

Leonard Ogierman

ZASTOSOWANIE KOLUMNOWEJ METYLACJI W CHROMATOGRAFICZNEJ ANALIZIE FORM UŻYTKOWYCH PESTYCYDÓW

I. WSTĘP

Substancje chemiczne będące aktywnymi składnikami form użytkowych pestycydów, niezależnie od selektywnych własności biologicznych muszą posiadać określone własności fizykochemiczne. Ważnym tego typu parametrem, określającym przydatność danej substancji jako chemicznego środka ochrony roślin jest trwałość jej struktury w warunkach stosowania. Musi ona jednak korespondować z selektywną aktywnością biologiczną a równocześnie nie może stanowić długotrwałego zagrożenia higienicznego i toksykologicznego. Dlatego też substancje te najczęściej charakteryzuje krótki okres chemicznej stabilności, w trakcie którego ulegają one nieodwracalnym, metabolicznym przemianom.

W analizie form użytkowych i pozostałościowych pestycydów, z uwagi na swoje ogólnie znane zalety, powszechnie stosowana jest technika chromatografii gazowej. Wymaga ona jednak od analizowanych substancji stabilności termicznej oraz lotności ich par, co można uzyskać dzięki wcześniejszemu ich przekształceniu w lotne i stabilne termicznie pochodne. Celem pracy była więc adaptacja znanej techniki metylacji na kolumnie chromatograficznej do analizy form użytkowych pestycydów.

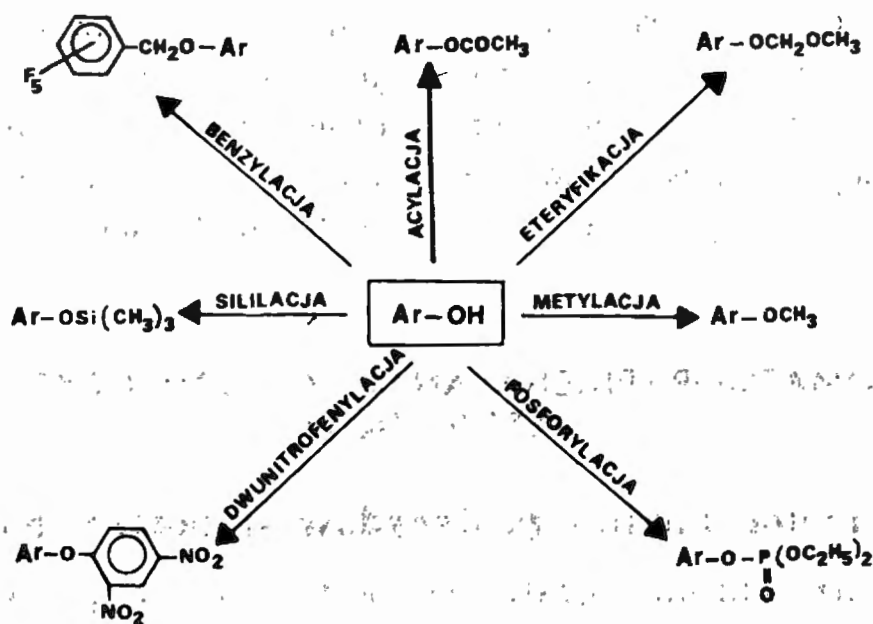
II. CHROMATOGRAFICZNA ANALIZA FORM UŻYTKOWYCH PESTYCYDÓW

1. Przegląd metod analizy pestycydów w postaci pochodnych

Metody analizy chromatograficznej pestycydów w postaci pochodnych nie odbiegają od metod analizy substancji, nie będących chemicznymi środkami ochrony roślin. Oparte są one najczęściej na reakcji estryfikacji, benzylacji, eteryfikacji i fenylacji oznaczanych substancji. Analiza substancji aktywnej w formie użytkowej pestycydu odpowiada skali ma-

kro i nie wymaga, jak w przypadku form pozostałościowych, stosowania selektywnie reagującego detektora. Podstawowe wymagania stawiane otrzymanym pochodnym to, oprócz termicznej stabilności w warunkach analizy, również i selektywność, powtarzalność oraz wydajność samej reakcji. Dla wielu pestycydów warunki te spełnia reakcja alkilacji.

Najczęściej stosowanymi katalitycznymi układami reakcyjnymi, mającymi zastosowanie w analizie chromatograficznej prowadzącymi do otrzymywania estrów metylowych są: kompleks trójfluorku boru w metanolu (Metcalf Schmitz, 1961), diazometan (Roper, Ma, 1957), gazowy chlorowódz w metanolu (Stoffel, Chu i wsp., 1959) oraz kwas siarkowy (Rogoziński, 1964) i nadchlorowy (Maurikos, Elipoulus, 1973) w metanolu. W analizie pestycydów natomiast jako czynnik metylujący substancje aktywne zastosowano trójskładnikowy układ, zawierający wodorek sodu, jodek metylu oraz dwumetylosulfotlenek (Buchert, Lokke, 1975; Greenhalgh, Kovacicova, 1975; Lawrence, Sundaram, 1976). Reakcja przebiega w podwyższonej temperaturze w czasie od 5 do 15 minut z wydajnością 83—97% (Greenhalgh, Kovacicova, 1975). Z pozostałych metod stosowanych w analizie pestycydów i opartych na reakcji estryfikacji substancji aktywnych na uwagę zasługuje silylacja (Arjmand, Mumma, 1976; Larson, Rockwell, 1977) oraz acetylacja (Erney, 1978; Krijgsman, van de Kamp, 1977). Możliwości praktycznego zastosowania omówionych metod w chromatograficznej analizie pestycydów w postaci pochodnych przedstawiono graficznie na poniższym schemacie, na przykładzie reakcji z fenolową grupą hydroksylową. Układ fenolowy jest częstym elementem struktury chemicznej substancji aktywnych pestycydów.



Wyczerpujące informacje na temat możliwości zastosowania pochodnych pestycydów w ich analizie chromatografią gazową zawiera monograficzny przegląd Cochrane'a (1979). Wynika z niego, że omawiana tech-

nika znajduje przede wszystkim zastosowanie w analizie form pozostałościowych pestycydów. Jest to wynikiem wysokich wymagań higieniczno-toksykologicznych, niskiego, dopuszczalnego progu tolerancji pozostałości pestycydów oraz ich metabolitów w biocenozie.

Wzrost wymagań jakościowych w stosunku do form użytkowych pestycydów nie ogranicza się tylko do ilościowego określenia zawartości substancji aktywnej. Wielokrotnie zachodzi konieczność rozdziału i identyfikacji towarzyszących jej zanieczyszczeń posyntezy lub też produktów częściowego rozkładu. Realizacja tych wymagań jest utrudniona w przypadku stosowania klasycznych, elektrometrycznych czy spektroskopowych metod analizy. Przykładowo, ilościowe oznaczenie substancji aktywnej w dowolnym herbicydzie fenyloamocynowym polega na jej hydrolizie do aniliny i miareczkowaniu wolnej aminy w bezwodnym środowisku kwasem nadchlorowym. Wynik takiej analizy świadomie nie uwzględnia faktu występowania ewentualnych zanieczyszczeń i jest sumą wszystkich składników, zawierających grupę aminową. Proponowane w niniejszej pracy nowe metody analizy form użytkowych pestycydów, oparte na technice chromatografowania pochodnych metylowych, stanowią próbę rozwiązania tego problemu.

2. Stan badań nad metylacją pestycydów w kolumnie chromatograficznej

W omówionych metodach chromatograficznej analizy pestycydów zachodzi konieczność uprzedniego wykonania reakcji otrzymywania pochodnych oraz specjalnego przygotowania próbek. Cytowane metody zalecają wykonanie reakcji w podwyższonej temperaturze, ekstrakcji produktów oraz próżniowego odparowania rozpuszczalnika do określonej objętości. Wyjątkiem jest reakcja silylacji, w której jednak stosuje się wielokrotny molowy nadmiar czynnika silylującego. Nie pozostaje to bez wpływu na charakterystykę pracy detektora, liniowość jego sygnału, czułość i w konsekwencji na powtarzalność uzyskiwanych wyników. Te problemy rozwiązuje reakcja otrzymywania pochodnych, zachodząca w warunkach wykonywanej analizy w odparowniku lub kolumnie chromatografu gazowego. Ten typ reakcji określany jest terminem pirolitycznej metylacji na kolumnie (Kossa, MacGree i wsp., 1979), pomimo że nie wszystkie metylowane w tych warunkach substancje ulegają termicznej degradacji. Czynnikiem metylującym jest wodorotlenek amoniowy o handlowej nazwie Methelute lub skrócie TMAH, rozprowadzany przez firmę Pierce lub Applied Science Division (USA) w postaci mianowanych, metanowych roztworów.

