

Note

Flüssigchromatographische Parameter herbizider Wirkstoffgruppen

III. Harnstoffherbizide — Ergänzung

J. PRIBYL und F. HERZEL

Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Corrensplatz 1, Berlin (B.R.D.)

(Eingegangen am 6. Juli 1978)

Im ersten Teil unserer Arbeit¹ haben wir verschiedene für die Flüssigchromatographie wichtige Eigenschaften der gängigsten 10 Wirkstoffe aus der Reihe der Harnstoffherbizide vorgestellt, wobei sich Kieselsäure-Sorbentien als die geeignetsten stationären Phasen erwiesen.

In der Zwischenzeit ist hier auf diesem Sektor zusätzliches Material in einem Umfange angefallen, der es unseres Erachtens rechtfertigt, diesen dritten Beitrag nochmals den Harnstoffderivaten zu widmen. Obwohl sich für die weiteren 16 Wirkstoffe ebenfalls Kieselsäure-Phasen hinsichtlich ihres Trennvermögens als leistungsfähiger erwiesen haben, werden auch die an einer Reversed-Phase erhaltenen Daten vorgelegt.

Aus der inzwischen erschienenen Fachliteratur ist eine sehr gute Arbeit von Sidwell und Ruzicka² zu nennen, in der anlässlich der Präparat-Analyse einige gebräuchliche Harnstoffherbizid-Wirkstoffe sowie deren Verunreinigungen unter verschiedenen Bedingungen flüssigchromatographisch identifiziert und quantifiziert werden. Die in zwei weiteren Beiträgen^{3,4} berichteten Versuchsparameter hingegen fanden wir für eine akzeptable Trennung nur bedingt geeignet.

VERSUCHSERGEBNISSE

In der Tabelle I sind alle bisher in unsere Versuche einbezogenen Wirkstoffe zusammengefasst.

Die drei Substanzen Noruron, Isonoruron und Cycluron zeichnen sich auf der Kieselsäure sowohl durch schlechtes Lauf- und Trennverhalten als auch durch sehr geringe Empfindlichkeit aus, so dass auf die Angabe einer genauen Retentionszeit hier verzichtet wurde.

Fig. 1 stellt die Trennung eines Wirkstoffgemisches auf Kieselgel dar. Dabei wurde in zwei Fällen (Chloroxuron-Isoproturon und Thiazfluron-Karbutilat) bewusst die Problematik der Erkennung stark unterschiedlicher Mengen herausgestellt.

Fig. 2 zeigt ein entsprechendes Chromatogramm auf einer Reversed-Phase. Auflösung und Trennung sind hier trotz sorgfältiger Optimierung der mobilen Phase erheblich schwächer als auf der Kieselgel-Säule. Fig. 3 verdeutlicht dies nochmals.

TABELLE I

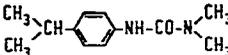
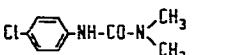
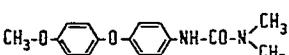
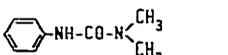
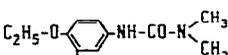
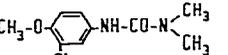
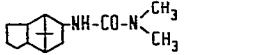
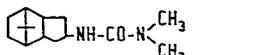
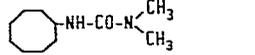
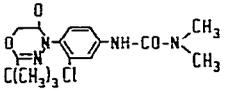
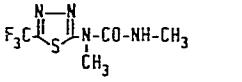
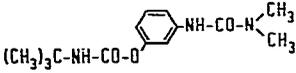
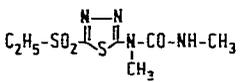
RETENTIONSVERHALTEN UND UV-ABSORPTION DER UNTERSUCHTEN HARNSTOFF-HERBIZIDE

KG: Kieselgel-Phase LiChrosorb SI 60, 10 μm ; 25-cm Stahlsäule mit 2.5 mm I.D.; mobile Phase, Hexan-Dichlormethan-Äthanol (20:79:1); Fließgeschwindigkeit, 30 ml/h (Vordruck, 80 bar). RP: Reversed-Phase Perisorb RP-2, 30-40 μm ; 50-cm Stahlsäule mit 3.5 mm I.D.; mobile Phase, 15% Methanol in Wasser; Fließgeschwindigkeit, 60 ml/h (Vordruck, 35 bar).

