Gemisches von Aktinit PK-Ametrin bzw. Aktinit PK-Merkazin im Verhältnis 1:1 aufgetragen wurde. Als Eluiermittel wurde Azeton angewandt, der auf der Säule zurückgebliebenen Stoff wurde mit Chloroform abgewaschen. Das Eluat wurde fraktionsweise gesammelt. Nach der Verdampfung des Lösemittels wurde gravimetrisch festgestellt, daß sich 90% des Stoffes in der ersten Fraktion befinden. Die Auswertung des Infrarotspektrums des eluierten Stoffes zeigte, daß das Verhältnis der Komponenten in den Fraktionen dem Einwaageverhältnis gleich war; es war also keine Trennung erreicht.

Die Untersuchungen wurden auch mit anderen Lösemitteln durchgeführt: das Verhältnis der Stoffpaare veränderte sich aber in den einzelnen Fraktionen nicht wesentlich.

In den weiteren wurden eine Säule mit Aktivkohle von 0,2–0,32 mm Siebfraction, ein Azeton-Wassergemisch im Verhältnis 6:1 und folgende Eluiermittel angewandt: Gemische von Azeton und Wasser im Verhältnis 8:1; 9:1; 10:1 und von Azeton und Chloroform 1:1 sowie Chloroform. Bei der Analyse der einzelnen Fraktionen wurde festgestellt, daß die ersten drei Fraktionen reines Merkazin bzw. Ametrin enthalten, in den weiteren Fraktionen war das Gemisch der Komponenten vorhanden, sodann nahm die Menge des Aktinit PK zu; in den weiteren Fraktionen blieb das Verhältnis der Stoffe praktisch unverändert; auch durch die Verlängerung der Säule wurde die Trennung nicht verbessert. Die säulenchromatographische Trennung der Triazinderivate konnte also nicht durchgeführt werden.

3. Ultraviolett-spektroskopische Untersuchungen

Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum der Verbindungen wurde mit einem Spektrophotometer Spektromom 201 bestimmt. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt: es wurden Quarzküvetten mit 1 cm Kantenlänge benutzt. Das Spektrum der Triazinderivate (Merkazin, Ametrin, Aktinit PK) wurde in Alkohol, das des Dikonirts in Wasser aufgenommen. Die Konzentrationen der Lösungen waren zwischen 10^{-3} – 10^{-6} mol/l. Die Spektren der Verbindungen sind in den Abbildungen 1 und 2 zu sehen, Tabelle 1 zeigt die Daten der Absorptionsmaxima.

In der Tabelle bedeuten λ die Wellenlänge des Absorptionsmaximums, ν^* die Wellenzahl, ϵ den Extinktionskoeffizienten.

