

ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER O,O-DIMETHYL-S-N-METHYL-CARBAMYLMETHYL-DITHIOPHOSPHAT (DIMETHOAT)

2. MITT. DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON DIMETHOAT IN FORMULIERUNGEN*

F. GRIMMER, W. SPICHALE, R. Kliche und D. Quaas

*Forschungslaboratorium des VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld (Deutsche Demokratische Republik)***

(Eingegangen den 16. November 1965)

Das Insektizid Dimethoat wird zumeist als Emulsionskonzentrat gehandelt. Solche Konzentrate enthalten gewöhnlich 20–50 % Dimethoat, organische Lösungsmittel und geringe Mengen hochwirksamer Emulgatoren; besonders letztere erschweren durch ihre emulgierenden Eigenschaften und ihre komplexe chemische Zusammensetzung die analytische Bestimmung des Dimethoats erheblich. Es bedarf daher zur Ermittlung des Dimethoat-Gehaltes in derartigen Formulierungen absolut spezifischer Bestimmungsreaktionen oder sehr leistungsfähiger Trennoperationen. Als Trennverfahren kommen praktisch nur chromatographische Methoden in Betracht.

In der Literatur sind säulenchromatographische Trennverfahren von DUPPÉE, GARDNER und NEWTON² sowie DAUTERMAN und Mitarb.³ beschrieben worden. Diesen Methoden haftet der Nachteil eines relativ hohen Zeitaufwandes und einer Unsicherheit bezüglich der Lage der Dimethoat-Fraktion an. Italienische Verfasser⁴ gaben ein quantitativ-papierchromatographisches Analysenverfahren für ROGOR-Formulierungen an, das jedoch zeitraubend und umständlich ist.

Wir versuchten, mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie, die bisher nur selten zur quantitativen Analyse von Thiophosphorsäureester-Formulierungen herangezogen wurde (z.B. von WALKER und BEROZA zur quantitativen Analyse der Formulierung CO-RAL⁵), ein rasches und zuverlässiges Analysenverfahren zu erarbeiten. BÄUMLER und RIPPSTEIN⁶ trennten dünnschichtchromatographisch verschiedene Thiophosphorsäureester auf Kieselgel G mit Aceton-*n*-Hexan (1:4) als Laufmittel. Als Sprühreagens diente 0.5 %ige PdCl₂-Lösung⁷, die Thiophosphorsäureester werden durch gelbe bis braune Flecken auf schwach bräunlichem Untergrund angezeigt.

Für eine quantitative Auswertung der Chromatogramme direkt auf der Platte müssen folgende Voraussetzungen gegeben sein:

1. Die Farbreaktion muss stöchiometrisch verlaufen.
2. Die Beschichtung der Platten muss völlig gleichmässig sein.

* 1. Mitteilung, siehe Lit. 1.

** Leiter Dr. H. KALTWASSER.

Wir konnten die angegebenen Voraussetzungen nicht erfüllen. Die Farb-reaktion von Thiophosphorsäureestern mit Palladiumchlorid verläuft nicht stöchiometrisch, bei unterschiedlichen Konzentrationen an Dimethoat erhält man Färbungen, die von gelb über gelbbraun bis braun variieren. Auch die Konstanthaltung der Schichtdicke bereitet Schwierigkeiten. Deshalb musste die Bestimmung des Dimethoats in Lösung erfolgen.

OPTIMIERUNG DES TRENNVERFAHRENS

Wir arbeiteten auf Aluminiumoxid D als Adsorptionsmittel. In Anlehnung an BÄUMLER UND RIPPSTEIN⁶ erzielten wir mit Aceton-*n*-Heptan (1:2) gute Trennungen. Hinsichtlich einer möglichst grossen Menge an aufzutragender Substanz bei ausreichender Trennschärfe ermittelten wir 0.75 mm als optimale Schichtdicke. Eventuellen R_F -Wert-Verschiebungen, die durch ungenügende Kammersättigung, Veränderungen der Laufmittelzusammensetzung usf. verursacht sein können, begegneten wir durch die individuelle Bestimmung der Lage des Dimethoatfleckes auf jedem Chromatogramm durch Besprühen einer auf der gleichen Platte mitgelaufenen Vergleichsprobe. Zur Extraktion des Dimethoats aus dem Adsorbens eignen sich polare Lösungsmittel wie Aceton oder Chloroform; ungeeignet ist Methanol wegen der Bildung schwer zerstörbarer Suspensionen mit Aluminiumoxid D.

