

CHROM. 4665

TRENNUNG UND BESTIMMUNG VON CARBAMAT- UND HARNSTOFF-HERBIZIDEN DURCH REAKTIONS-GASCHROMATOGRAPHIE

D. SPENGLER UND B. HAMROLL

Wissenschaftlich-Technisches Zentrum Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel,
3013 Magdeburg (D.D.R.)*

(Eingegangen am 9. Dezember 1969)

SUMMARY

Separation and determination of carbamate and urea herbicides by reaction gas chromatography

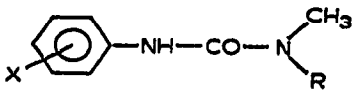
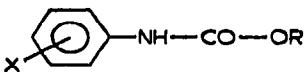
The behaviour of a number of carbamate and urea herbicides during thermal degradation in the interior of the gas chromatographic apparatus and during chromatography through a KOH-layered reaction separation column is studied. Methods are developed for the direct gas chromatographic analysis of the herbicidal active substances proximpham, propham, chlorpropham, fenuron, monuron, diuron, monolinuron, linuron, and metobromuron. Results show that the rapid separation and quantitative determination of these herbicides is possible.

EINLEITUNG

Die zunehmende Anwendung der Carbamat- und Harnstoffherbizide schafft das Bedürfnis nach unkomplizierten, rationellen Analysemethoden für diese Verbin-

TABELLE I

CHEMISCHE STRUKTUR EINIGER CARBAMAT- UND HARNSTOFFHERBIZIDE

					
Wirkstoff	X	R	Wirkstoff	X	R
Fenuron	—	—CH ₃	Propham (IPC)	—	—CH(CH ₃) ₂
Monuron	4-Cl	—CH ₃	Proximpham	—	—N=C(CH ₃) ₂
Monolinuron	4-Cl	—OCH ₃	Chlorpropham	3-Cl	—CH(CH ₃) ₂
Metobromuron	4-Br	—OCH ₃	(CIPC)		
Diuron	3,4-Cl,Cl	—CH ₃			
Linuron	3,4-Cl,Cl	—OCH ₃			

* Leiter: Dr. A. JUMAR

dungsklassen. In jüngster Zeit werden vielfach zur Erweiterung des herbiziden Wirkungsspektrums Gemische der chemisch nahe verwandten Wirkstoffe (Tabelle I) in Form von Kombinationspräparaten eingesetzt. Dadurch werden solche analytischen Methoden notwendig, die zugleich qualitative und quantitative Informationen liefern, so dass die Gaschromatographie in den Mittelpunkt des Interesses rückt.

Von den in der Tabelle I genannten Wirkstoffen sind jedoch nur Propham und Chlorpropham unzersetzt und ohne vorherige chemische Veränderung chromatographierbar¹⁻⁴. Alle übrigen bisher geprüften N-Phenylcarbamate und Phenylharnstoffe erleiden bei den erforderlichen hohen Injektor- und Säulentemperaturen eine thermische Zersetzung, die allerdings in den meisten Fällen unvollständig und schlecht reproduzierbar, also für eine quantitative Auswertung wenig geeignet ist.

Um diesen Schwierigkeiten auszuweichen, wurde vorgeschlagen, die N-Trimethylsilylderivate der Herbizide zu chromatographieren, was bei Propham, Chlorpropham, Monuron und Diuron gelang⁵, oder aber die Wirkstoffe vor der gaschromatographischen Bestimmung zu den entsprechenden Anilinen zu hydrolysieren^{6,7}. Durch Bromierung der Aniline⁸ oder durch Bildung ihrer 2,4-Dinitrophenylderivate⁹ lässt sich ihre Elektronenaffinität erhöhen und die Nachweisempfindlichkeit bei Verwendung des Elektroneneinfangdetektors steigern. Da die chemische Veränderung der Carbamat- und Harnstoffherbizide vor der Injektion in den Gaschromatographen arbeitsaufwendig ist, die Gefahr von Wirkstoffverlusten in sich birgt und zusätzlich Komplikationen durch Reagenzienüberschüsse entstehen lässt, untersuchten wir die Möglichkeiten der direkten Gaschromatographie der Verbindungen durch ihre quantitative Spaltung innerhalb der gaschromatographischen Apparatur. Versuche in dieser Richtung wurden mit Phenylharnstoffherbiziden bereits von HENKEL¹⁰ unternommen. Dabei ergaben sich nur kleine, quantitativ nicht reproduzierbare Peaks, die nach Meinung des Autors von den entsprechenden Anilinen herrührten. Da die Bemühungen um eine vollständigere thermische Spaltung zu keinen brauchbaren Ergebnissen führten, wurden die Wirkstoffe im Gemisch mit methanolischer Kalilauge oder noch vorteilhafter zusammen mit Tetramethylammoniumhydroxid injiziert, wobei die Aniline in etwa 75%iger Ausbeute entstanden.