Wirkstoff	Strukturformel	Retentionszeit (min)		Extinktion	
		KG	RP	ϵ (cm^2/mg)	λ (nm)
Chlorbromuron		2.5	12.8	37 42	254 249*
Linuron		2.7	11.4	40 42	254 248*
Metobromuron		2.8	5.7	37 39	254 247*
Monolinuron		2.9	4.9	53 80	254 246*
Diflubenzuron		3.0	26.2	31 30 29 38	258* 254 230* 204*
Buturon		3.0	6.1	37 48	254 246*
Neburon		3.1	6.2	3 33 34	288* 254 251*
Methabenzthiazuron		5.0	7.8	43 51 87 101	294* 254 248* 228*
Fluometuron		7.9	5.8	5 25 66 62	278* 254 242* 207*
Chlortoluron		8.5	6.3	6 36 78	280* 254 242*
Diuron		8.9	8.1	78 30 32	215* 254 247*
Chloroxuron		9.7	33	33 36	254 247*

(Fortsetzung S. 274)

TABELLE I (Fortsetzung)

Wirkstoff	Strukturformel	Retentionszeit (min)		Extinktion	
		KG	RP	ϵ (cm^2/mg)	λ (nm)
Isoproturon		10.5	8.0	5 77 62	254 240* 207*
Monuron		11.1	4.6	53 75	254 245*
Difenoxuron		12.6	17.0	13 56 77 65	278* 254 243* 209*
Fenuron		13.0	3.0	20 79 65	254 238* 207*
Chloreturon		13.5	5.8	9 40 69 76	286* 254 242* 213*
Metoxuron		14.4	4.2	9 33 61 72	286* 254 242* 213*
Noruron			12.2	0 5 15 33	230 220 210 196*
Isonoruron			11.8	0 5 15 33	230 220 210 196*
Cycluron			5.6	0 0 2 43 77 55	254 240 226* 293* 267* 254
Benzthiazuron		21.0	5.0	96 80 80 76	225* 255* 254 216*
Dimefuron		23.5	17.6	41 32 39	263* 254 201*
Thiazfluron		29.8	4.4		
Karbutilat		32.8	5.7	15 49 25	254 240* 213*
Ethidimuron		52.5	4.0	49 16 42	279* 254 208*

* Extinktionsmaximum.