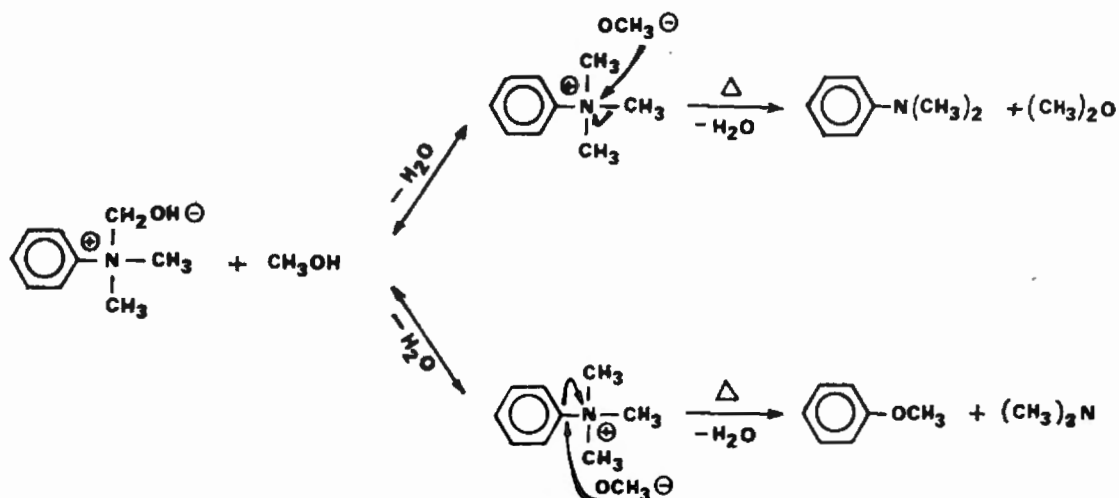
Pierwsze prace sugerujące możliwość zastosowania wodorotlenku fenylotrimetyloamoniowego jako katalizatora i czynnika metylującego substancje organiczne w temperaturze odparownika chromatografu gazowego opublikowane zostały przez Henekla (1966). W dalszej kolejności metoda ta została zaadaptowana w chemii klinicznej do oznaczania metabolitów farmakologicznych w płynach fizjologicznych (Bailey, Wilson i wsp., 1975; Dusci, Hackett i wsp., 1975; Fletcher, Strasser, 1974; Pantaretto, Martini i wsp., 1974). W analizie pestycydów dla modelowego układu herbicydów fenylomocznikowych metylację na kolumnie zastosowali Tanaka i Wien (1973). Autorzy nie zastosowali tej metody do praktycznej analizy form użytkowych pestycydów. Stwierdzili natomiast liniowość sygnału detektora płomieniowo-jonizacyjnego dla poziomów nanogramowych i sugerowali możliwość jej zastosowania w analizie pozostałości pestycydów. Ważnym stwierdzeniem był fakt, że reakcja przebiega poprzez N-metylację z zachowaniem struktury chemicznej analizowanych substancji. Nieznaczny molowy nadmiar czynnika metylującego TMAH zapewniał jej selektywność, wysoką wydajność (do 97%) oraz powtarzalność. Ci sami autorzy (Wien, Tanaka, 1977) w podobny metodycznie sposób analizowali pestycydy z grupy N-arylokarbaminianów (IPC, CIPC, CEPC) oraz N-metylokarbaminianów (karbaryl, propoksur, karbofuran). W pierwszym przypadku reakcja z TMAH przebiega poprzez N-metylację, w drugim natomiast insektycydy N-metylokarbaminowe podlegają w warunkach analizy, w temperaturze odparownika 220°C termicznej dysocjacji do jonu fenolanowego, ulegającego metylacji do pochodnej anizolowej. Pomimo degradacji łańcucha karbaminowego reakcja jest wysoce selektywna i przebiega z wydajnością do 98%. W analogiczny sposób reagują z TMAH N-metylokarbaminiany oksymowe (Bromilow, Lord, 1976), takie jak aldikarb, metomyl i oksamyl oraz ich sulfonowe metabolity. Bromilow (1976) ponadto jako pierwszy zastosował omawianą technikę otrzymywania pochodnych do oznaczania pozostałości substancji aktywnej oraz metabolitów z preparatu Vydate w zbożach i glebie.

Uzyskanie obiecujących wyników nie wywołało zainteresowania w praktycznym zastosowaniu metody w analizie pestycydów. W chemii klinicznej i farmakologicznej natomiast jest ona stosowana i rozwijana.

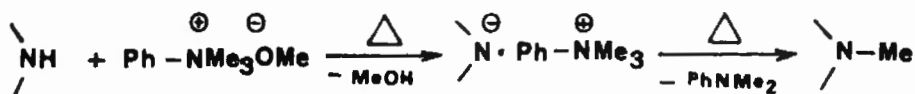
3. Mechanizm metylacji pestycydów za pomocą TMAH

W celu wyjaśnienia mechanizmu działania wodorotlenku fenylotrimetyloamoniowego (TMAH) jako zasadowego katalizatora reakcji metylacji należy rozważyć mechanizm jego termicznego rozkładu w roztworze metanolowym. W roztworze tym wodorotlenek amoniowy tworzy będące w tautomerycznej równowadze dwie struktury jonowe: hydroksylową

i metoksyową. W zależności od kierunku ataku jonu metoksyowego na wiązanie węgiel — azot, końcowym produktem pirolizy jest dimetyloaniлина lub anizol (Williams, Halpern, 1974). O kierunku tego ataku decyduje również charakter chemiczny metylowanych substancji. Pirolityczny rozkład metanolowego roztworu TMAH ilustruje schemat:



Uwzględniając przedstawione na schemacie propozycje, mechanizm N-metylacji lub metoksytacji przebadanych w niniejszej pracy pestycydów ilustrują poniższe dwa równania:



III. MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Materiałem badawczym były koncentraty techniczne substancji aktywnych wybranych pestycydów, krystalizowane w układzie n-heksan + aceton + chloroform. W celu otrzymania analitycznych wzorców pochodnych, substancje aktywne metylowano w konwencjonalny sposób w układzie wodorek sodu + jodek metylu w roztworze THF lub DMF (Ogierman, 1981a). Mieszaniny poreakcyjne, zawierające zarówno nieprzereagowane substraty jak i oczekiwane produkty, rozdzielano i oczyszczano preparatywną chromatografią cienkowarstwową. Otrzymane pochodne me-

tyłowe były analitycznymi substancjami wzorcowymi, niezbędnymi w celu określenia optymalnych warunków reakcji pestycydów z TMAH, identyfikacji oraz jakościowej i ilościowej interpretacji wyników analiz.

Wykaz chemicznych środków ochrony roślin, dla których opracowano nową metodę oznaczania zawartości substancji aktywnej w ich formach użytkowych podaje tabela 1.

Tabela 1

Wykaz badanych chemicznych środków ochrony roślin

List of pesticides used in experiments

Nazwa zwyczajowa substancji aktywnej	Forma użytkowa	Producent
Insektycydy N-metylokarbaminowe:		
bendiokarb	Ficam	FBC Limited
karbofuran	Furadan	Bayer AG
dioksakarb	Elokron	Ciba-Geigy
metiokarb, merkaptodimetur	Mesuroł	Bayer AG
metylokarb	Tsumacide	Sumitomo
propoksur	Baygon, Unden	Bayer AG
ksylenokarb	Meobal	Sumitomo
Fungicydy benzimidazolowe:		
benomyl	Benlate	Du Pont
karbendazym	Derozal	Hoechst AG
fuberidazol	Voronit	Bayer AG
tiabendazol	Mertect	Merck Co
Herbicydy fenylomocznikowe:		
chlorotoluron	Dicuran	Ciba-Geigy
izoproturon	Arelon, Alon	Hoechst AG
linuron	Afalon	Hoechst AG
metobromuron	Patoran	Ciba-Geigy
metoksuron	Dosanex	Sandoz AG
monolinuron	Aresin	Hoechst AG
Herbicydy fenylodikarbaminowe:		
desmedifam	Betanal AM	Schering AG
fenmedifam	Betanal	Schering AG
Herbicydy uracylowe:		
bromacyl	Hyvar X	Du Pont
terbacyl	Sinbar	Du Pont

Preparatywnego, chromatograficznego rozdzielania dokonano na żelu krzemionkowym 60 F₂₅₄, stosując trójskładnikowe układy rozwijające oraz detekcję w świetle UV o długości fali 254 nm. Wyniki analiz przedstawiono w formie wartości współczynnika R_F w tabelach 2 do 6 (Ogierman, 1981—1986).

Tabela 2

Nazwa chemiczna oraz wartości R_F N-metylokarbaminianów i ich pochodnych metoksyowych

Chemical names and R_F values for N-methylcarbamates and their methoxy derivatives

Nazwa chemiczna	Nazwa zwyczajowa	R_F
Metylokarbaminian 2-(1,3-dioksolan-2-ylo) fenylu	dioksakarb	0,12
2-(1,3-dioksolan-2-ylo) metoksybenzen		0,47
Metylokarbanimian 2,3-izopropylidenodioksafenylu	bendiokarb	0,21
2,3-izopropylidenodioksametoksybenzen		0,65
Metylokarbaminian 2,3-dihydro-2,2-dimetylobenzofuran-7-ylo	karbofuran	0,23
2,3-dihydro-2,2-dimetylo-7-metoksybenzen		0,60
Metylokarbaminian 2-izopropoksyfenylu	propoksur	0,26
2-izopropoksymetoksybenzen		0,63
Metylokarbaminian 3-metylofenylu	metylokarb	0,28
3-metylometoksybenzen		0,75
Metylokarbaminian 3,4-dimetylofenylu	ksylenokarb	0,31
3,4-dimetylometoksybenzen		0,80
Metylokarbaminian 3,5-dimetylo-4-metylotiofenylu	metiokarb	0,34
3,5-dimetylo-4-metylotiometoksybenzen		0,77

Tabela 3

Nazwa chemiczna oraz wartości R_F herbicydów fenylomocznikowych i ich pochodnych N-metylowych

Chemical names and R_F values for phenylurea herbicides and their N-methyl derivatives

Nazwa chemiczna	Nazwa zwyczajowa	R_F
3-(3-chloro-4-metoksyfenylo)-1,1-dimetylomocznik	metoksuron	0,23
3-(3-chloro-4-metoksyfenylo)-3-metylo-2,2-dimetylomocznik		0,35
3-(4-izopropylofenylo)-1,1-dimetylomocznik	izoproturon	0,34
3-(4-izopropylofenylo)-3-metylo-1,1-dimetylomocznik		0,46
3-(3-chloro-4-metylofenylo)-1,1-dimetylomocznik	chlorotoluron	0,36
3-(3-chloro-4-metylofenylo)-3-metylo-1,1-dimetylomocznik		0,48
3-(4-chlorofenylo)-1-metoksy-1-metylomocznik	monolinuron	0,52
3-(4-chlorofenylo)-3-metylo-1-metoksy-1-metylomocznik		0,57
3-(4-bromofenylo)-1-metoksy-1-metylomocznik	metobromuron	0,55
3-(4-bromofenylo)-3-metylo-1-metoksy-1-metylomocznik		0,60
3-(3,4-dichlorofenylo)-1-metoksy-1-metylomocznik	linuron	0,58
3-(3,4-dichlorofenylo)-3-metylo-1-metoksy-1-metylomocznik		0,64

Tabela 4

Nazwa chemiczna oraz wartości R_F herbicydów fenyldikarbaminowych oraz ich pochodnych metoksyowych

Chemical names and R_F values for phenyldicarbamate herbicides and their methoxy derivatives