Eine grössere Gruppe von substituierten Harnstoffherbiziden wurde später von MCKONE UND HANCE¹¹ ebenfalls mit dem Ziel der direkten Chromatographie der unveränderten Verbindungen bearbeitet. Tatsächlich entstanden bei hohen Temperaturen des Injektors (265°) und der Säule (150°) reproduzierbare, allerdings sehr temperaturabhängige Peaks, die den intakten Wirkstoffen zugeschrieben wurden. Es fällt aber auf, dass alle die Verbindungen, die im Phenylrest gleichartig substituiert sind, auch gleiche Retentionszeiten aufwiesen. So liessen sich Monolinuron, Monuron und Buturon, die in *p*-Stellung durch Cl substituiert sind, ebensowenig voneinander trennen wie die 3,4-dichlorsubstituierten Wirkstoffe Diuron, Linuron, Neburon, Metoxymarc, Benzomarc und Bayer 43975. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass entgegen der Ansicht der Autoren eine thermische Zersetzung stattgefunden hat, die zu den gleichen Spaltprodukten führte.

EXPERIMENTELLES

Es wurde ein Doppelsäulen-Gaschromatograph der Firma Varian-Aerograph, Model 204-1B, mit linearer Temperaturprogrammierung und FID benutzt. Für Ar-

beiten mit empfindlichen Substanzen lässt sich der Injektorraum mit einem Glaseinsatz versehen.

Sämtliche Untersuchungen wurden mit Hilfe von 5 ft. \times $\frac{1}{8}$ in. Glassäulen durchgeführt. Als Säulenfüllung dienten: (1) 3% Dow-11 auf 80-100 mesh Aeropak (silaniertes Chromosorb W der Firma Varian-Aerograph); (2) 2% Carbowax 20M auf 0.1-0.2 mm alkalibehandeltem Porolith (VEB Berlin-Chemie). Vor dem Imprägnieren mit Carbowax 20M wird das Porolith nach der Vorschrift von FELTKAMP UND THOMAS¹² in folgender Weise mit KOH belegt: 90 g Porolith werden mit einer Lösung von 30 g KOH in 600 ml Methanol versetzt und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt.

THERMISCHE SPALTUNG VON CARBAMAT- UND HARNSTOFFHERBIZIDEN

Wie wir an anderer Stelle¹³ bereits mitteilten, zerfällt der Wirkstoff Proximpham (Tabelle I) beim Erhitzen auf Temperaturen über 90° in die Spaltprodukte Phenylisocyanat und Acetonoxim.



Der Grad dieser Spaltung lässt sich auch in der gaschromatographischen Apparatur bei hinreichend hohen Temperaturen so vervollständigen, dass eine quantitative Bestimmung des Proximphams durch Auswertung des Isocyanat- oder des Oximpeaks möglich wird.

Unsere Versuche ergaben, dass andere Carbamat- und Harnstoffherbizide zwar deutlich thermostabiler sind als das Proximpham, so dass nur unvollständige thermische Zersetzungen beobachtet wurden, dass aber die Richtung der Aufspaltung in allen untersuchten Fällen (Tabelle II) die gleiche ist: Bei der thermischen Zersetzung der N-Phenylcarbamate entstehen die entsprechenden Phenylisocyanate und ali-