DIMETHOAT-BESTIMMUNG IM ELUAT

Die Dimethoatbestimmung erfolgte spektrophotometrisch als Molybdato-vanadato-phosphat². Dazu wurde das Dimethoat nach Verkochen des Elutionsmittels unter Wasserzusatz durch oxydativen Aufschluss mit Salpetersäure und Perchlorsäure in Orthophosphorsäure umgewandelt. Geringe Minderbefunde durch unvollständige Extraktion des Dimethoats aus dem Adsorbens eliminierten wir durch Aufstellen einer Eichkurve unter gleichen Bedingungen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparatives

Aufstreichgerät nach STAHL (Hersteller: VEB Glaswerk Ilmenau).

Universalspektrophotometer VSU 1 (Hersteller: VEB Carl Zeiss Jena), 3 cm-Quarzküvetten, Wellenlänge 470 nm, Spaltbreite 0.03 mm.

Chromatographiersäulen (lichte Weite 12 mm, Länge 100 mm).

Glasplatten 100 × 200 mm.

Entwicklungskammern.

Sprühgerät für die Chromatographie.

Reagentien

Aluminiumoxid D zur Dünnschichtchromatographie (VEB Chemiewerk Greiz-Dölau).

Aceton, p.a., getrocknet und über eine Kolonne destilliert.

n-Heptan, p.a.

Methanol, p.a.

Salpetersäure, p.a., $d = 1,42$.

Perchlorsäure, p.a., 72 %ig.

Ammoniumvanadat-Lösung (2.5 g/l, schwach salpetersauer).

Ammoniummolybdat-Lösung (50 g/l).

Palladiumchlorid-Lösung (0.5 %ig, schwach salzsauer).

Arbeitsvorschrift

1. *Dünnschichtchromatographie*. Die Glasplatten werden 0.75 mm stark mit einer wässrigen Suspension von Aluminiumoxid D beschichtet und nach dem Abbinden 45 Min. im Trockenschrank bei 130° aktiviert. Etwa 2 g der zu untersuchenden Probe (30–40 %ige Formulierung) werden in einen 50-ml-Masskolben genau eingewogen und mit Methanol zur Marke aufgefüllt. 100 μ l der methanolischen Lösung werden auf 5 nebeneinander liegende Punkte an der linken Plattenseite verteilt aufgebracht, auf die rechte Plattenseite bringt man 20 μ l dieser Lösung als Vergleichsprobe und 20 μ l einer Lösung von 0.8 g reinem Dimethoat in 50 ml Methanol auf (Fig. 1). Die Auftragsflecken sind möglichst klein zu halten.

Die Platten werden zum Entwickeln in eine dicht verschliessbare Chromatographierkammer eingestellt, in die zur Kammersättigung eine Stunde zuvor das Laufmittelgemisch, trockenes Aceton-*n*-Heptan (1:2), eingefüllt wurde. Man entwickelt die Platten bis zu einer Laufstrecke von 15–17 cm (Laufzeit 20–30 Min.), trocknet sie an der Luft und besprüht die Vergleichsproben (rechte Plattenseite) mit 0.5 %iger Palladiumchlorid-Lösung, wobei man die linke Seite der Platte sorgfältig abdeckt. Der R_F -Wert des Dimethoats beträgt etwa 0.45–0.55 (abhängig von der Schichtdicke, Laufmittelzusammensetzung, Raumtemperatur usw.). Man markiert grob die Lage des Dimethoatflecks auf der zuvor abgedeckten, unbesprühten Plattenseite und besprüht in gleicher Art die Zonen ausserhalb der Markierung, um zu ermitteln, ob das Chromatogramm gleichmässig gelaufen ist (Fig. 2). Dabei ist der Dimethoatfleck sorgfältig abzudecken!