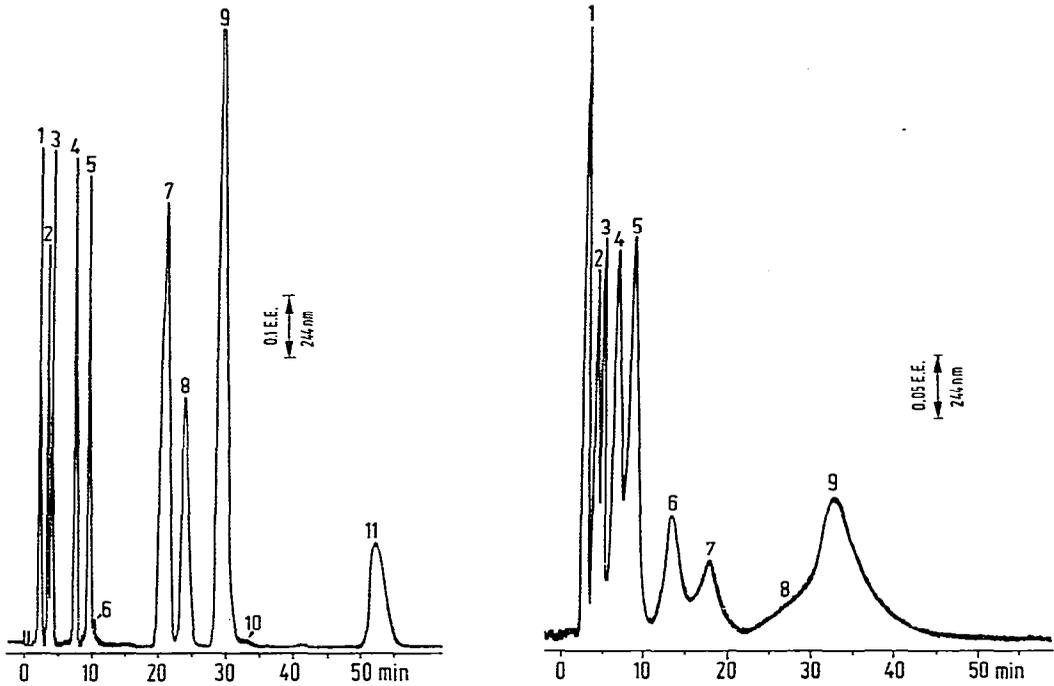


Fig. 1. LC-Trennung von Harnstoffherbiziden auf Kieselgel. Kieselgel-Phase LiChrosorb SI 60, 10 μm ; 25-cm Stahlsäule mit 2.5 mm I.D.; mobile Phase, Hexan-Dichlormethan-Äthanol (20:79:1); Fließgeschwindigkeit, 30 ml/h (Vordruck, 80 bar). Detektor, UV-Absorption bei 244 nm; Durchflussskivette, 1 cm; Volumen, 8 μl ; dosierte Mengen: (1) 2.6 μg Chlorbromuron; (2) 2.4 μg Diflubenuron; (3) 1.8 μg Neburon; (4) 2.0 Fluometuron; (5) 4.1 μg Chloroxuron; (6) 0.1 μg Isoproturon; (7) 10.0 μg Benzthiazuron; (8) 4.0 μg Dimefuron; (9) 44.0 μg Thiazfluron; (10) 0.2 μg Karbutilat; (11) 28.0 μg Ethidimuron; Dosiervolumen, 4 μl .

Fig. 2. LC-Trennung von Harnstoffherbiziden auf Reversed-Phase. Reversed-Phase Perisorb RP-2, 30–40 μm ; 50-cm Stahlsäule mit 3.5 mm I.D.; mobile Phase, 15% Methanol in Wasser; Fließgeschwindigkeit, 60 ml/h (Vordruck, 35 bar). Detektor, UV-Absorption bei 244 nm; Durchflussskivette, 1 cm; Volumen, 8 μl ; dosierte Mengen: (1) 3 μg Fenuron; (2) 20 μg Ethidimuron; (3) 11 μg Thiazfluron; (4) 7 μg Chloreturon; (5) 5 μg Isoproturon; (6) 5 μg Chlorbromuron; (7) 3 μg Dimefuron; (8) 4 μg Diflubenuron; (9) 20 μg Chloroxuron; Dosiervolumen, 15 μl .

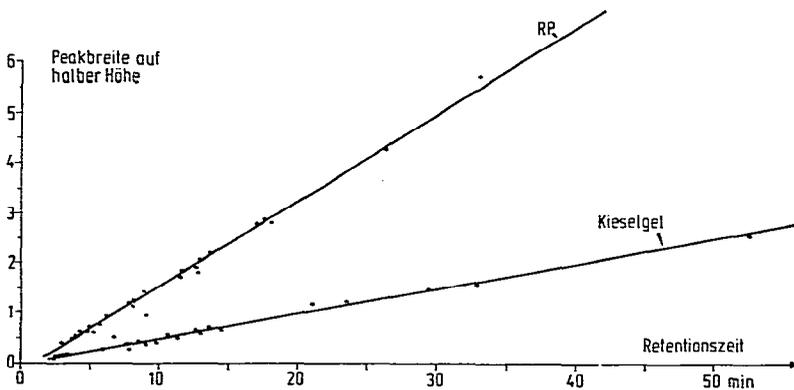


Fig. 3. Abhängigkeit der "Halbwertsbreite" von der Retentionszeit bei Kieselgel- und Reversed-Phase.