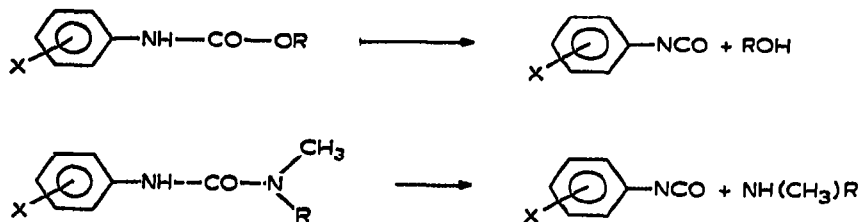
TABELLE II

THERMISCHE SPALTUNG EINIGER CARBAMAT- UND HARNSTOFFHERBIZIDE

Bedingungen: 5 ft. \times $\frac{1}{8}$ in. I.D. Glassäule mit 3% Dow-11 auf Aeropak; Injektor 350°, Detektor 240°; Trägergas 30 ml N₂/min, Wasserstoff 25 ml/min, Luft 250 ml/min.

Wirkstoff	Säulen- tempe- ratur (°C)	Gesamtretentionszeit (sec)			
		Peak des aroma- tischen Spalt- produktes	Vergleichswerte		
Propham	75	80			
Proximpham	75	80	Phenylisocyanat	80	Anilin 107
Fenuron	75	80			
Chlorpropham	105	83	3-Chlorphenyl- isocyanat	83	3-Chloranilin 124
Monolinuron	105	94	4-Chlorphenyl- isocyanat	94	4-Chloranilin 142
Linuron	140	60	3,4-Dichlorphenyl- isocyanat	60	3,4-Dichloranilin 110

phatischen Alkohole, aus den Phenylharnstoffen werden Phenylisocyanate und aliphatische Amine gebildet:



Die Identifizierung der Phenylisocyanate gelang gaschromatographisch anhand ihrer Retentionszeiten, die sich bei Verwendung einer Dow-11-Säule von den Retentionszeiten der entsprechenden Aniline deutlich unterscheiden (Tabelle II).

Zur Bestätigung dieses Befundes wurden die gaschromatographischen Phenylisocyanat-Fractionen mit Hilfe eines Fraktionssammlers aufgefangen und dünn-schichtchromatographisch geprüft. Da die direkte Unterscheidung zwischen den Phenylisocyanaten und Anilinen wegen ihres sehr ähnlichen Retentionsverhaltens nicht gelang, wurden die Dünnschichtplatten vor der Entwicklung des Chromatogramms in eine mit konzentriertem Ammoniak beschickte Entwicklungskammer gestellt. Dabei setzten sich die Phenylisocyanate zu den entsprechenden Phenylharnstoffen um, die sich leicht von den zugehörigen Anilinen trennen liessen. Die bei der thermischen Spaltung entstehenden Alkohole bzw. Amine wurden IR-spektrographisch identifiziert, indem die Wirkstoffe trocken erhitzt und die Zersetzungsprodukte in eine Gaszelle eingeleitet wurden.

Die Zielsetzung unserer Arbeiten bestand darin, Unterschiede im Verhalten der Carbamat- und Harnstoffherbizide bei der Gaschromatographie festzustellen und zur separaten Bestimmung der einzelnen Wirkstoffe in Gemischen auszunutzen. Dabei gingen wir von folgenden Befunden aus:

Das Carbamoyloxim Proximpham lässt sich quantitativ thermisch spalten und durch Auswertung des Phenylisocyanat-Peaks bestimmen.

Die Carbamate Propham und Chlorpropham kann man bei günstiger Wahl der Arbeitsbedingungen unzersetzt chromatographieren.

Die Phenylharnstoffe sind nicht unzersetzt chromatographierbar. Sie können also nur auf dem Wege über ihre Spaltprodukte direkt bestimmt werden.

Es wurde angestrebt, Propham und Chlorpropham auch in Gemischen mit Phenylharnstoffherbiziden als intakte Verbindungen zu chromatographieren, weil dadurch ihre Identifizierung und separate Bestimmung in solchen Wirkstoffkombinationen möglich wird.