Nazwa chemiczna	Nazwa zwyczajowa	R_F
3-(3-metylofenylo)-karbamoiloksykarbanilan metylu	fenmedifam	0,26
Dimetylokarbaminian 3-metoksyfenylu		0,60
3-fenylokarbamoiloksykarbanilan etylu	desmedifam	0,36
Metyloetylokarbaminian 3-metoksyfenylu		0,70

Tabela 5

Nazwa chemiczna oraz wartości R_F herbicydów uracylowych i ich pochodnych N-metylowych

Chemical names and R_F values for uracil herbicides and their N-methyl derivatives

Nazwa chemiczna	Nazwa zwyczajowa	R_F
5-bromo-3-sec-butylo-6-metylouracyl	bromacyl	0,56
5-bromo-3-sec-butylo-1,6-dimetylouracyl		0,69
5-chloro-3-tert-butylo-6-metylouracyl	terbacyl	0,60
5-chloro-3-tert-butylo-1,6-dimetylouracyl		0,76

Tabela 6

Nazwa chemiczna oraz wartości R_F fungicydów benzimidazolowych i ich pochodnych N-metylowych

Chemical names and R_F values for benzimidazole fungicides and their N-methyl derivatives

Nazwa chemiczna	Nazwa zwyczajowa	R_F
Benzimidazol-2-ilo-karbaminian metylu	karbendazym	0,35
1-metylobenzimidazol-2-ilo-karbaminian dimetylu		0,63
2-(tiazolo-4-ilo)benzimidazol	tiabendazol	0,30
1-metylo-2-(tiazolo-4-ilo)benzimidazol		0,46
2-(2-furylo)benzimidazol	fuberidazol	0,54
1-metylo-2-(2-furylo)benzimidazol		0,70

Liniowość sygnału detektora płomieniowo-jonizacyjnego określono dla przedziału stężeń roztworów wzorcowych od 4,0 do 80 ng/cm³ oraz dla mieszanin pestycydów z TMAH w zakresie od 5,0 do 100 ng/cm³. Próbki przygotowane do sprawdzenia liniowości pracy detektora zawierały wcześniej określony nadmiar molowy TMAH, zapewniający w danej temperaturze maksymalny stopień przereagowania pestycydu.

Pochodne metylowe były identyfikowane metodami spektroskopowymi: spektroskopią absorpcyjną w ultrafiolecie i podczerwieni, spektroskopią magnetycznego rezonansu jądrowego oraz spektrometrią masową. Badania chromatograficzne natomiast wykonano, stosując chromatograf gazowy Perkin-Elmer typ 900 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Kolumna szklana o długości 180 cm i średnicy wewnętrznej 3 mm wypełniona była polarnymi fazami stacjonarnymi o symbolach EGSP-Z (Ogierman, 1981—1982) lub OV-225 (Ogierman, 1983—1986), naniesionymi w ilości 3% na nośnik Gas-Chróń Q o uziarnieniu 100/120 mesh. Gaz nośny — argon, o przepływie 35 cm³/min. Przepływ wodoru i powietrza zgodny z wymaganiami konstrukcyjnymi detektora. Analizy wykonano w warunkach izometrycznych, zarówno dla przypadku optymalizacji metylacji dla układu modelowego jak i badania formy użytkowej.

Do oznaczania zawartości substancji aktywnej w formie użytkowej pestycydu metodą jej metylizacji na kolumnie opracowano poniższy przepis analityczny, który w sposób uniwersalny można zastosować w analizie wszystkich badanych w niniejszej pracy preparatów, zawierających od 25 do 80% substancji aktywnej oraz tworzących w roztworze wodnym cieczy roboczej formy zawieszinowe.

1. Oznaczana substancja	N-Metylokarbaminiany N-Arylokarbaminiany Pochodne fenylomocznikowe Pochodne benzimidazyłowe Pochodne uracyłowe
2. Zasada metody	Metoda polega na metylacji pestycydu bezpośrednio w chromatografie gazowym wodorotlenkiem fenylotrimetyloamoniowym. Zawartość pestycydu oblicza się względem wzorca wewnętrznego — substancji nie ulegającej metylacji.
3. Zakres stosowania metody	Zawieszinowe formy użytkowe pestycydów, zawierające do 80% substancji aktywnej i której oznaczanie w postaci pochodnej metylowej jest analitycznie uzasadnione.

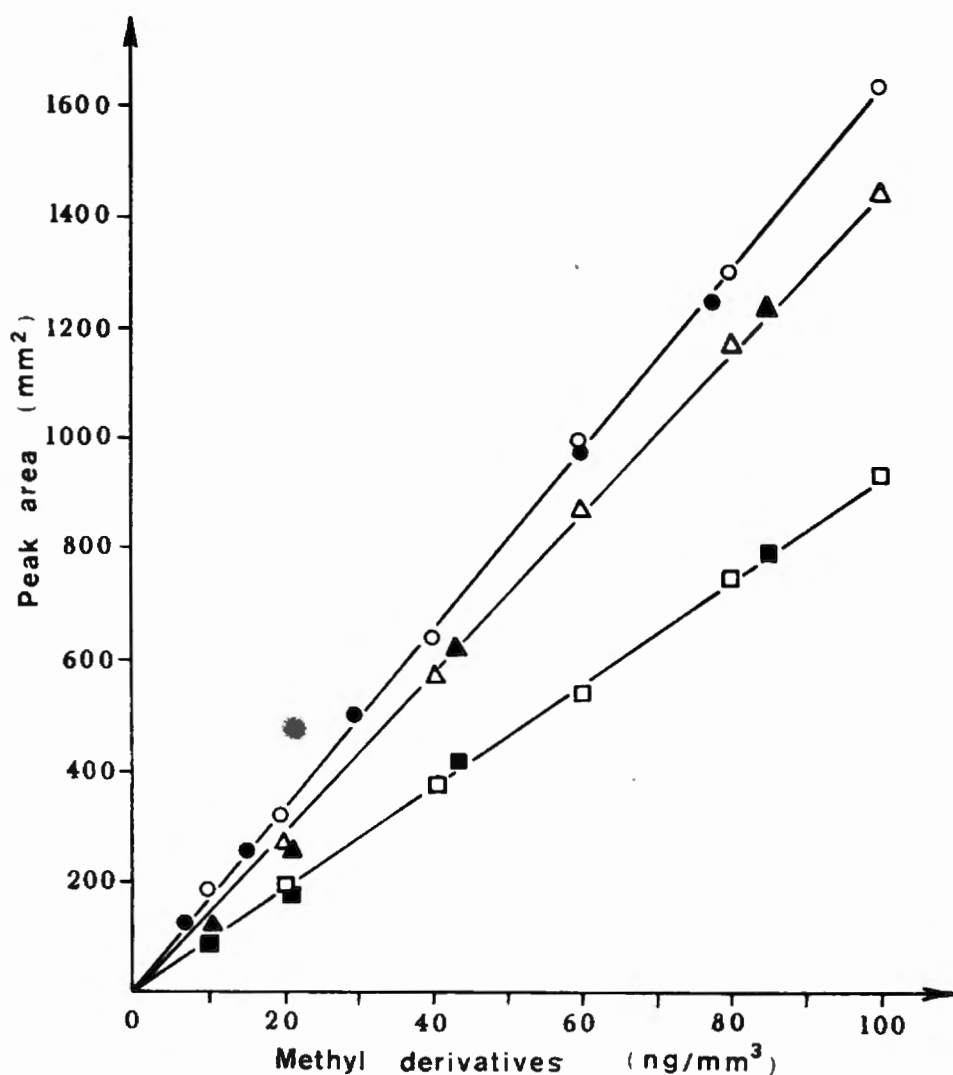
4. Aparatura	Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym.
4.1. Sprzęt laboratoryjny	Mieszadło magnetyczne, kolba miarowa na 100 i 1000 cm ³ , kolba stożkowa na 200 cm ³ , mikrostrzykawką na 10 mm ³ .
5. Odczynniki i roztwory	Metanol cz.d.a., dimetyloformamid cz.d.a., pochodna metylowa m.in. 99 ⁰ / ₀ , keton lub węglowodór aromatyczny chrom. cz., mianowany, metanolo-owy roztwór wodorotlenku fenylotrimetylo amoniowego — TMAH.
5.1. Roztwór wzorca wewnętrznego	Rozpuścić 1 g ketonu lub węglowodoru w 1000 cm ³ metanolu. W przypadku analizy pochodnych benzimidazolowych roztwór wzorcowy przygotować z dimetyloformamidem.
5.2. Roztwór wzorca pochodnej metylowej	W kolbie miarowej na 100 cm ³ odważyć 100 mg pochodnej metylowej oznaczanej substancji. Do kolby wprowadzić 50 cm ³ roztworu wzorca wewnętrznego, wytrząsać do rozpuszczenia się pochodnej metylowej i uzupełnić metanolem do 100 cm ³ .
6. Analizowana próbka	<p>W kolbie stożkowej odważyć 100 mg formy użytkowej. Do kolby wprowadzić 100 cm³ roztworu wzorca wewnętrznego. Zawartość mieszać magnetycznie przez 0,5 h. Ekstrakt przesączyć na sączku jakościowym średnim. Do ampułki z zamknięciem z gumy silikonowej o objętości 10 cm³ wprowadzić po 5 cm³ ekstraktu i 0,05 M roztwór TMAH.</p> <p>Przygotowana do analizy próbka zawiera 50 mg substancji i roztworu wzorca wewnętrznego, oznaczaną substancję aktywną oraz wymagany nadmiar molowy czynnika metylującego — TMAH.</p>
7. Warunki pracy chromatografu gazowego	Kolumna szklana o długości 180 cm i średnicy wewn. 3 mm wypełniona fazą stacjonarną EGSP-Z lub OV-225 w ilości 3 ⁰ / ₀ , osadzoną na nośniku Gas-Chrom Q o uziarnieniu 100/120 mesh. Gaz nośny azot, argon lub hel o przepływie 35—40 cm ³ /min. Temperatura kolumny 160—200°C, detektora 220—260°C, odparownika 240—280°C. Ilość dozowanej próbki minimum 2 mm ³ .