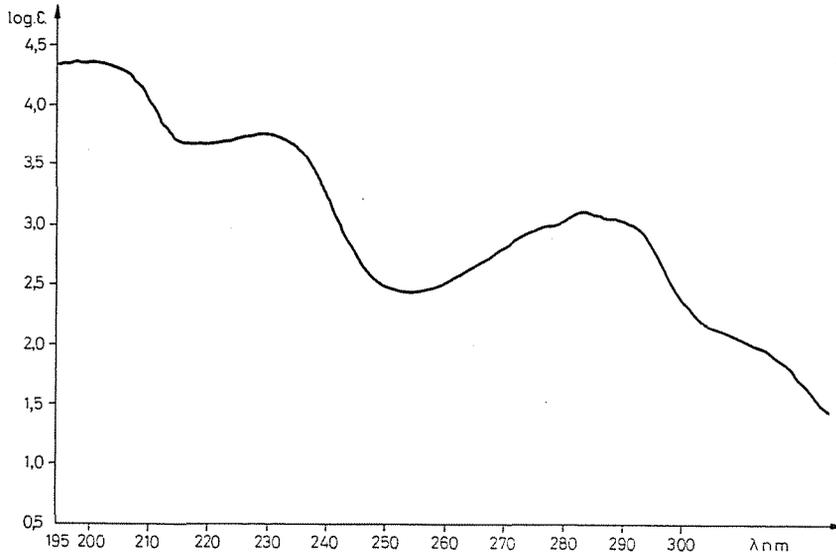


Abb. 1. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösung von Dikonirt

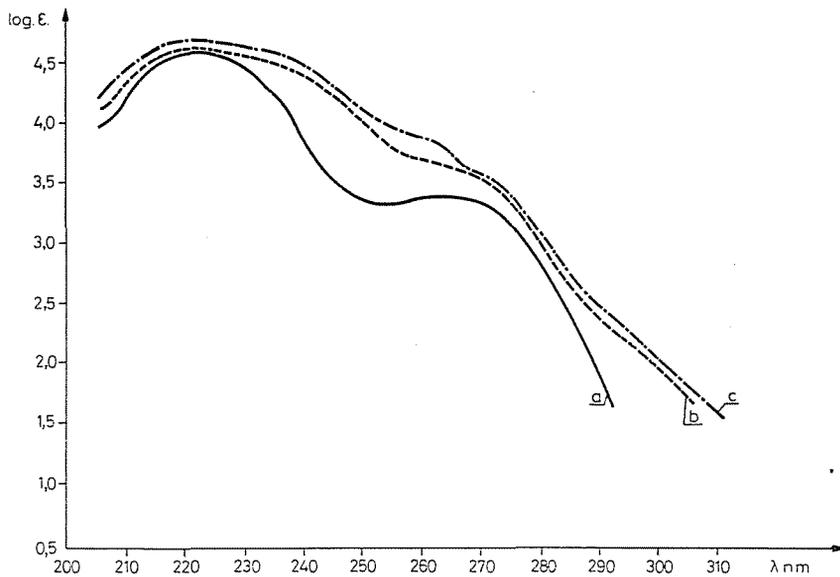


Abb. 2. Ultraviolett-Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösung von Triazinderivaten.
a) Aktinit PK; b) Merkazin; c) Ametrin

Aus den Abbildungen und aus der Tabelle ist zu sehen, daß die Spektren der drei Triazinderivate sehr ähnlich sind, der Kurvenverlauf fast vollkommen übereinstimmt. Daher ist die ultraviolett-spektroskopische Messung für den Nachweis der Triazinderivate nebeneinander für die Bestimmung ihrer Mengen nicht geeignet. Das Spektrum des Dikonirts ist von den bisherigen sehr ver-

Tabelle 1
 Ultraviolett-Absorptionsdaten der untersuchten Verbindungen

	λ nm	ϵ^* (cm^{-1})	ϵ^*
Merkazin	221	45 249	41 140
Ametrin	222	45 045	47 140
Aktinit PK	221	45 249	39 390
	264	37 879	2 490
Dikonirt	201	49 751	23 060
	229	43 668	5 690
	283	35 336	1 250

Tabelle 2
 Analyse des Aktinit PK-Merkazin-Gemisches

	Eingewogene Menge Aktinit PK in Gewichts %	Gefundene Menge Aktinit PK in Gewichts %	Abweichung in %
1.	83,56	81,5	2,06
		82,0	1,56
		83,9	0,34
2.	80,44	79,00	1,44
		79,70	0,74
		80,70	0,26
3.	89,17	89,00	0,17
		89,67	0,57
		90,50	1,33
4.	57,26	56,10	1,16
		56,90	0,36
		57,80	0,54
5.	41,33	40,10	1,23
		41,50	0,17
		42,40	1,07
6.	27,71	26,40	1,31
		27,10	0,61
		28,90	1,19
7.	14,97	14,10	0,87
		15,30	0,33
		16,10	1,13
8.	10,70	10,10	0,60
		11,80	1,10
		12,00	1,30