Bei der Suche nach den optimalen Arbeitsbedingungen für die direkte Gaschromatographie dieser beiden Carbamate wurde beobachtet, dass ihre thermische Spaltung nicht nur durch hohe Temperaturen begünstigt, sondern auch durch die heissen Metalloberflächen im Injektor und in der Säule katalytisch gefördert wird. So wurde z.B. bei der Gaschromatographie einer benzolischen Lösung von Chlorpropham (Sdp. 229°) festgestellt, dass zur Vermeidung der thermischen Spaltung des Wirkstoffes die ziemlich enge Temperaturspanne des aus Edelstahl bestehenden Injektors von 195–205° eingehalten werden muss. Bei niedrigerer Temperatur verdampft der Wirkstoff zu langsam, so dass ein breiter, unsymmetrischer Peak entsteht; bei höherer Tempe-

TABELLE III

GRAD DER THERMISCHEN SPALTUNG EINIGER CARBAMAT- UND HARNSTOFFHERBIZIDE BEI VERSCHIEDENEN INJEKTORTEMPORATUREN IM VOLLGLASSYSTEM (GEMESSEN AM PEAK DES ENTSPRECHENDEN ISOCYANATES)

Spaltung vollständig, + + +, stark, + +, schwach, +, keine Spaltung, -. Versuchsbedingungen wie bei Tabelle II.

Wirkstoff	Injektortemperatur (°C)		
	400	375	350
Proximpham	+ + +	+ + +	+ + +
Propham	+	-	-
Chlorpropham	+	-	-
Fenuron	+ +	+	-
Monuron	-	-	-
Diuron	-	-	-
Monolinuron	+ +	+	-
Linuron	+ +	+	-
Metobromuron	+	-	-

ratur macht sich die thermische Zersetzung des Chlorprophams durch das Auftreten eines Signals bemerkbar, das vom 3-Chlorphenylisocyanat herrührt. Mit Hilfe eines Glaseinsatzes im Injektor und durch Verwendung von Glassäulen (Vollglassystem) lassen sich die katalytischen Effekte soweit eliminieren, dass die Injektortemperatur bis 350° erhöht werden kann, ohne eine Spaltung der von uns untersuchten Wirkstoffe hervorzurufen (Tabelle III).

Unter diesen Bedingungen wird also Proximpham quantitativ zu Phenylisocyanat und Acetonoxim zersetzt, Propham und Chlorpropham werden unzersetzt chromatographiert, wogegen bei den Phenylharnstoffen Fenuron, Monuron, Diuron, Monolinuron, Linuron und Metobromuron keine Spaltung zum entsprechenden Iso-

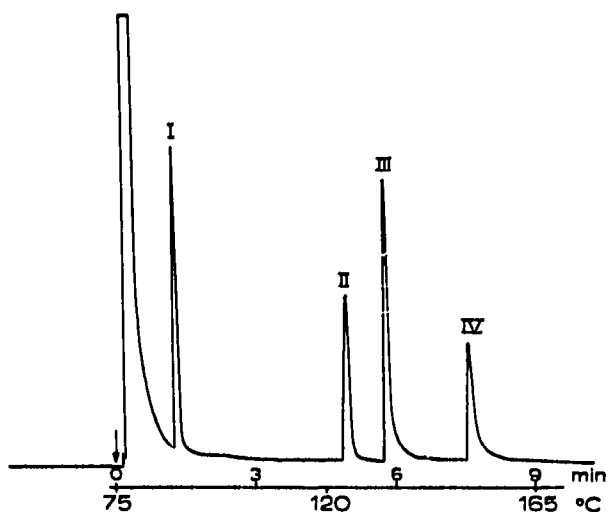
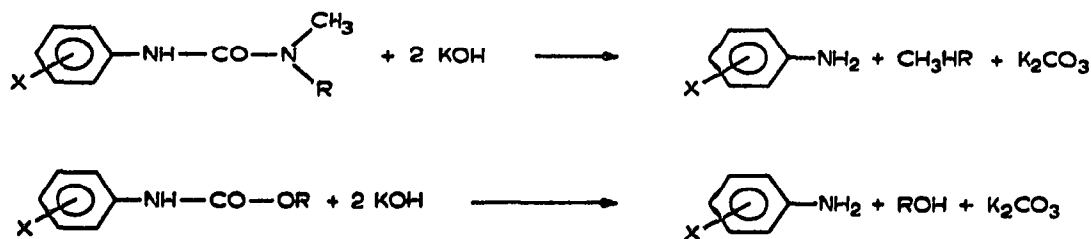