7.1. Wykonanie oznaczenia	Po ustaleniu roboczych warunków analizy i ustabilizowaniu się linii zerowej wprowadzić do chromatografu w czterech powtórzeniach przygotowaną próbkę oraz roztwór wzorca zewnętrznego — pochodnej metylowej.
7.2. Obliczanie wyników analiz	<p>Zawartość substancji aktywnej określić metodą pomiaru powierzchni piku.</p> $\% \text{ s.a.} = A/A' \times pW'(m_1W \times P) 100$ <p>gdzie:</p> <p>A i A' wyraża stosunek powierzchni piku substancji oznaczanej do wzorca wewnętrznego w analizowanej próbce i w roztworze wzorca zewnętrznego,</p> <p>W i W' wyraża ilość w mg próbki i pochodnej metylowej z roztworu wzorca zewnętrznego,</p> <p>p i P wyraża odpowiednio stopień przereagowania pestycydu do pochodnej metylowej oraz czystość wzorca pochodnej metylowej w %, m₁ wyraża stosunek molowy pochodnej metylowej do substancji aktywnej.</p>

IV. WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Ważnym parametrem analizy techniką chromatografii gazowej jest liniowość funkcji stężenia oznaczanego składnika i elektronicznej wartości sygnału detektora. Generalnie warunki te spełnia stosowany w niniejszej pracy detektor płomieniowo-jonizacyjny. W przypadku wszystkich badanych substancji liniowość omawianej funkcji była zachowana dla poziomów nanogramowych i wyższych. Sugeruje to możliwość zastosowania metody metylacji na kolumnie nie tylko do oznaczania składnika czynnego w formie użytkowej ale również form pozostałościowych w materiale biologicznym. Liniowość funkcji stężenia i wartości sygnału detektora nie była zakłócana przez produkty pirolizy czynnika metylującego — TMAH, które ponadto nie obniżały jego czułości. Powyższy fakt przedstawiono przykładowo dla przypadku analizy fungicydów benzimidazolowych (Ogierman, 1981a) na rycinie 1.

Praktyczne zastosowanie metody do oznaczania zawartości substancji aktywnej z formy użytkowej fungicydów benzimidazolowych przedstawiono w tabeli 7 na przykładzie preparatów, których substancją aktywną jest karbendazym lub jego pochodna butyloaminokarbonylowa — benomyl (Ogierman, 1981, 1981a).



Ryc. 1. Krzywe kalibracyjne metylowych pochodnych fungicydów benzimidazolowych: ○ dimetylokarbendazym; ● TMAH + benomyl (4 : 1); □ metylofuberidazol; ■ TMAH + fuberidazol (2 : 1); △ metylootiabendazol; ▲ TMAH + tiabendazol (2 : 1)

Fig. 1. Calibration graphs of the methyl derivatives of benzimidazole fungicides: ○ dimethyl-carbendazim; ● TMAH + benomyl (4 : 1); □ methyl-fuberidazole; ■ TMAH + fuberidazole (2 : 1); △ methyl-thiabendazole; ▲ TMAH + thiabendazole (2 : 1)

Tabela 7

Oznaczanie karbendazymu w handlowych formach użytkowych
Determination of carbendazim in commercial formulations

Forma użytkowa	Substancja aktywna \bar{x} % dla $n = 5$	Współczynnik zmienności (%) dla $n = 5$
Derosal 50 WP	49,7	1,5
Bavistin 50 WP	50,2	1,2
Funaben 50	48,7	0,9
Benlate	50,1	1,4

Na przykładzie analizy preparatu Furdan natomiast przedstawiono możliwości zastosowania metody metylacji do oznaczania substancji aktywnej w licznej grupie insektycydów N-metylofenylokarbaminowych (Ogierman, 1982).

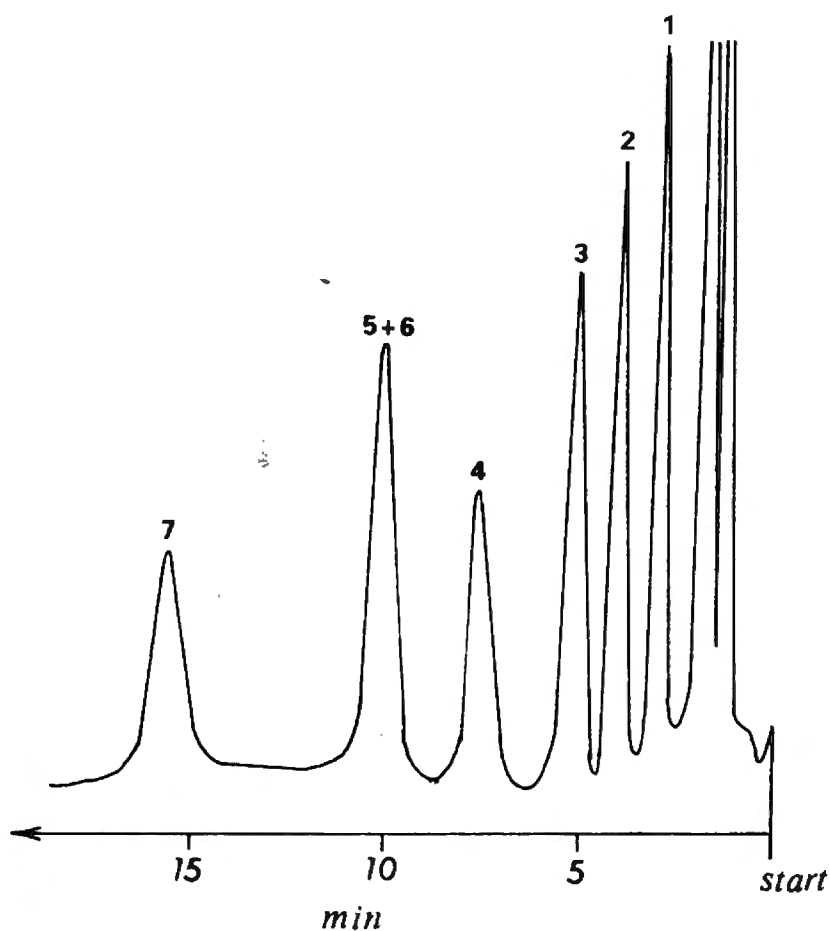
Modelowy rozdział N-metylofenylokarbaminianów, analizowanych w postaci analogów metoksylowych, otrzymanych w warunkach analizy chromatograficznej w reakcji z TMAH przedstawia rycina 2. Typowy chromatogram uzyskany w trakcie oznaczania substancji aktywnej z preparatu Furadan 50 WP przedstawiono na rycinie 3 (Ogierman, 1982).

Oznaczanie karbofuranu w handlowych formach użytkowych
Determination of carbofuran in commercial formulations

Forma użytkowa	Substancja aktywna \bar{x} % dla $n = 5$	Współczynnik zmienności (%) dla $n = 5$
Furadan 25 WP	25,6	0,7
Furadan 50 WP	51,0	0,5
Furadan 75 WP	76,3	0,18
Furadan 80 WP	80,9	0,11

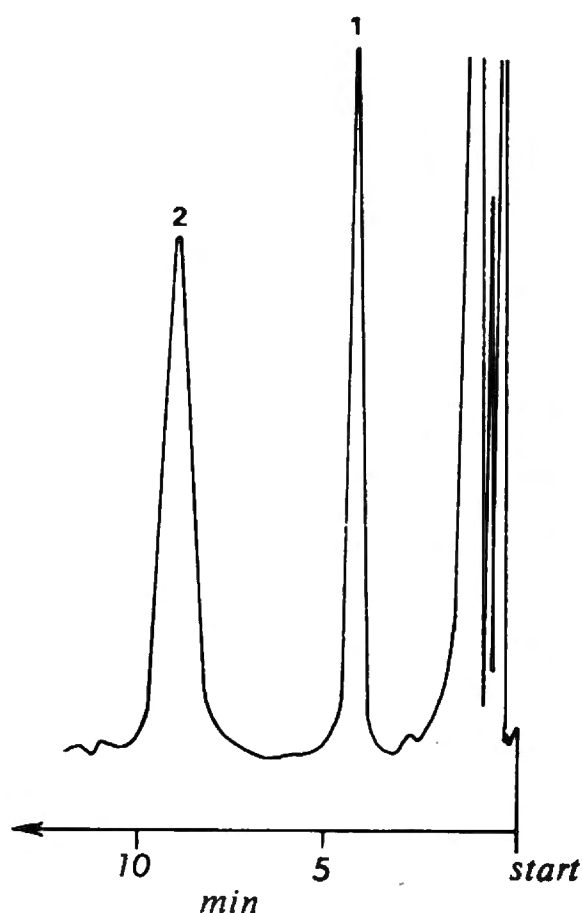
Ryc. 2: Chromatograficzny rozdział mieszaniny karbaminianów -metylowanych na kolumnie w obecności TMAH; (1) ksylenokarb, (2) metylokarb, (3) propoksur, (4) karbofuran, (5) bendiokarb, (6) dioksakarb, (7) metiokarb

Fig. 2. Chromatographic separation of carbamate mixture by on-column methylation with TMAH; (1) xylylcarb, (2) metolcarb, (3) propoxur, (4) carbofuran, (5) bendiocarb, (6) dioxacarb, (7) methiocarb



Ostatnia grupa badanych preparatów to herbicydy fenylo-mocznikowe i uracylowe. Pierwsze z nich znajdują zastosowanie przede wszystkim w ochronie ziemniaka, drugie natomiast buraka cukrowego i pastewnego. Stosuje się również preparaty, zawierające substancje aktywne z obydwu grup herbicydów. Przykładem jest Krovar, zawierający bromacyl i diuron. Wyniki ilościowych oznaczeń substancji aktywnych z tych preparatów przedstawiono w tabelach 9 i 10 (Ogierman, 1985, 1986).