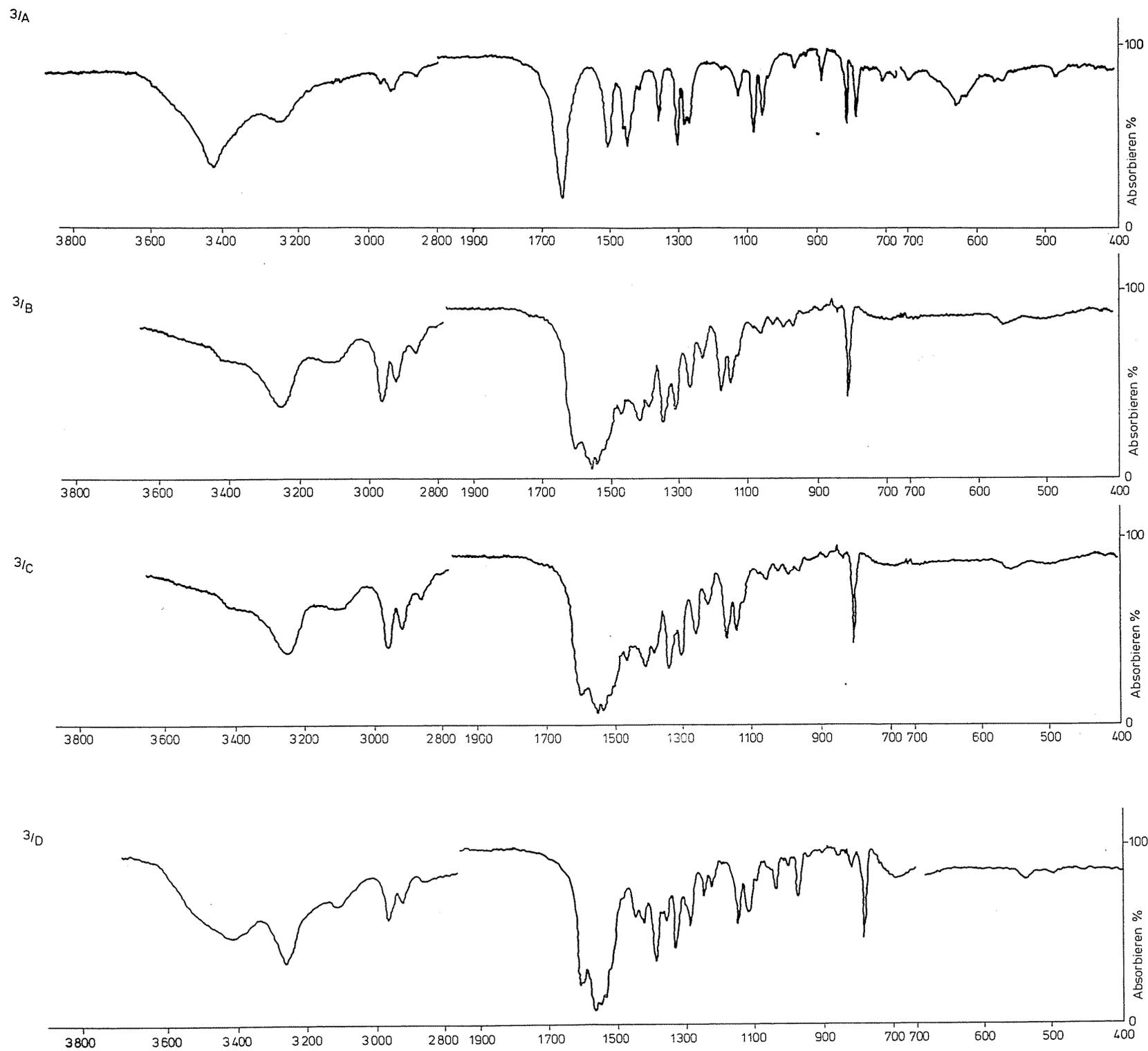


Abb. 3. Infrarot-Absorptionsspektrum der Wirkstoffe. A) Dikonirt; B) Merkazin; C) Ametrin; D) Aktinit PK

und bei dem des Aktinit PK bei 1588 cm^{-1} . (Bei der Auswertung des Spektrums ist zu beachten, daß die Maxima des Aktinit PK wegen der für 30prozentige Absorption eingestellten Grundlinie deformiert sind.)