Fig. 1. Gaschromatogramm der quantitativen Bestimmung eines Herbizidgemisches aus Proximpham (I), Propham (III) und Chlorpropham (IV) in Benzol. Das Signal des Proximphams wird durch Phenylisocyanat hervorgerufen. Als innerer Standard dient Diphenyl (II). Bedingungen: 5 ft. \times $\frac{1}{8}$ in. I.D. Glassäule mit 3% Dow-11 auf Acropak, Säulentemperatur programmiert von 75–165°, Heizrate 10°/min, Injektor (mit Glaseinsatz) 340°, Detektor 235°, Trägergas 30 ml N_2 /min.

cyanat eintritt. Dadurch ist die gaschromatographische Bestimmung von Proxiphram, Propham und Chlorpropham allein oder in ihren vier möglichen Kombinationen als Zwei- oder Dreistoffgemische durchführbar. Die Analyse dieser drei Wirkstoffe gelingt auch dann, wenn die Gemische ausserdem die in der Tabelle III aufgeführten Phenylharnstoffherbizide enthalten. Als Beispiel ist in Fig. 1 das Gaschromatogramm einer Bestimmung der Wirkstoffe in der Kombination Proxiphram-Propham-Chlorpropham wiedergegeben.

BESTIMMUNG DER N-PHENYLCARBAMAT- UND PHENYLHARNSTOFFHERBIZIDE DURCH REAKTIONS-GASCHROMATOGRAPHIE

Die direkte gaschromatographische Bestimmung der Phenylharnstoffherbizide gelingt nur dann, wenn sie innerhalb der gaschromatographischen Apparatur in flüchtige Spaltprodukte oder andere flüchtige Derivate umgewandelt werden. Das Einspritzen der Wirkstoffe im Gemisch mit alkoholischer Kalilauge bzw. wässriger Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung¹⁰ oder Zusatzeinspritzungen von Ammoniak¹⁴ bringen keine befriedigenden Ergebnisse, weil die Spaltung der Wirkstoffe nicht vollständig ist und die quantitativen Resultate infolgedessen schlecht reproduzierbar sind. Wir griffen auf die seit langem bekannten Umsetzungen der Urethane, Harnstoffe und Isocyanate mit Calciumhydroxid zurück, bei denen durch einfaches Erhitzen der beiden Reaktionspartner in guten Ausbeuten die entsprechenden Amine entstehen¹⁵. In Abwandlung dieser Methode belegten wir das Trägermaterial mit Kaliumhydroxid und imprägnierten es anschliessend mit der Trennflüssigkeit. Bei der Chromatographie der Carbamat- und Harnstoffherbizide durch die so präparierten Säulen und bei Injektortemperaturen von etwa 350° werden die Wirkstoffe mit Ausbeuten zwischen 85 und 100% zu den Anilinen umgesetzt:



Alle Reaktionsprodukte wurden auf gaschromatographischem oder IR-spektroskopischem Wege bzw. durch chemische Reaktionen identifiziert.

Zur Vervollständigung der Reaktion wurden Zusatzeinspritzungen von Wasser, Tetramethylammoniumhydroxid¹⁰ und Ammoniak¹⁴ erprobt. Durch Wasser werden in einigen Fällen (Chlorpropham, Proxiphram, Monolinuron und Metobromuron) die Ausbeuten der Aniline auf 100% gesteigert. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung bewirkt eine unkontrollierte Wirkstoffspaltung, die sich im Auftreten mehrerer Peaks äussert. Sie erzeugt ausserdem ein starkes Eigensignal, das die quantitative Auswertung stört. Dagegen werden durch eine Zusatzeinspritzung von Ammoniak bei allen untersuchten Wirkstoffen 100%ige und gut reproduzierbare Anilinausbeuten erzielt, ohne dass die Bestimmung durch Nebensignale beeinträchtigt wird. Die praktische Durchführung erfolgt so, dass nacheinander etwa gleiche Volumina der Wirkstoff-