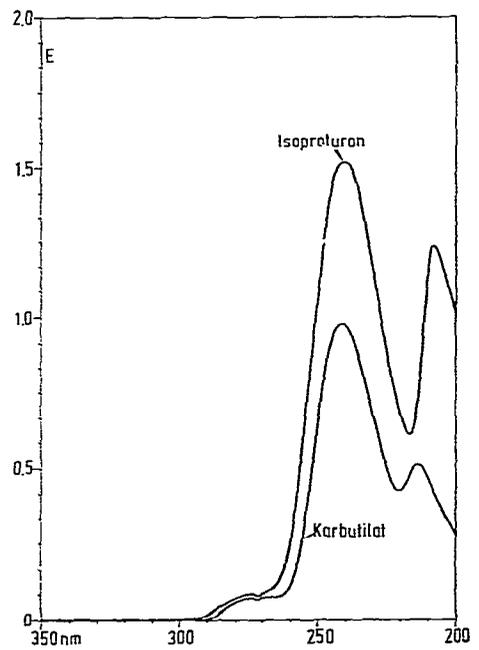
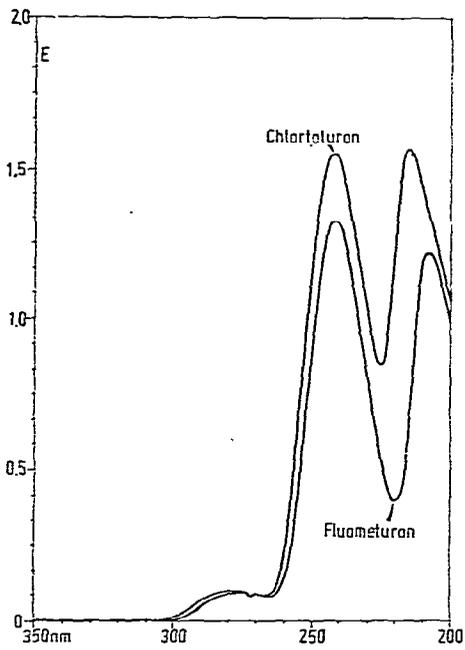
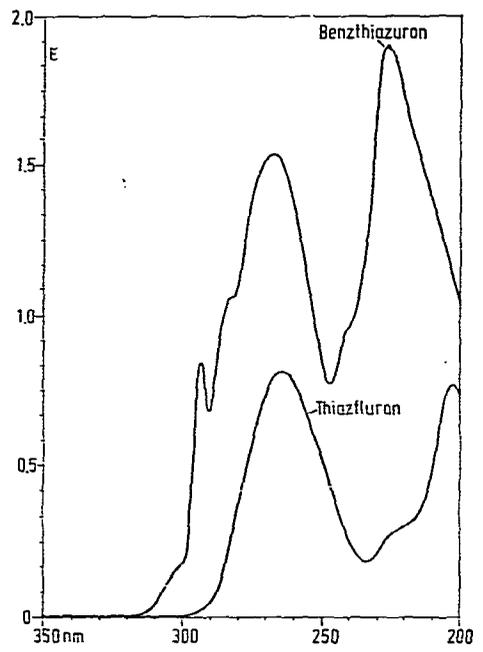
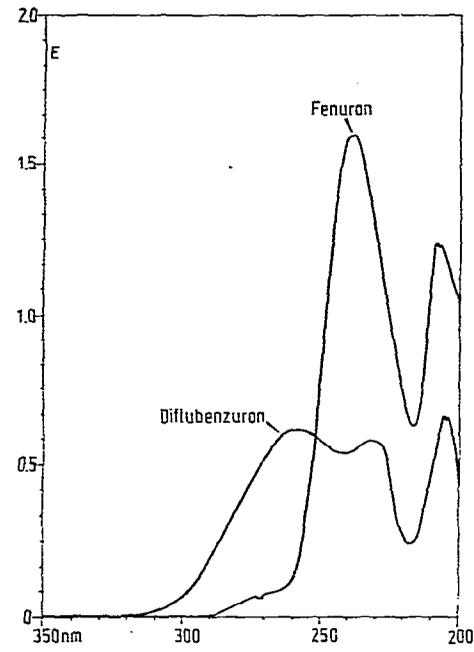


Fig. 4.