Die dem Dimethoatfleck der Analysenprobe entsprechende unbesprühte Aluminiumoxid-Schicht wird dann quantitativ mit einem Spatel von der Platte in ein 50-ml-Becherglas geschabt und das Aluminiumoxid mit 5 ml trockenem Aceton suspendiert.

2. *Elution*. Eine Chromatographiersäule wird am Auslauf mit einem Glaswollebausch versehen und mit einer acetonischen Suspension von 2 g Aluminiumoxid D gefüllt. Man lässt absitzen und so lange Aceton durch die Schicht laufen, bis die Flüssigkeit klar abläuft. Danach wird die acetonische Aufschlammung des beladenen Aluminiumoxids in die Säule gespült und in Portionen zu je 5 ml, die man zuvor zum Ausspülen des Becherglases benutzt, mit insgesamt 40 ml Aceton eluiert. Die Eluate sammelt man in einem 100-ml-Kjeldahlkolben.

3. *Aufschluss*. Zum Kjeldahlkolben mit der acetonischen Lösung setzt man 4 ml Wasser zu und vertreibt das Aceton. Nach dem vollständigen Verkothen des Acetons leitet man den Aufschluss mit 4 ml konz. Salpetersäure ein, fügt noch 2 ml Perchlorsäure zu und erwärmt erst mässig, später stärker, bis alle Salpetersäure vertrieben ist und die Probe nur noch konz. Perchlorsäure enthält (farblose Flüssigkeit von 1–2 ml Volumen). Man hält noch kurze Zeit am Sieden, lässt abkühlen, fügt 8 ml dest. Wasser zu, kocht die Probe etwa 5 Min. auf und kühlt ab.