TABELLE IV

MÖGLICHKEITEN DER DIREKTEN GASCHROMATOGRAPHIE EINIGER CARBAMAT- UND HARNSTOFFHERBIZIDE AN ZWEI VERSCHIEDENEN TRENNsäULEN

<i>Wirkstoff</i>	<i>Inerte Trennsäule</i> 3% Dow-11/ Aeropak 80-100 mesh Vollglassystem	<i>Reaktions-Trennsäule</i> 2% Carbowax- 20 M/Porolith 0.1-0.2 mm, alkalibehandelt
Propham	intakt	Anilin
Proximpham	Phenylisocyanat	Anilin
Fenuron	—	Anilin
Chlorpropham	intakt	3-Chloranilin
Monuron	—	4-Chloranilin
Monolinuron	—	4-Chloranilin
Diuron	—	3,4-Dichloranilin
Linuron	—	3,4-Dichloranilin
Metobromuron	—	4-Bromanilin

lösung und einer konzentrierten Ammoniaklösung in die Injektionspritze gesaugt und dann gemeinsam eingespritzt werden.

Durch die in der Säule stattfindende Umwandlung des Kaliumhydroxids zu Kaliumcarbonat kommt es im Laufe der Zeit zu einer Verkrustung am Säulen-anfang, so dass die ersten 5 cm der Säulenfüllung nach einigen Wochen ausgewechselt werden sollten. Obgleich diese Beobachtung zeigt, dass die Zersetzung zu den Anilinen überwiegend am Säulen-anfang stattfindet, ist es vorteilhaft, den gesamten Trägerstoff der Säulenfüllung mit KOH zu belegen, weil dadurch das Tailing der Anilinpeaks unterdrückt wird.

Da die hier verwendete Säule eine chemische Reaktion und eine Trennung der Reaktionsprodukte bewirkt, benutzen wir dafür die Bezeichnung "Reaktions-Trennsäule" und unterscheiden sie dadurch von der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen inerten Trennsäule.

TABELLE V

BESTIMMUNGSMÖGLICHKEITEN EINIGER CARBAMAT- UND HARNSTOFFHERBIZIDE IN ZWEIKOMPONENTEN-GEMISCHEN

2 = beide Komponenten bestimmbar (Reaktions-Trennsäule), 1 = eine Komponente bestimmbar (inerte Trennsäule), 0 = nur Bestimmung der Gesamtmenge des substituierten Anilins möglich (Reaktions-Trennsäule).

	<i>Metobromuron</i>	<i>Linuron</i>	<i>Monolinuron</i>	<i>Diuron</i>	<i>Monuron</i>	<i>Fenuron</i>	<i>Chlorpropham</i>	<i>Propham</i>
Proximpham	2	2	2	2	2	1	2	2
Propham	2	2	2	2	2	1	2	
Chlorpropham	2	2	1	2	1	2		
Fenuron	2	2	2	2	2			
Monuron	2	2	0	2				
Diuron	2	0	2					
Monolinuron	2	2						
Linuron	2							

GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE VON WIRKSTOFF-KOMBINATIONEN AUS
CARBAMAT- UND HARNSTOFFHERBIZIDEN

In der Tabelle IV sind die in den beiden vorigen Abschnitten geschilderten Methoden der direkten Gaschromatographie von Carbamat- und Harnstoffherbiziden gegenübergestellt. Daraus ist zu ersehen, dass in allen bisher untersuchten Fällen eine Einzelbestimmung der Wirkstoffe möglich ist. Für die gleichzeitige Bestimmung mehrerer Wirkstoffe in Kombinationen ist es ausserdem notwendig, dass die verwendeten Säulen auch in der Lage sind, die injizierten Wirkstoffe bzw. ihre Spaltprodukte