Zawarte w tabelach 7 do 10 dane sugerują, że opracowana metoda oznaczania zawartości substancji aktywnej z form użytkowych pestycydów charakteryzuje się zadowalającą precyzją, o czym świadczą warto-



Ryc. 3. Typowy chromatogram ekstraktu karbofuranu z formy użytkowej; (1) propiofenon (wzorzec wewnętrzny), (2) metoksyłowa pochodny karbofuranu

Fig. 3. Typical chromatogram of extract of carbofuran formulations; (1) propiophenone (internal standard), (2) carbofuran methoxy derivative

Tabela 9

Oznaczanie substancji aktywnej w handlowych preparatach fenyloczynnikowych
Determination of phenylureas in commercial formulations

Forma użytkowa	Substancja aktywna \bar{x} % dla $n = 5$	Współczynnik zmienności (%) dla $n = 5$
Afalon	51,1	0,96
Arelon	50,4	1,06
Arelon 80 WP	80,1	0,83
Aresin	50,4	1,06
Dicuran	79,7	0,80
Dosanex	50,1	1,07
Patoran	50,1	0,96

Tabela 10

Oznaczanie substancji aktywnej w handlowych preparatach uracylowych
Determination of uracil in commercial formulations

Forma użytkowa	Substancja aktywna \bar{x} % dla $n = 5$	Współczynnik zmienności (%) dla $n = 5$
Hyvar X	79,8	0,95
Sinbar	80,3	1,06

ści współczynnika zmienności (względne odchylenie standardowe) V_x , które wyrażone w procentach zawierają się w przedziale od 0,20 do 1,50. Analiza preparatu Furadan (tab. 8) ujawnia pewną prawidłowość statystyczną, że w miarę wzrostu zawartości substancji aktywnej w preparacie, bezwzględne wartości odchyleń standardowych rosną, natomiast względne wartości współczynników zmienności maleją.

Opracowana metoda oznaczania zawartości substancji aktywnej z preparatów pestycydowych jest proporcją alternatywną w stosunku do metod analizy, obowiązujących w normach przedmiotowych oraz w stosunku do wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). W prowadzonej przez Instytut Ochrony Roślin działalności analityczno-kontrolnej, dotyczącej jakości, obiegu i stosowania chemicznych środków ochrony roślin w praktyce rolniczej była wielokrotnie wypróbowywana.

V. SPEKTROSKOPOWA CHARAKTERYSTYKA POCHODNYCH METYLOWYCH

Stosowane w niniejszej pracy jako wzorce analityczne pochodne N-metylowe lub metoksylove były uprzednio identyfikowane spektroskopią absorpcyjną w ultrafiolecie (UV) i podczerwieni (IR) oraz spektrometrią masową (MS). Maksimum absorpcji w zakresie UV określano dla roztworów metanolowych o stężeniu 10 lub 20 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Widma IR natomiast były wykonane w roztworze czterochlorku lub dwusiarczku węgla oraz techniką KBr. Szczegółową interpretację widm UV i IR zawierają cytowane uprzednio prace własne (Ogierman, 1981—1986). Najistotniejsze dane spektroskopowe analizowanych substancji przedstawiono w tabeli 11. W zakresie IR spektroskopową charakterystykę ograniczono do podania maksimum lub obszaru pasm absorpcji, wywołanych drganiem walencyjnymi podstawowych grup funkcyjnych. Stosowana w tabeli 11 kolejność charakteryzowanych substancji odpowiada tej, jaką zastosowano w tabelach 2 do 6. W tabelach tych podano ponadto pełne nazwy chemiczne pochodnych metyloowych, opracowane zgodnie z zaleceniami, zawartymi w projekcie normy PN-86/C-04640.

Analizy identyfikacyjne techniką spektrometrii masowej wykonano metodą bezpośredniego wprowadzenia próbek do komory jonizacyjnej. Energia wiązki elektronów wynosiła 70 eV. Dla wszystkich identyfikowanych substancji uzyskano pasma molekularne, których stosunek m/z odpowiadał wartościom ich mas cząsteczkowych. W przypadku metyloowych pochodnych tiabendazolu i fuberidazolu oraz niektórych metoksyloowych analogów N-metylofenylokarbaminianów pasma molekularne były równocześnie pasmami podstawowymi. W pozostałych przypadkach

Tabela 11

Spektroskopowa charakterystyka metylowych pochodnych pestycydów
Spectroscopic characteristics of the methylated pesticide derivatives

Pochodna metylowa	Maksimum absorpcji						
	UV	(nm)		IR (cm ⁻¹)	CO	OCH ₃	NCH ₃
dioksakarb	218	274	282			1255	
bendiokarb	222	274	278			1260	
karbofuran	226	278	286			1280	
propoksur	226	278	284			1280	
metylokarb	222	274	282			1250	
ksylenokarb	224	278	286			1275	
metiokarb	236	264	286			1275	
metoksuron	252				1650		
izoproturon	250				1650		
chlorotoluron	256				1645		
monolinuron	246				1665		
metobromuron	248				1655		
linuron	252				1660		
fenmedifam	232	274			1645	1245	
desmedifam	228	270			1650	1270	
bromacyl	284				1655		3000 ÷ 2840
terbacyl	290				1670		3000 ÷ 2840
karbendazym	250	256	284		1715		2960
tiabendazol	244	272	298				2940
fuberidazol	250	306	322				2920

intensywność pasm molekularnych odpowiadała wartości od 20 do 80⁰/₀ pasma podstawowego.

Fragmentacja metoksyłowych analogów N-metylofenylokarbaminianów była charakterystyczna dla eterów alkiloaromatycznych i przebiegała poprzez utworzenie jonu fenolanowego. Metyłowe pochodne fenylomocznikowe natomiast ulegają fragmentacji poprzez utworzenie jonu fenylometyloizocyjanowego. W pozostałych przypadkach z uwagi na to, że analizowane pochodne zawierają w strukturze chemicznej heterocykliczne układy pierścieniowe, fragmentacja tych cząsteczek jest bardziej złożona.

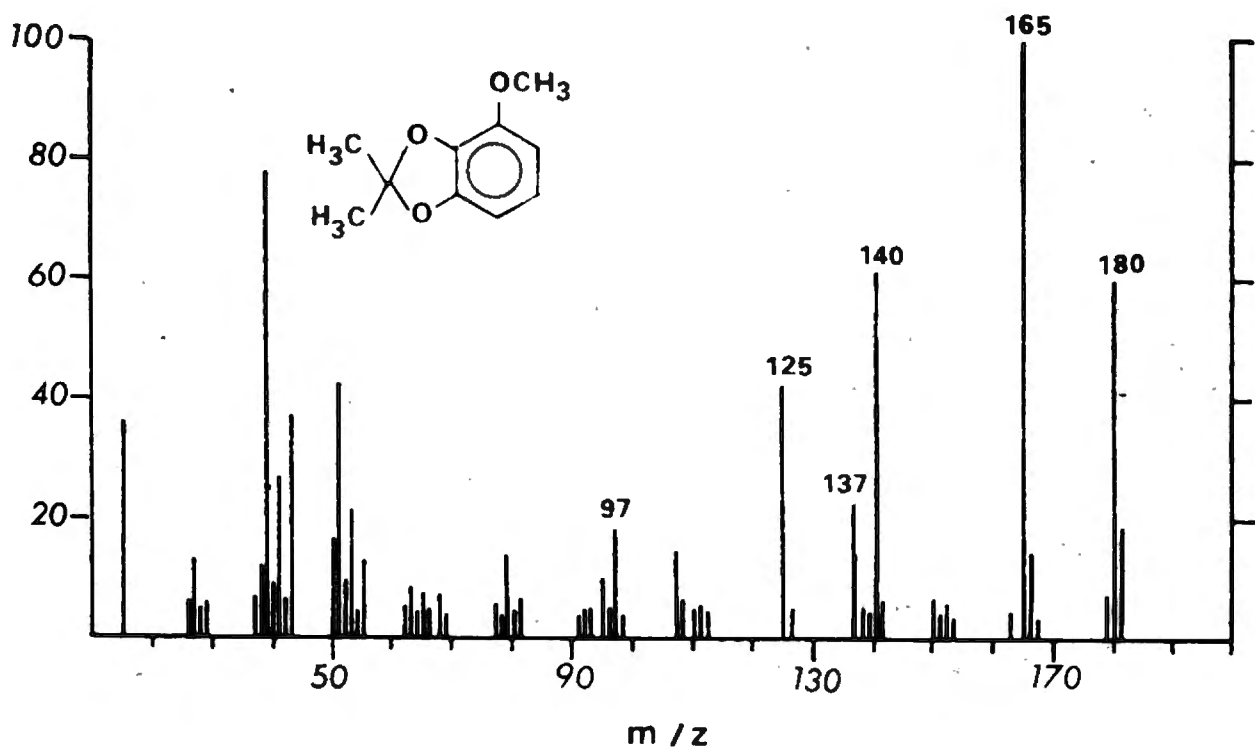
Ponieważ większość otrzymanych pochodnych metylowych to substancje nowe, o nie opisanych w literaturze parametrach fizykochemicznych, uważa się za uzasadnione w zakończeniu niniejszej pracy załączyć katalog widm masowych, zawierających ponadto skrócony opis fragmentacji.

VI. WNIOSKI

1. Dla wybranych pestycydów opracowano metodę chromatograficznej analizy zawartości substancji aktywnej w zawiesinowych formach użytkowych.
2. Atrakcyjność metody polega na oznaczaniu substancji aktywnej w postaci pochodnej metylowej, otrzymywanej katalitycznie w warunkach analizy w odparowalniku i kolumnie chromatografu gazowego.
3. Dla nieznacznego nadmiaru molowego katalitycznego czynnika metylującego w stosunku do oznaczanego składnika aktywnego stwierdza się prawie ilościową wydajność i powtarzalność reakcji.
4. Opracowano przepis analityczny, pozwalający na adaptację metody dla dowolnych form użytkowych pestycydów, zawierających do 80% wagowych biologicznie aktywnego składnika, którego metylacja stabilizuje termicznie cząsteczkę.
5. Dla substancji aktywnych, ulegających w warunkach analizy częściowej lub całkowitej termicznej degradacji, ich analiza chromatograficzna poprzez stabilne pochodne metylowe jest alternatywną propozycją w stosunku do dotychczas zalecanych metod.
6. Proponowana metoda ogranicza się do monoskładnikowych form użytkowych i nie rozwiązuje problemu analizy form wieloskładnikowych pestycydów.