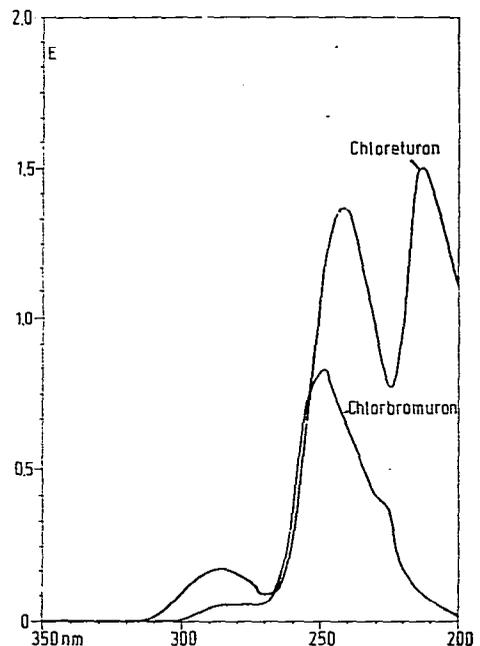
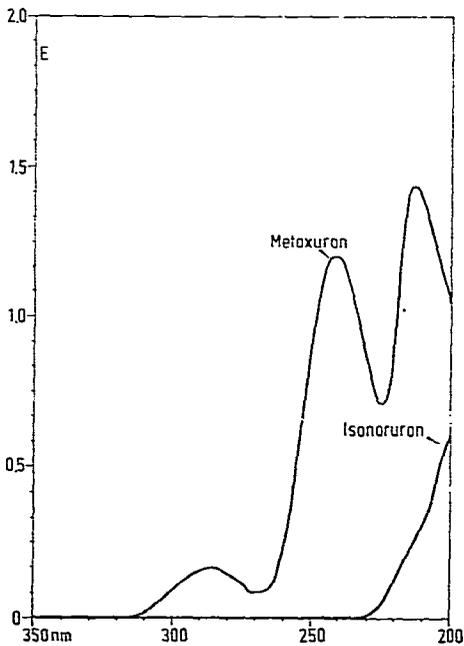
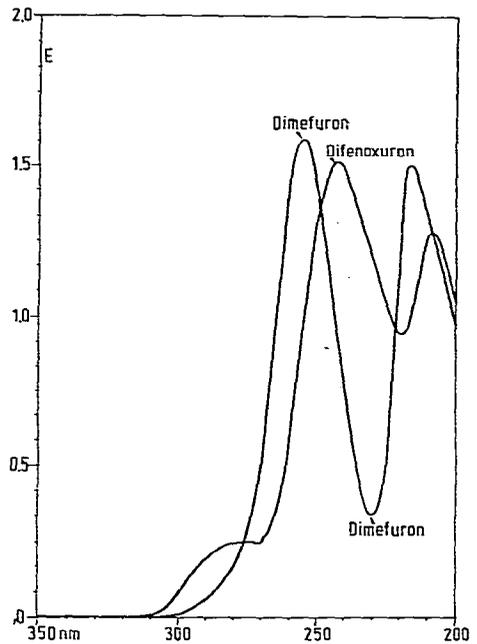
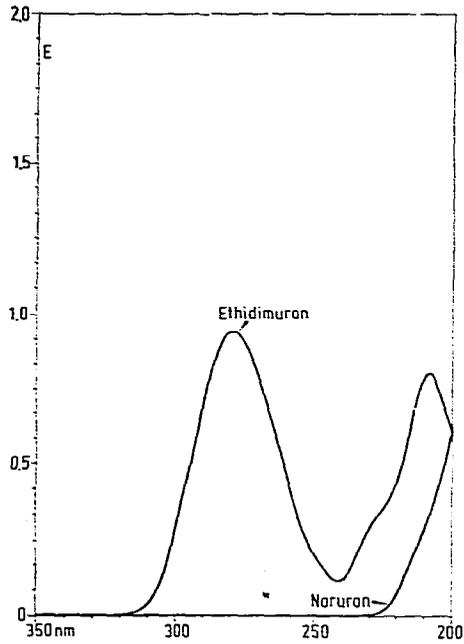


Fig. 4. UV-Spektren der neu hinzugekommenen Harnstoffherbizid-Wirkstoffe. 1-cm Küvette; Konzentration, 20 µg/ml in Wasser bzw. Methanol-Wasser.

Die UV-Spektren der 16 neu hinzugekommenen Wirkstoffe sind in Fig. 4 wiedergegeben.

DANK

Für die Bereitstellung verschiedener Wirkstoff-Muster möchten wir an dieser Stelle den Firmen BASF, Bayer, Ciba-Geigy, Du Pont de Nemours, Hoechst, Rhone-Poulenc und Urania danken.

LITERATUR

- 1 J. Pribyl und F. Herzel, *J. Chromatogr.*, 125 (1976) 487.
- 2 J. A. Sidwell und J. H. A. Ruzicka, *Analyst (London)*, 101 (1976) 111.
- 3 T. H. Byast, *J. Chromatogr.*, 134 (1977) 216.
- 4 C. F. Aten und J. B. Bourke, *J. Agr. Food Chem.*, 25 (1977) 1428.