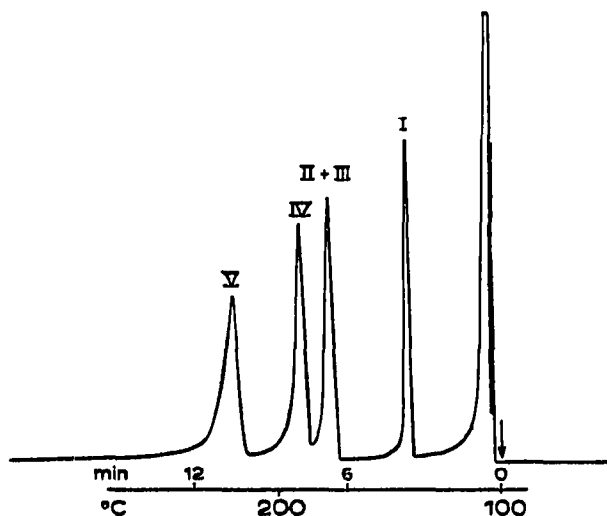


Fig. 2. Gaschromatogramm der benzolischen Lösung einer Mischung aus Anilin (I), 3-Chloranilin (II), 4-Chloranilin (III), 4-Bromanilin (IV) und 3,4-Dichloranilin (V). Bedingungen: Reaktions-Trennsäule; Säulentemperatur programmiert von 100–200°, Heizrate 12°/min, Injektor 340°, Detektor 190°; Trägergas 24 ml N₂/min.

zu trennen. Die erfolgreiche Trennung des Gemisches Propham–Chlorpropham–Proximpham in einer inerten Dow-11-Säule wurde in Fig. 1 bereits dargestellt. Die Trennung der Aniline in der mit Carbowax 20M belegten Reaktions-Trennsäule ist in Fig. 2 wiedergegeben. Nachteilig ist, dass es nicht gelang, 3-Chloranilin und 4-Chloranilin voneinander zu trennen. Für dieses Problem wurde auch von andere Seite¹⁰ keine Lösung gefunden.

Die kombinierte Anwendung der beiden beschriebenen Methoden ermöglicht die Analyse vieler Zweistoff-Gemische, wobei die Wirkstoffbestimmung in den meisten dieser Gemische allein mit Hilfe der Reaktions-Trennsäule gelingt. In der Tabelle V sind alle Zweistoff-Gemische dargestellt, die sich aus den von uns bearbeiteten Carbamat- und Harnstoffherbiziden kombinieren lassen. Von den insgesamt 36 möglichen Kombinationen kann man 30 allein durch die quantitative Zersetzung zu den Anilinen analysieren. Nur in sechs Fällen versagt diese Methode, weil die beiden Wirkstoffe gleichartig substituierte Aniline oder ein Gemisch aus 3- und 4-Chloranilin liefern. Jedoch kann man noch in vier dieser restlichen Kombinationen wenigstens einen der beiden Wirkstoffe—nämlich Propham, Chlorpropham und Proximpham—mit Hilfe der beschriebenen inerten Trennsäule bestimmen. Ausserdem lässt sich in den Kombinationen Proximpham–Fenuron und Propham–Fenuron auch das Fenuron

über die Bestimmung der gesamten Anilinnmenge durch Differenzbildung erfassen.

Die praktische Bedeutung dieser Methoden ergibt sich aus der zunehmenden Anwendung von Kombinationspräparaten aus Carbamat- und Harnstoffherbiziden in der Landwirtschaft. Z.B. enthält das britische Verzeichnis der amtlich anerkannten Pflanzenschutzmittel von 1969 (Lit. 17) fünf derartige Präparate mit den Wirkstoff-Kombinationen Chlorpropham–Propham, Chlorpropham–Diuron, Chlorpropham–Fenuron, Chlorpropham–Linuron und Monolinuron–Linuron. Alle diese Präparate lassen sich durch die Anwendung der hier beschriebenen Methoden gaschromatographisch analysieren. Auch Kombinationspräparate aus drei Wirkstoffen, die bisher nur vereinzelt angewendet werden¹⁷, sind der direkten gaschromatographischen Bestimmung zugänglich. Fig. 3 zeigt die Gaschromatogramme einer Analyse der Wirkstoff-