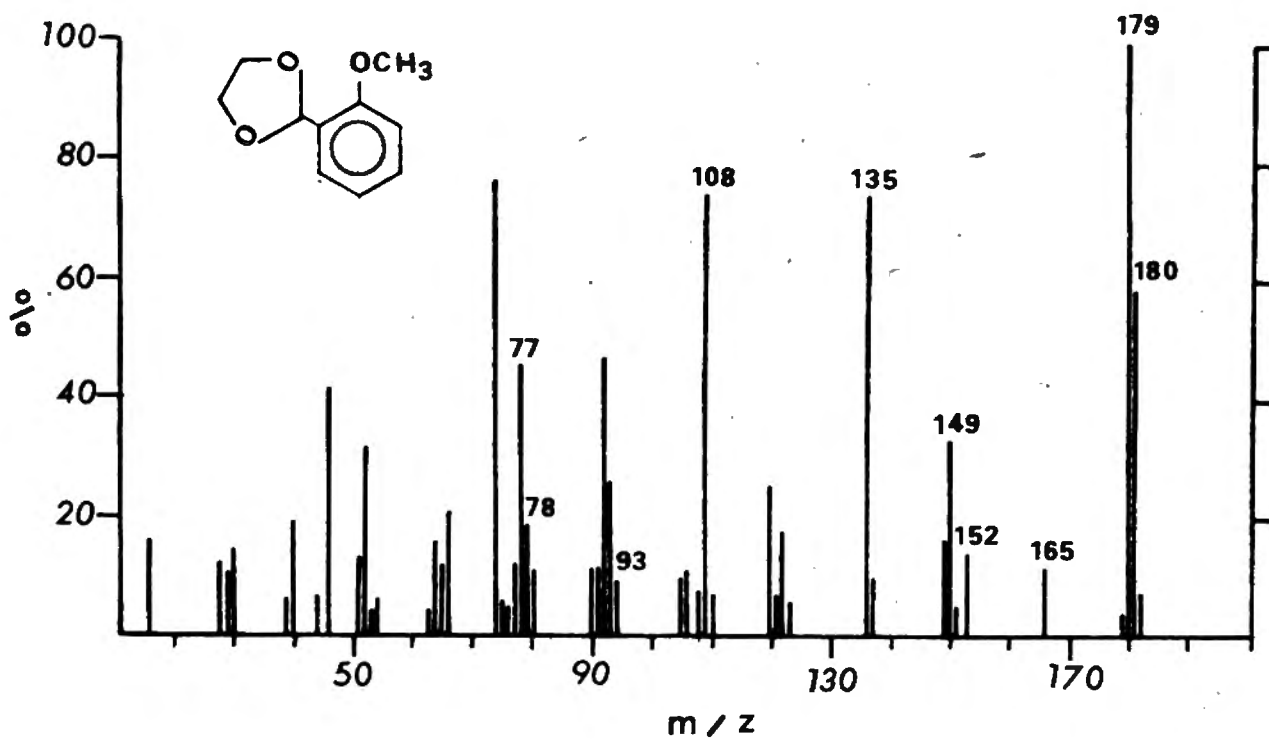
VII. KATALOG WIDM MASOWYCH

Katalog widm masowych obejmuje metoksyłowe pochodne substancji aktywnych z przebadanych insektycydów N-metylokarbaminowych (ryc. 4-10), uszeregowanych alfabetycznie: bendiokarbu, dioksakarbu, karbofuranu, ksylenokarbu, metiokarbu, metylokarbu i propoksuru. Dla tej grupy substancji ogólny kierunek fragmentacji jest charakterystyczny dla eterów aromatycznych i następuje w miejscu wiązania β względem pierścienia ($-\text{CH}_3$), z utworzeniem jonu fenolanowego m/z ($M - 15$), a w dalszej kolejności jonu ($-\text{CO}$) o ciężarze cząsteczkowym m/z ($M - 43$)⁺. W przypadku pochodnej propoksuru drugi łańcuch eterowy zawiera więcej niż dwa atomy węgla, co sprawia, że rozpadowi β względem pierścienia towarzyszy przegrupowanie atomów wodoru w łańcuchu alkilowym. Widma masowe pochodnych ksylenokarbu (ryc. 7) oraz metylokarbu (ryc. 9), będących prostymi połączeniami anizolowymi zostały już wcześniej w literaturze opisane (Index of Mass Spectral Data, ASTM, 1963).



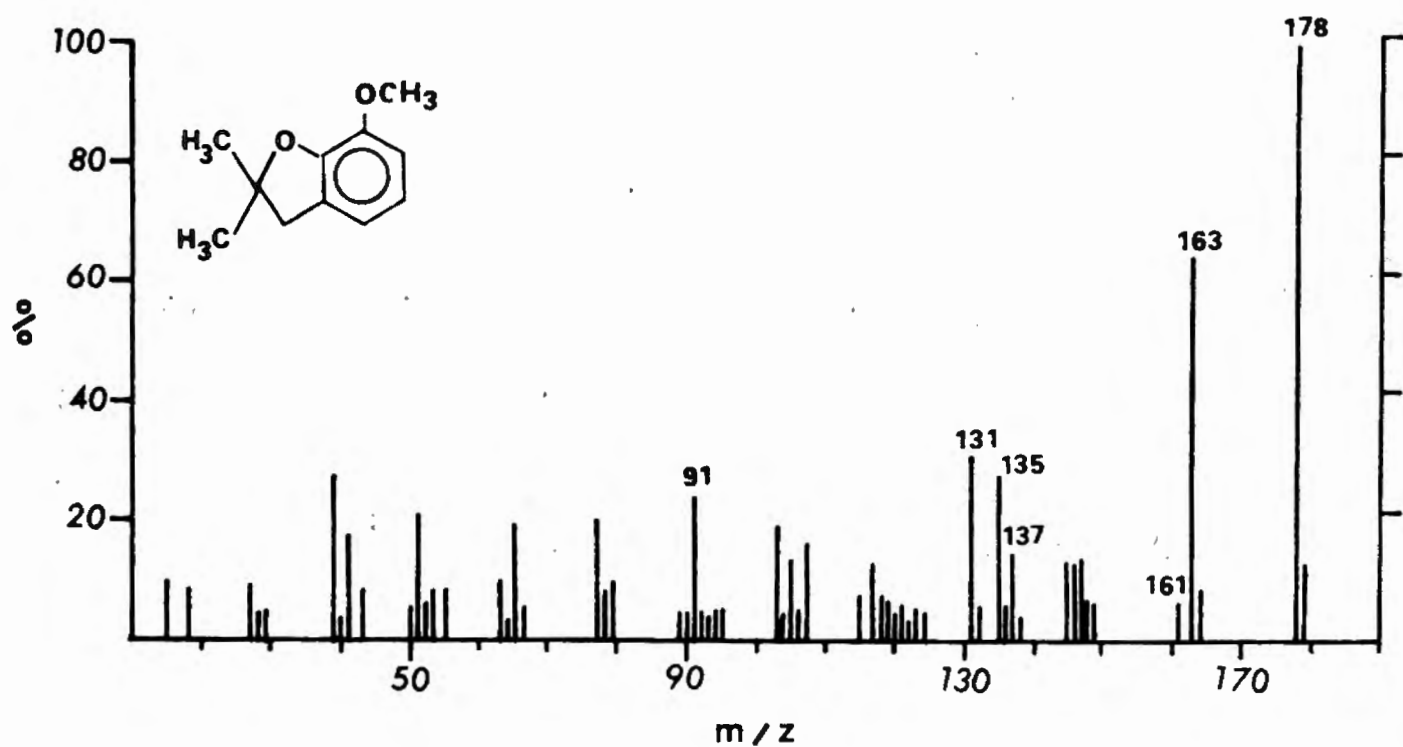
Ryc. 4. Widmo masowe metoksylovej pochodnej bendiokarbu

Fig. 4. The mass spectrum of methoxy bendiocarb derivative



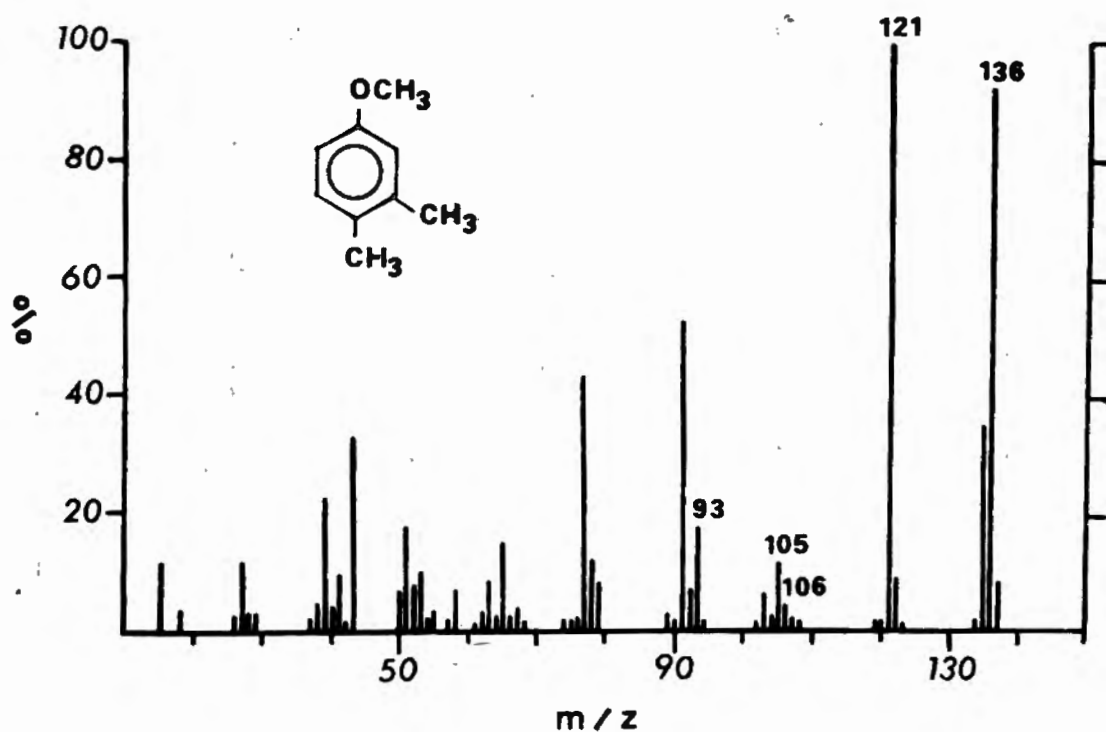
Ryc. 5. Widmo masowe metoksylovej pochodnej dioksakarbu