4. *Photometrische Messung*. Den Inhalt des Kjeldahlkolbens giesst man in

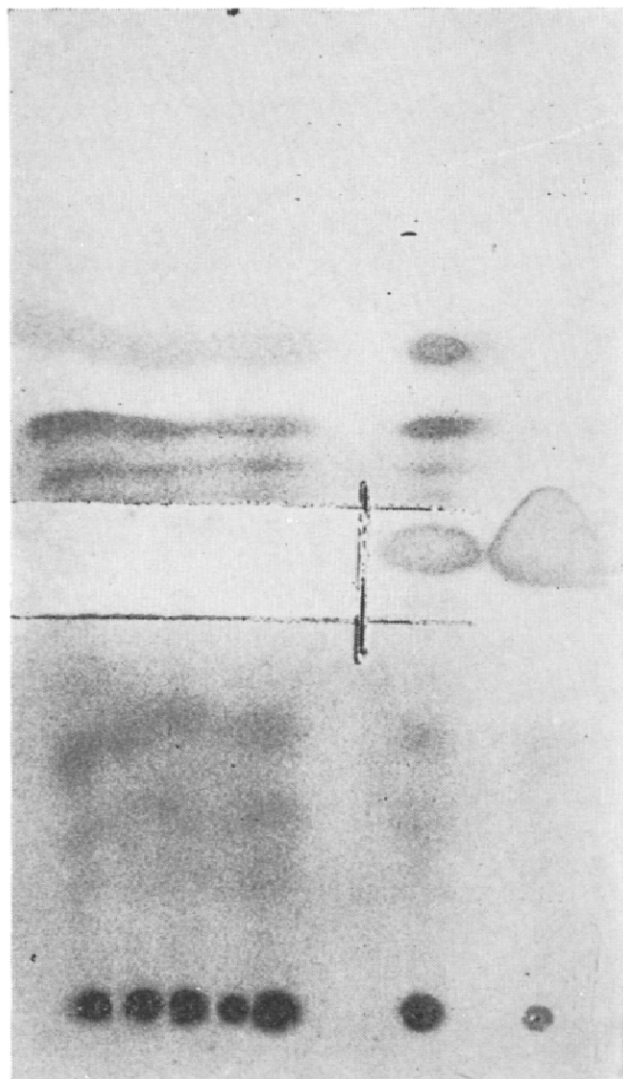
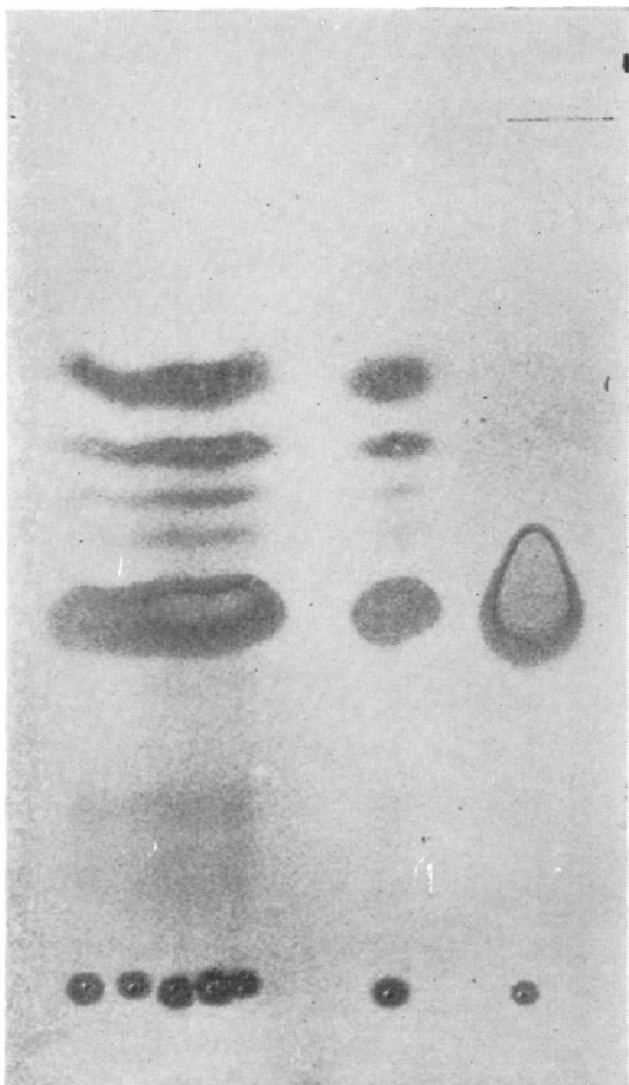


Fig. 1. Dünnschichtchromatogramm einer Testformulierung, die Lösungsmittel, Emulgatoren und stark verunreinigten technischen Wirkstoff enthält. Aufgetragene Substanzen (v.l.n.r.): Analysenprobe (5 Punkte und Vergleichsfleck), Dimethoat.

Fig. 2. Dünnschichtchromatogramm 1 zur Analyse vorbereitet.

einen 25-ml-Masskolben und benutzt folgende Reagenslösungen in der angegebenen Reihenfolge zum Nachspülen des Kjeldahlkolbens:

- 5 ml Ammoniumvanadat-Lösung,
- 5 ml Ammoniummolybdat-Lösung
- und dest. Wasser bis zur Eichmarke.

Eine Blindprobe stellt man in folgender Weise her: 42 ml Aceton (die gleiche Charge, die zur Analyse verwendet wurde) werden in einem Kjeldahlkolben mit 4 ml Wasser versetzt und — wie oben beschrieben — weiterverarbeitet.

Die Proben werden nach 30–90 Min. spektrophotometrisch bei 470 nm ausgemessen.