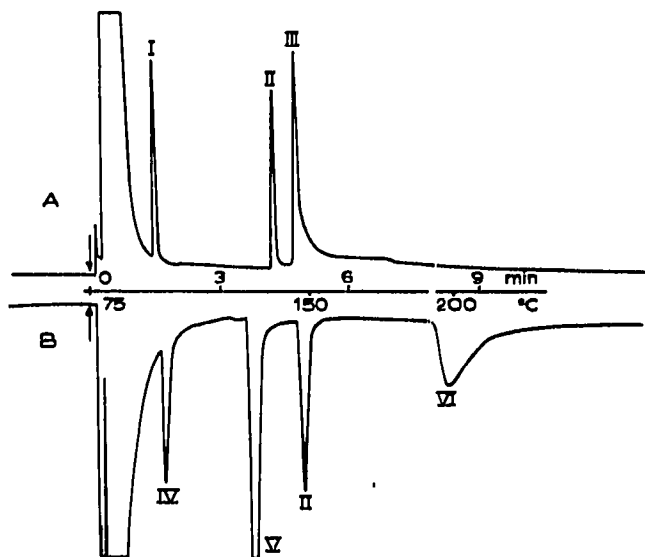


Fig. 3. Gaschromatogramm der Simultanbestimmung eines Herbizidgemisches aus Proximpham (I), Propham (III) und Diuron (VI) an der inerten Trennsäule (A) und der Reaktions-Trennsäule (B). I = Phenylisocyanat aus Proximpham; II = Diphenyl (innerer Standard); III = Propham; IV = Acetonoxim aus Proximpham; V = Anilin aus Proximpham und Propham; VI = 3,4-Dichloranilin aus Diuron; Bedingungen für A und B: Säulentemperatur programmiert von 75–220°, Heizrate 15°/min, Injektor (A mit Glaseinsatz) 340°, Detektor 235°, Trägergas 24 ml (A) und 60 ml (B) N₂/min. Die Lösung des Wirkstoffgemisches wurde in die Reaktions-Trennsäule (B) zusammen mit einem gleichgrossen Volumen 25%iger wässriger Ammoniaklösung injiziert.

kombination Proximpham–Propham–Diuron bzw. Proximpham–Propham–Linuron. Darin wurden Proximpham (als Phenylisocyanat) und Propham (als unveränderte Verbindung) im Vollglassystem mit einer Dow-11-Säule bestimmt. Durch eine zweite Einspritzung des Gemisches in die Reaktions-Trennsäule wurde der Diuron- bzw. Linuron-Gehalt der Probe anhand des 3,4-Dichloranilin-Peaks ermittelt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird das Verhalten einer Anzahl von Carbamat- und Harnstoffherbiziden bei der thermischen Spaltung im Gaschromatographen sowie bei der Chromatographie

durch eine mit KOH belegte Reaktions-Trennsäule studiert. Daraus werden Methoden zur direkten gaschromatographischen Analyse der herbiziden Wirkstoffe Proxiphram, Propham, Chlorpropham, Fenuron, Monuron, Diuron, Monolinuron, Linuron und Metobromuron entwickelt. Sie ermöglichen die schnelle Trennung und quantitative Bestimmung einer Vielzahl von Kombinationen dieser Herbizide.

LITERATUR

- 1 J. VOGEL UND J. DESHUSSES, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, 56 (1965) 29.
 - 2 W. F. VAN VLIET UND S. HERTOOG, *European Potato J.*, 9 (1966) 152.
 - 3 R. J. ROMAGNOLI UND J. P. BAILEY, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 1928.
 - 4 K. SUZUKI, *Bunseki Kagaku*, 16 (1967) 1064.
 - 5 L. FISHBEIN UND W. L. ZIELINSKI, JR., *J. Chromatog.*, 20 (1965) 9.
 - 6 J. J. KIRKLAND, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 428.
 - 7 D. J. WEBLEY UND C. E. MCKONE, *Misc. Rept. Trop. Pesticides Res Inst.*, (1964) 441.
 - 8 W. H. GUTENMANN UND D. J. LISK, *J. Agr. Food Chem.*, 12 (1964) 46.
 - 9 I. C. COHEN UND B. B. WHEALS, *J. Chromatog.*, 43 (1969) 233.
 - 10 H. G. HENKEL, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 307.
 - 11 C. E. MCKONE UND R. J. HANCE, *J. Chromatog.*, 36 (1968) 234.
 - 12 H. FELTKAMP UND K. D. THOMAS, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 9.
 - 13 D. SPENGLER UND A. JUMAR, *Arch. Pflanzenschutz*, 5 (1969) 445.
 - 14 W. EBING, *Chimia (Aarau)*, 19 (1965) 501.
 - 15 HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 11/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1957, S. 861, 865, 949 und 952.
 - 16 H. G. HENKEL, *J. Gas Chromatog.*, 3 (1965) 320.
 - 17 *List of Approved Products and their Uses for Farmers and Growers*, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, H. M. Stationary Office, London, 1969.
- J. Chromatog.*, 49 (1970) 205-214