Fig. 5. The mass spectrum of methoxy dioxacarb derivative



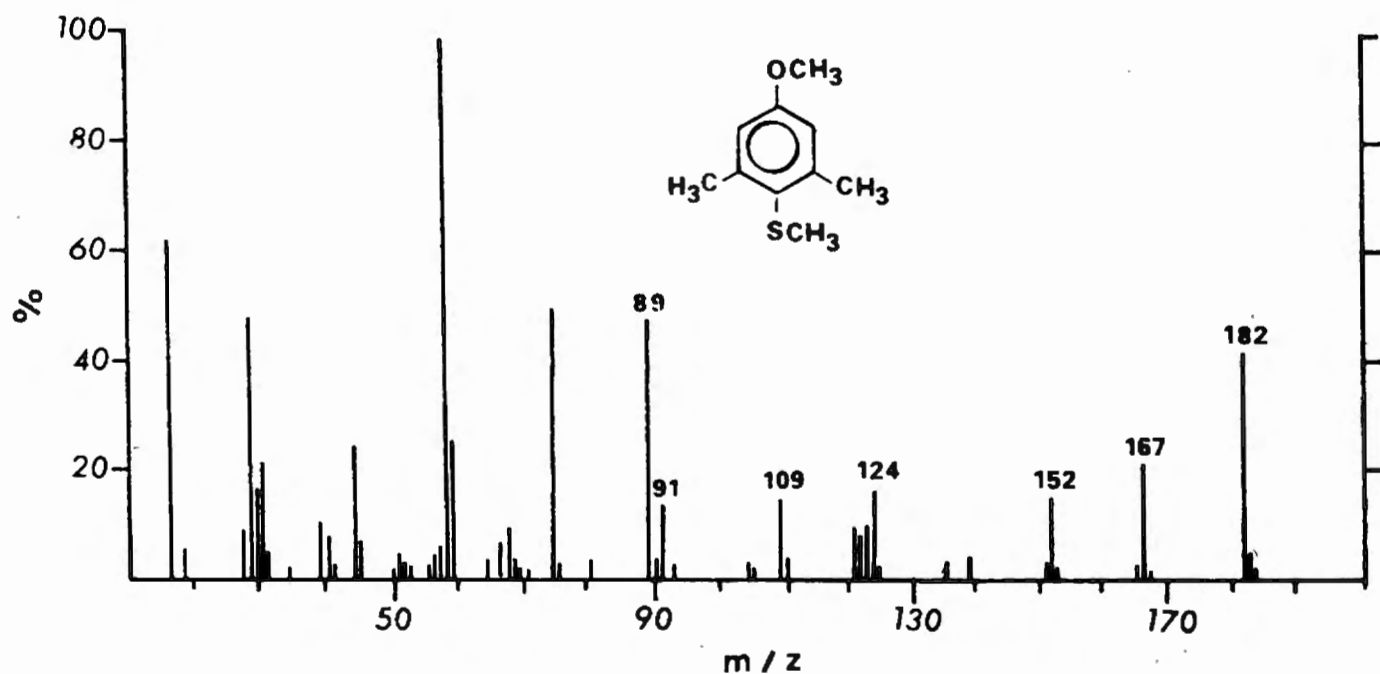
Ryc. 6. Widmo masowe metoksyłowej pochodnej karbofuranu

Fig. 6. The mass spectrum of methoxy carbofuran derivative



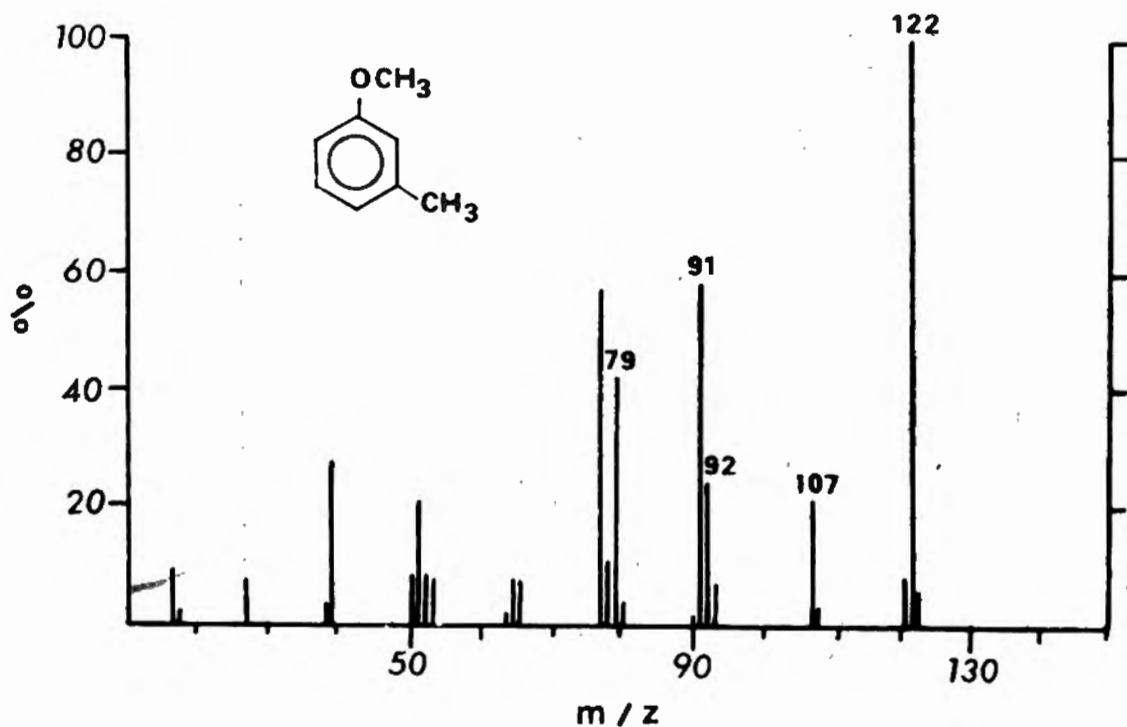
Ryc. 7. Widmo masowe metoksyłowej pochodnej ksylenokarbu

Fig. 7. The mass spectrum of methoxy xylylocarb derivative



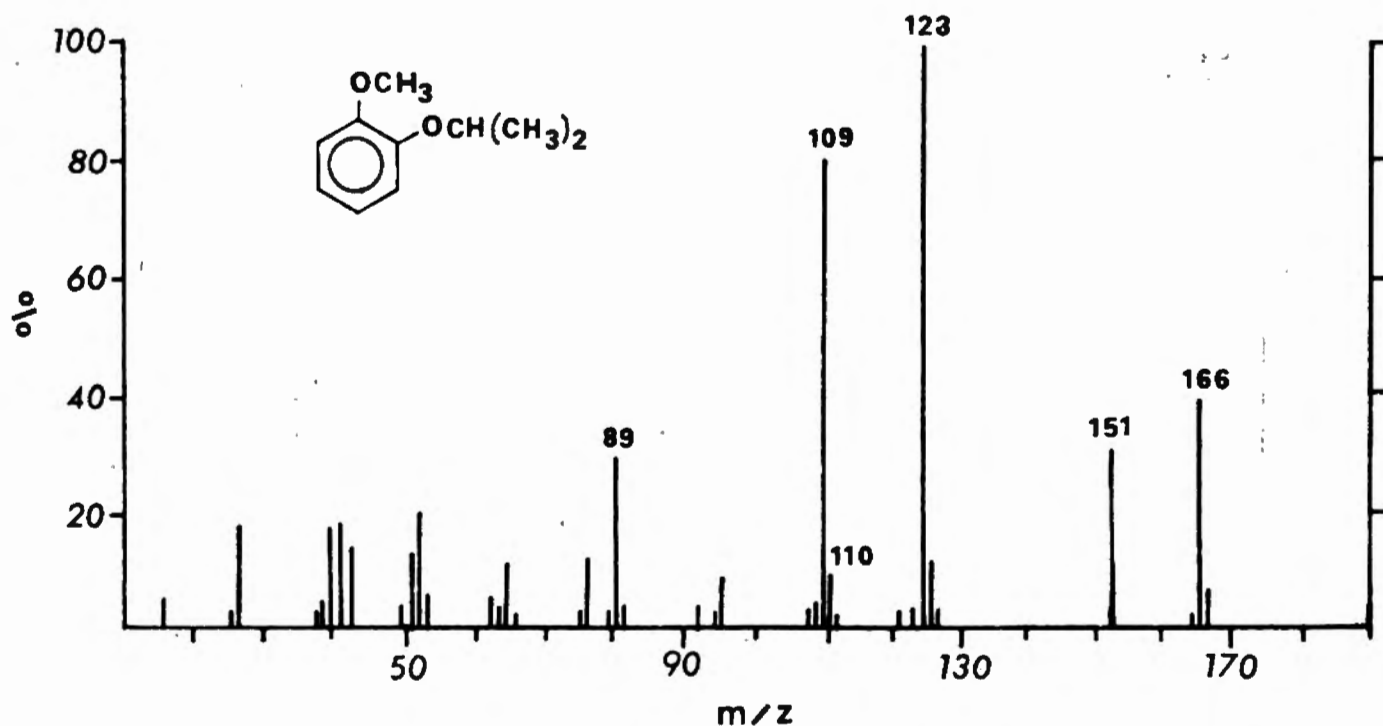
Ryc. 8. Widmo masowe metoksyłowej pochodnej metiokarbu