Um die Analyse zu verfeinern, wurden die weiteren Spektren in Chloroformlösung aufgenommen. Zu den Aufnahmen wurde eine NaCl-Küvette mit 0,16 mm Schichtdicke angewandt. Es konnte festgestellt werden, daß bei Aktinit PK das Band bei 1588 cm^{-1} , bei Merkazin und Ametrin das Band bei 1560 cm^{-1} für die quantitative Bestimmung von reinen Stoffen geeignet sind.

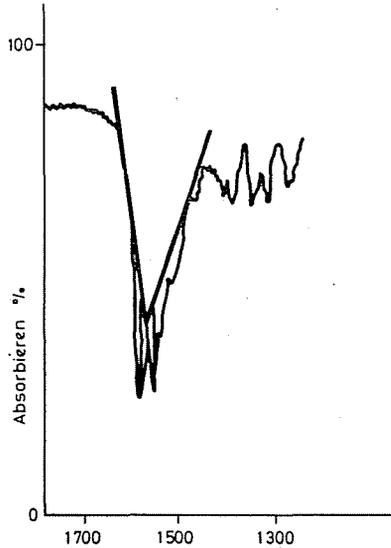


Abb. 5. Infrarot-Absorptionspektrum der Chloroformlösung des Aktinit PK-Ametrin-Gemisches im analytisch verwendbaren Bandpaarbereich

Die Bandintensitäten wurden mit Grundlinientechnik bestimmt. Die Kalibrationskurven waren im Konzentrationsbereich von 0,4–5 g/l linear. Die Kalibrationsgeraden gingen nicht vom Koordinatenursprung aus, d. h., das Lambert–Bouguer–Beer-Gesetz ist für diese Stoffe nur teilweise gültig. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die Kalibrationskurven des Merkazins und Ametrins übereinstimmen. Da auch die Spektren dieser beiden Stoffe gleich sind, wurde im weiteren nur die Kalibrationskurve des Aktinit PK-Ametrin-Gemisches aufgetragen.

Die zur Bestimmung der Zusammensetzung des Gemisches Aktinit PK-Ametrin erforderliche Kalibrationskurve wurde aus Lösungen von 4 g/l Gesamtkonzentration und verschiedener Zusammensetzung bereitet.

Da die Glieder des zur Analyse benutzten Bandpaars einander abwechseln, wurde die Grundlinie zwischen den Punkten mit maximaler Durchlässigkeit und dem Wechsellpunkt gezogen (Abb. 5). Es ist sehr wichtig, die Grund-

linie immer zwischen den Punkten maximaler Durchlässigkeit mit gleicher Wellenzahl zu ziehen. Die Werte I_0 und I wurden in der Weise bestimmt, wie es in der Abbildung zu sehen ist.

Die weiteren Untersuchungen bewiesen, daß neben der genauen Einwaage die absolute Wasserfreiheit der Probe eine Voraussetzung der Reproduzierbarkeit des Ergebnisses ist. Da die Pflanzenschutzmittel auch kapillaraktive Stoffe enthalten, wurde durch die erwähnte Voraussetzung die schnelle Analyse außerordentlich erschwert, daher wurde versucht, die Analyse zu vereinfachen.