Aufstellen der Eichkurve

0,8 g reines Dimethoat, dessen Gehalt man zuvor nach einer der bekannten

TABELLE I

EICHMESSUNGEN MIT KRISTALLINEM DIMETHOAT 16 mg/ml; 94.6 % Reinheit

Einsatzmenge		Extinktion	Mittlere Extinktion
μl	mg		
50	0.757	0.218; 0.214; 0.211; 0.214; 0.224	0.216
80	1.211	0.351; 0.330; 0.344; 0.358; 0.346	0.346
100	1.514	0.436; 0.435; 0.435; 0.431; 0.415	0.430

Methoden bestimmt hat¹, werden in einem 50-ml-Masskolben in Methanol gelöst. Man füllt bis zur Marke auf, trägt — wie bereits beschrieben — 50, 75, 100, 125 μl der Lösung (und 10, 15, 20, 25 μl Vergleichsprobe) auf Aluminiumoxid-Dünnschichtplatten auf und arbeitet wie oben weiter. Die Extinktion wird als Funktion der Einsatzmenge Dimethoat graphisch dargestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle I sind Werte zur Aufstellung einer Eichkurve dargestellt. Die Eichlösung enthielt 0.800 g technisches Dimethoat in 50 ml methanolischer Lösung, dessen Reinheit nach Methode¹ zu 94.6 % bestimmt wurde. Die Eichkurve verläuft bis 2 mg streng linear.

TABELLE II

ANALYSEN TECHNISCHER FORMULIERUNGEN

Probe	Dimethoatgehalt gefunden (Gew.-%)	Mittelwert (Gew.-%)	Abweichung vom Mittelwert (% relativ)
1*	39.5 37.9 38.9	38.8	+ 1.8 - 2.3 + 0.3
2*	35.5 37.8 37.0	36.8	- 3.5 + 2.7 + 0.5
3*	24.3 25.6 24.4	24.8	- 2.0 + 3.2 - 1.6
4**	35.6 35.0 34.1	34.9	+ 2.0 + 0.3 - 2.3

* Hersteller: VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld; Probe 3 künstlich gealtert (500 Std. bei 70°).

** Hersteller: Kleinholz & Co., Essen; 1 Jahr gelagert.

Tabelle II zeigt Analysen einiger technischer Formulierungen. Die Einzelbestimmungen stimmen recht gut überein, der relative Fehler der Bestimmung übersteigt bei Formulierungen mit 40% Dimethoatgehalt nicht $\pm 3\%$. Die Methode eignet sich auch zur Ermittlung des Dimethoatgehaltes gealterter Proben (z.B. Proben 3 und 4). Besonders während der Alterung bei erhöhter Temperatur treten sehr viele chemisch ähnliche Substanzen auf, die die Untersuchung nach den Analysenverfahren^{2,4} sehr erschweren (vgl. Fig. 3).

Einen Vergleich der Analyseergebnisse, die wir nach dem beschriebenen dünnschichtchromatographischen und dem säulenchromatographischen Verfahren von DUPPÉE und Mitarb.² erhielten, zeigt Tabelle III. Die Ergebnisse nach beiden Analysenverfahren stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die dünnschichtchromatographische Arbeitsweise besitzt den Vorteil eines erheblich geringeren Arbeitszeitaufwandes: eine Arbeitskraft kann täglich etwa 7 Bestimmungen ausführen.

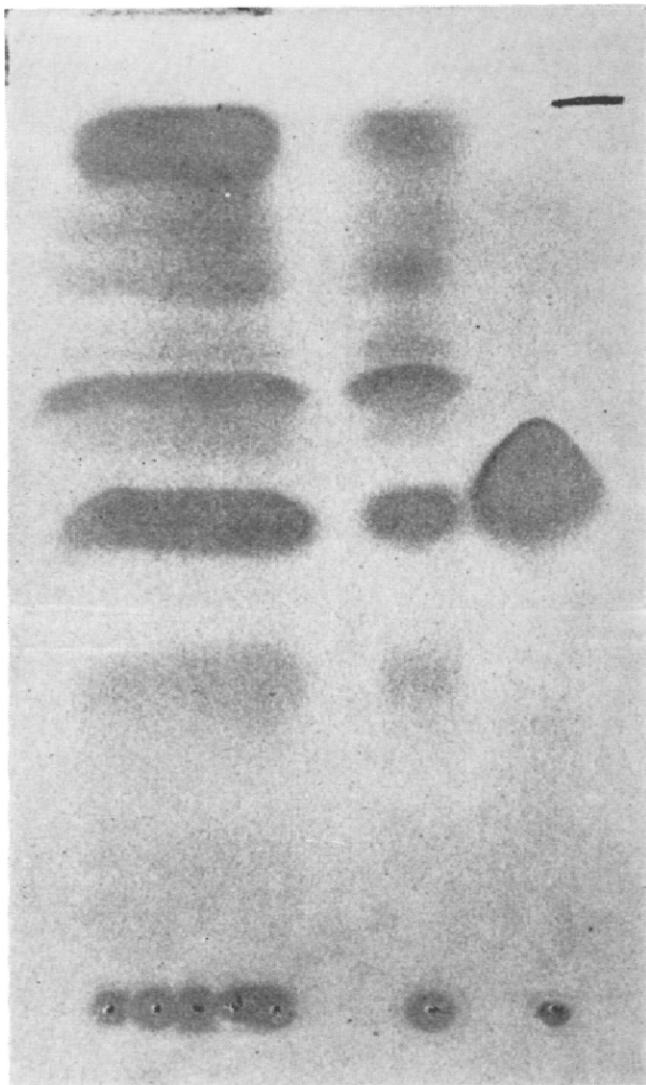


Fig. 3. Dünnschichtchromatogramm einer künstlich gealterten Dimethoat-Formulierung (500 Std. bei 70°).

TABELLE III

VERGLEICH DER ANALYSENERGEBNISSE NACH DEM SÄULENCHROMATOGRAPHISCHEN² UND DEM DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHISCHEN VERFAHREN

Probe	Gefundener Dimethoatgehalt (Gew.-%)*	
	säulenchromato- graphisch	dünnschichtchro- matographisch
1**	30.8	32.0
2***	35.1	34.9

* Es sind Mittelwerte aus 3-4 Einzelbestimmungen angeführt.

** Testformulierung mit verunreinigtem technischem Wirkstoff (ca. 72% Dimethoatgehalt).

*** Hersteller: Kleinholz & Co., Essen; 1 Jahr gelagert.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein universelles Analysenverfahren für Dimethoat-Emulsionskonzentrate angegeben. Dimethoat wird dünn-schichtchromatographisch abgetrennt, vom Adsorptionsmittel extrahiert und über seinen Phosphorgehalt als Molybdato-vanadato-phosphat spektrophotometrisch bei 470 nm bestimmt. Der Fehler der Bestimmung liegt unterhalb $\pm 3\%$ relativ, der Zeitaufwand ist geringer als der bisher publizierter Analysenverfahren.

SUMMARY

An analytical method for Dimethoate emulsion concentrates is described. Dimethoate is separated by thin-layer chromatography, extracted from the adsorbent, and determined spectrophotometrically as molybdato-vanadato-phosphate at 470 nm. The relative error of determination is below $\pm 3\%$, and the time consumption is lower than that of analytical methods already published.

LITERATUR

- 1 F. GRIMMER, K. SCHULZE, D. QUAAS AND W. SPICHALE, *Z. Chem.*, 5 (1965) 234.
- 2 L. F. DUPPÉE, K. GARDNER AND P. NEWTON, *Analyst*, 85 (1960) 177, 924.
- 3 W. C. DAUTERMAN, J. E. CASIDA, J. B. KNAAK AND T. KOWALCZYK, *J. Agr. Food Chem.*, 7 (1959) 188.
- 4 B. BAZZI AND R. SANTI, *Montecatini-Werksmitteilung*, Mailand, 1963.
- 5 K. C. WALKER AND M. BEROZA, *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 46 (1963) 250.
- 6 J. BÄUMLER AND S. RIPPSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 44 (1961) 1162.
- 7 O. KÖNIG AND W. R. CROWELL, *Mikrochemie Ver. Mikrochim. Acta*, 33 (1948) 298.

J. Chromatog., 22 (1966) 316-322