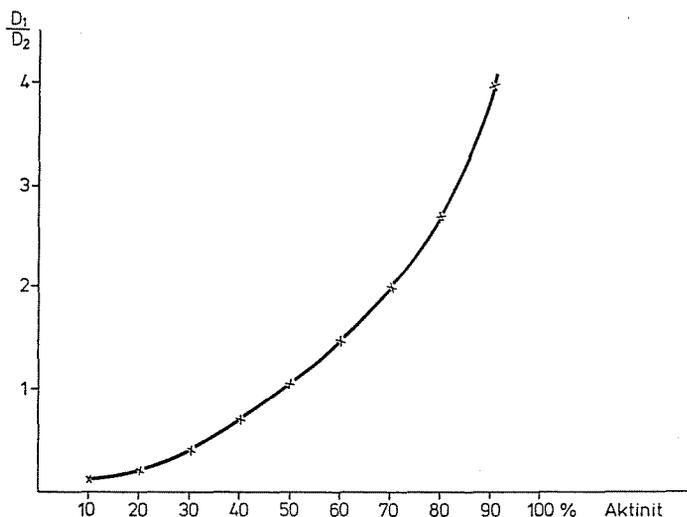


Abb. 6. Veränderung des optischen Dichteverhältnisses von Aktinit PK und Ametrin in Abhängigkeit von dem Prozentsatz von Aktinit PK

Es ist bekannt, daß in idealen Fällen das Lambert—Bouger—Beer-Gesetz für Zweikomponentenmischungen in folgender Form aufzuschreiben ist:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{k_1 c_1 l_1}{k_2 c_2 l_2}, \tag{1}$$

wo D_1, D_2 — die optische Dichte der Lösungen

k_1, k_2 — die Extinktionskonstante der Absorbenten

c_1, c_2 — die Konzentration der Absorbenten

l_1, l_2 — der Laufweg in der Lösung (Dicke der Küvette) bedeuten,

da $l_1 = l_2$, und $k_1/k_2 = K$

$$\frac{D_1}{D_2} = K \frac{c_1}{c_2}. \tag{2}$$

Die Gültigkeit der Gleichung (2) wurde experimentell bewiesen. Zu den Untersuchungen wurden Lösungen verschiedener Konzentrationen aus Aktinit PK-Ametrin-Gemischen in gleichem Gewichtverhältnis bereitet. Die Gemischverhältnisse wurden zwischen 1:9, 1:4, 3:7, 2:3, 1:1, 3:2, 4:1, 9:1, die Konzentrationen zwischen 0,4—5,0 g/l verändert. Aufgrund der Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß das Verhältnis der optischen Dichte nur vom Konzentrationsverhältnis abhängig und zwischen den untersuchten Konzentrationsgrenzen von den absoluten Werten der Konzentrationen unabhängig ist.

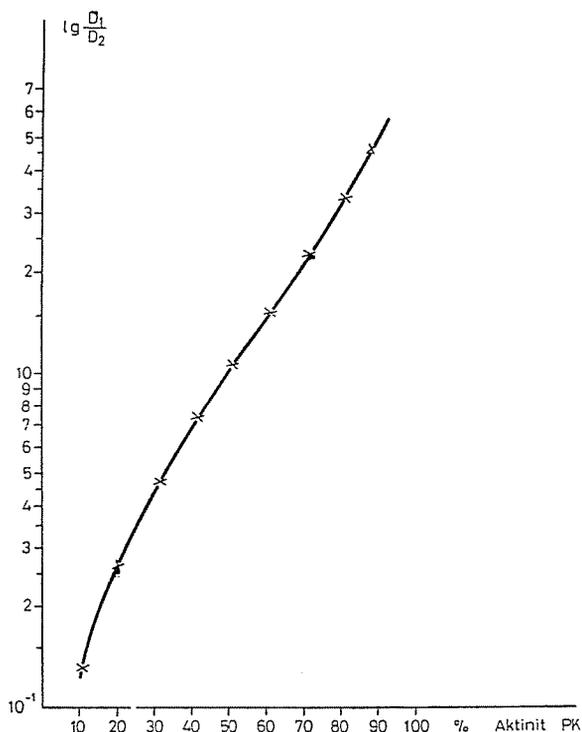


Abb. 7. Veränderung des Logarithmus des optischen Dichteverhältnisses von Aktinit PK und Ametrin in Abhängigkeit von dem Prozentsatz von Aktinit PK

Abb. 6 zeigt die aufgrund dieser Feststellung aufgezeichnete Kalibrationskurve. Während der praktischen Arbeit schien es uns zweckmäßiger, bei dem Auftragen der Kalibrationskurve, anstatt des Verhältnisses D_1/D_2 , $\lg D_1/D_2$ darzustellen (Abb. 7). Der mittlere Abschnitt der so erhaltenen Kalibrationskurve (im Bereich 30—35%) ist linear und ihr Verlauf erinnert an die Tangentenfunktion.

Die Richtigkeit der Kalibrationskurve wurde an Aktinit PK-Ametrin- und Aktinit PK-Merkazin-Gemischpaaren kontrolliert. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die Ergebnisse der Analyse.

Bei der Analyse ist darauf zu achten, daß bei den untersuchten Lösungen die Absorption auch der höchsten Spitze 25% nicht überschreiten darf.

Tabelle 3

Analyse des Aktinit PK-Ametrin-Gemisches

	Eingewogene Menge Aktinit PK in Gewichts %	Gefundene Menge Aktinit PK in Gewichts %	Abweichung in %
1.	57,80	60,00	2,2
		56,80	1,0
		57,20	0,6
2.	12,76	14,00	1,24
		11,4	1,36
		12,5	0,26
3.	89,17	86,00	3,17
		90,20	1,03
		88,20	0,97
4.	38,70	37,90	0,80
		38,60	0,10
		38,7	1,00
5.	45,70	45,00	0,70
		46,30	0,60
		45,2	0,50
6.	69,90	68,40	1,50
		69,30	0,30
		70,60	0,70

Tabelle 4

Ergebnis der Analyse des Aktinit PK-Ametrin-Dikonirt-Gemisches

	Aktinit PK		Dikonirt		Ametrin	
	eingewogen	gefunden	eingewogen	gefunden	eingewogen	gefunden
1.	20,8	20,3	64,0	64,3	15,2	14,3
2.	63,4	65,4	24,1	21,8	12,5	12,8
3.	6,9	6,2	46,0	45,1	47,1	48,6
4.	29,0	30,2	63,9	61,7	7,1	7,8
5.	77,3	74,6	13,3	16,2	9,4	9,2
6.	18,2	18,1	35,5	35,8	44,3	43,9

5. Experimenteller Teil

Die Zusammensetzung des Aktinit PK-Ametrin-Dikonirt-Gemisches wurde folgenderweise bestimmt. 0,1 g Stoff wird mit einer vierstelligen Genauigkeit eingewogen, in einem Becherglas in 25 ml destilliertem Wasser gelöst und gut vermischt. Nach Aufhören der Schaumbildung wird das Gemisch durch blaumarkiertes Filterpapier in einen 50 ml Meßkolben filtriert. Das Filterpapier wird dreimal mit 5–7 ml destilliertem Wasser gewaschen. Das Waschwasser wird gleichfalls im Meßkolben gesammelt und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Aus der wäßrigen Lösung wird die Menge des Dikonirts bestimmt. 5 ml wäßrige Lösung werden mit destilliertem Wasser auf 50 ml verdünnt. Die erhaltene Lösung wird wie in Punkt 3 beschrieben photometriert. Ist die Extinktion der Lösung nicht zwischen 0,1–1, muß eine konzentriertere oder dünnere Lösung bereitet werden.

Die Verarbeitung des nach dem wäßrigen Auswaschen zurückgebliebenen Stoffes ist nach zwei Methoden möglich:

Der auf dem Filter zurückgebliebene Stoff wird in Azeton gelöst, das Azeton verdampft und die zurückgebliebenen Kristalle werden nach Homogenisierung verarbeitet.

Der auf dem Filter zurückgebliebene Stoff wird mit dem Filterpapier in den Vakuumexsikkator gesetzt, 1–1,5 Stunden lang getrocknet und homogenisiert.

Von dieser Substanz werden für die weitere Analyse ca. 40 mg in Chloroform gelöst. Nach dem Lösen des Stoffes wurde das Spektrum in einer NaCl-Küvette von 0,24 mm Schichtdicke in den Wellenlängenbereichen 1300 und 1700 cm^{-1} aufgenommen. In den Vergleichszweig des Spektrophotometers wurde eine mit Chloroform in gleicher Schichtdicke gefüllte Küvette gesetzt. Die Auswertung des Spektrums geschah nach Punkt 4.

In einem Dreikomponentgemisch kann die Prozentualmenge des Aktinit PK nach der folgenden Formel berechnet werden:

$$X_A = X'_A (100 - X_D),$$

wo X_A — Menge des Aktinit PK in dem Dreikomponentgemisch (in %)

X'_A — Menge des Aktinit PK, von dem Kalibrationsdiagramm abgelesen

X_D — Menge des Dikonirt im Dreikomponentgemisch (in %) bedeuten.

Aus jeder Probe wurden drei parallele Analysen gemacht.

Die Ergebnisse der Analysen sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Aus den Tabellenwerten ist zu erkennen, daß der größte Fehler bei der Dikonirtbestimmung vorkommt, auch dieser ist jedoch durchschnittlich nicht über $\pm 1,55\%$.

Die Analyse des Aktinit PK-Merkazin-Dikonirt-Gemisches wurde in ähnlicher Weise durchgeführt.

Die Verfasser sprechen den Budapester Chemiewerken für die zur Verfügung gestellten Proben und Frau Ricsóy für die Hilfe in der Versuchsarbeit ihren Dank aus.

Zusammenfassung

Die Verfasser beschäftigten sich mit der Bestimmung der Wirkstoffe in Triazin-Phenoxy-Essigsäurederivaten der Pflanzenschutzmittel. Es wurde eine schnelle, auch unter Betriebsverhältnissen durchführbare, spektrophotometrische Analysenmethode ausgearbeitet. Der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure-Na-Gehalt der Probe wurde nach wäßrigem Lösen nach der ultraviolett-spektrophotometrischen Methode, mit Extinktionsmessung bei 283 nm bestimmt. Die Konzentration und das Verhältnis der Triazinderivate (2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropyl-amino-1,3,5-Triazin, 2-Methylthio-4-äthylamino-6-isopropyl-amino-1,3,5-Triazin und 2-Methylthio-4,6-bis-(isopropyl-amino)-1,3,5-Triazin) wurden mit infrarot-spektrophotometrischer Messung in Chloroformlösung im Bereich 1300—1700 cm^{-1} bestimmt.

Literatur

1. Analytical methods for pesticides, plant growth, regulators and food additives (Vol. 4), London (1964)
2. LUKÁCS, Jné—SOLTÉSZ, L.: Magy. Kém. Foly. **73**, 289 (1967)
3. GORDON, N.—BEROZA, N.: Anal. Chem. **24**, 1968 (1952)
4. BÖHME, C.: Über die Umwandlung von Triazin-Herbiciden im tierischen Organismus, Berlin (1965)
5. LANCASTER, J. E.—STAMM, R. F.—COLTHUP, N. B.: Spectrochim. Acta **17**, 155 (1961)

Dr. Tamás GÁBOR

Dr. Pál HENCSEI

Gyöngyi MATÓ KOVÁCS

Dr. Edit BRANDT PETRIK

Ass. Prof. Dr. József NAGY

H-1502 Budapest, Postfach 91, Ungarn