Fig. 8. The mass spectrum of methoxy methiocarb derivative



Ryc. 9. Widmo masowe metoksyłowej pochodnej metylokarbu

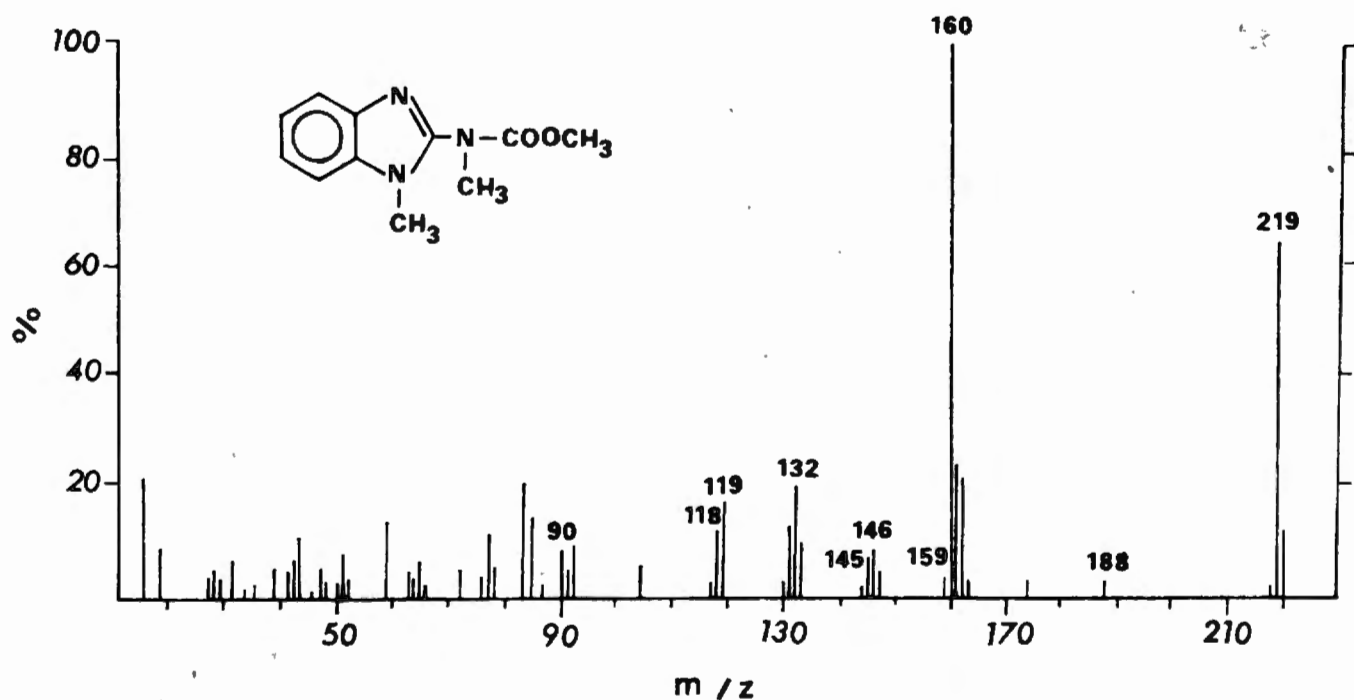
Fig. 9. The mass spectrum of methoxy methylcarb derivative



Ryc. 10. Widmo masowe metoksyłowej pochodnej propoksuru

Fig. 10. The mass spectrum of methoxy propoxur derivative

Struktury chemiczne metylowych pochodnych fungicydów benzimidazolowych zawierają układy heterocykliczne o złożonym kierunku fragmentacji, których podstawowy kierunek przedstawiają poniższe równania. Fragmentacja metylowej pochodnej karbendazymu (ryc. 11): m/z 219 (M^+), 188 ($-\text{CH}_3\text{O}$), 160 ($-\text{CO}$), 132 (M^+ , $-\text{H}$, $-\text{HCN}$), 90 ($-\text{CH}_3$, $-\text{HCN}$).



Ryc. 11. Widmo masowe dimetyłowej pochodnej karbendazymu

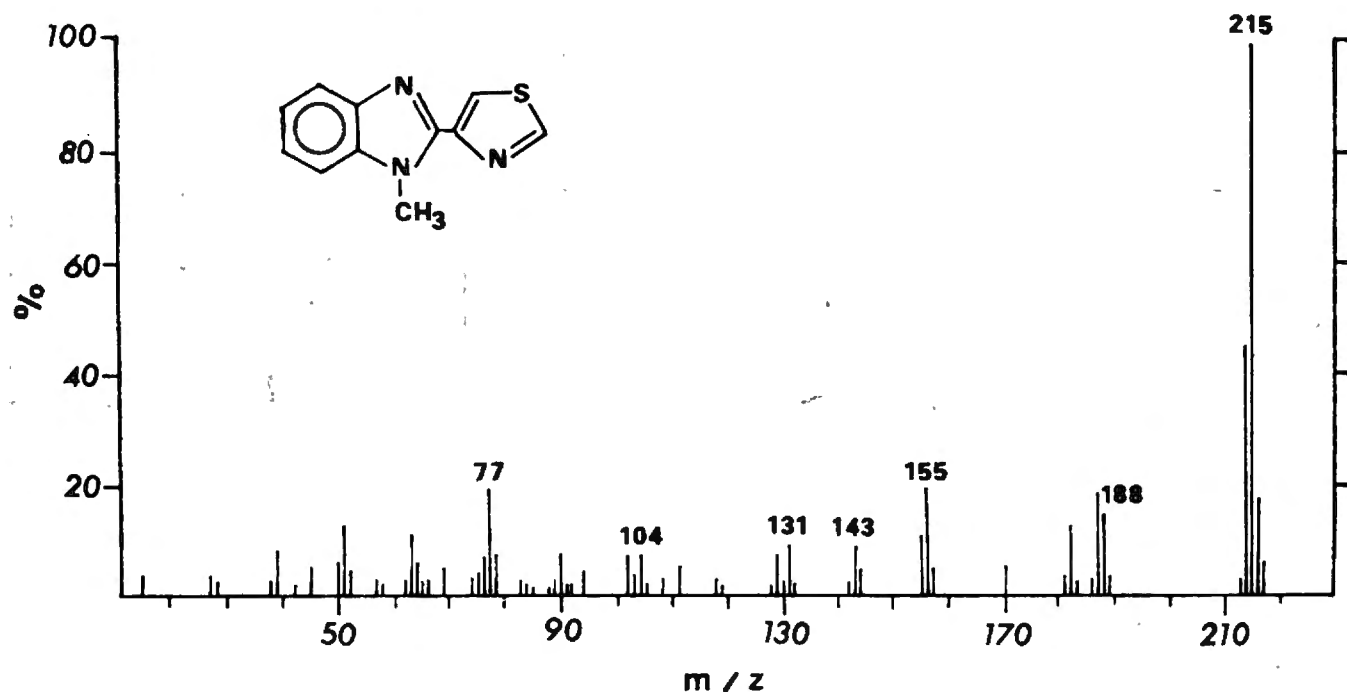
Fig. 11. The mass spectrum of dimethyl carbendazim derivative

Fragmentacja metylowej pochodnej tiabendazolu (ryc. 12):

m/z 215 (M^+), 188 ($-HCN$), 155 (M^+ , $-SH$), 104 ($-C_4H_3$).

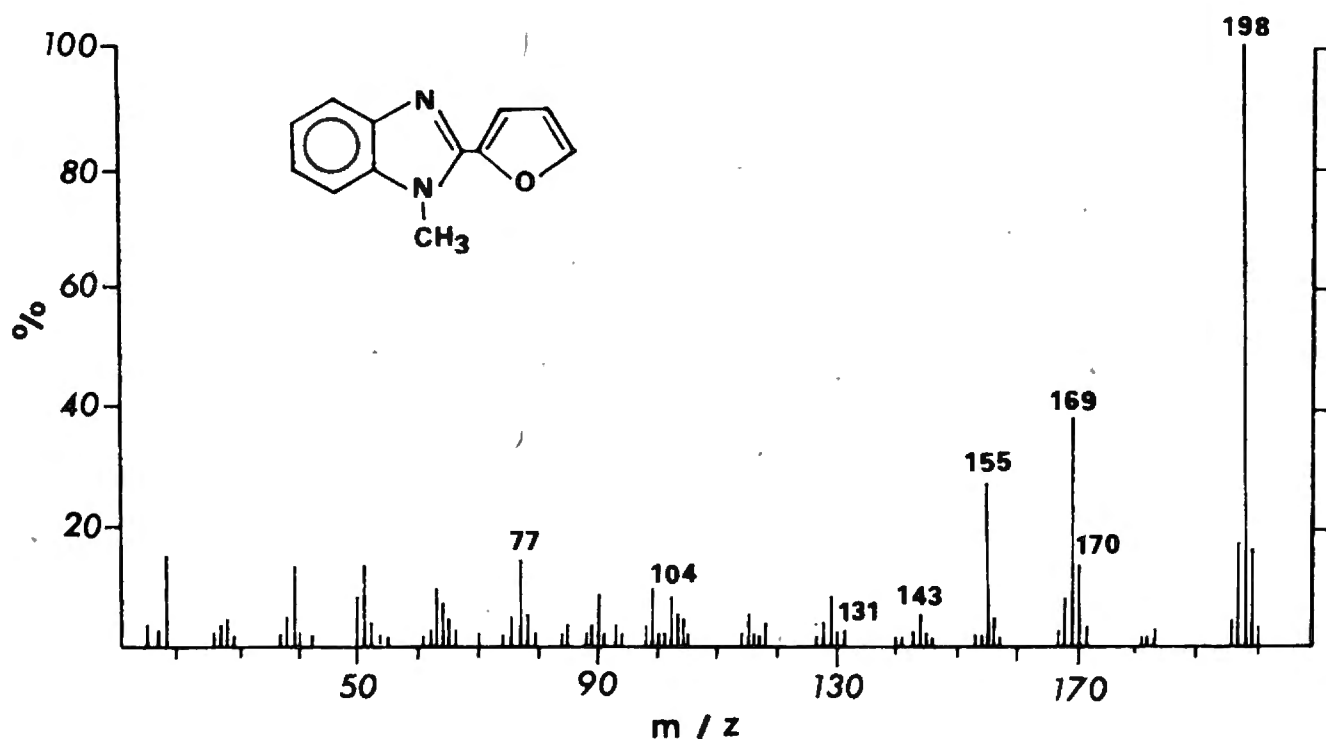
Fragmentacja metylowej pochodnej fuberidazolu (ryc. 13):

m/z 198 (M^+), 170 ($-CO$), 155 ($-CH_3$), 104 ($-C_4H_3$), 77 ($-HCN$).



Ryc. 12. Widmo masowe metylowej pochodnej tiabendazolu

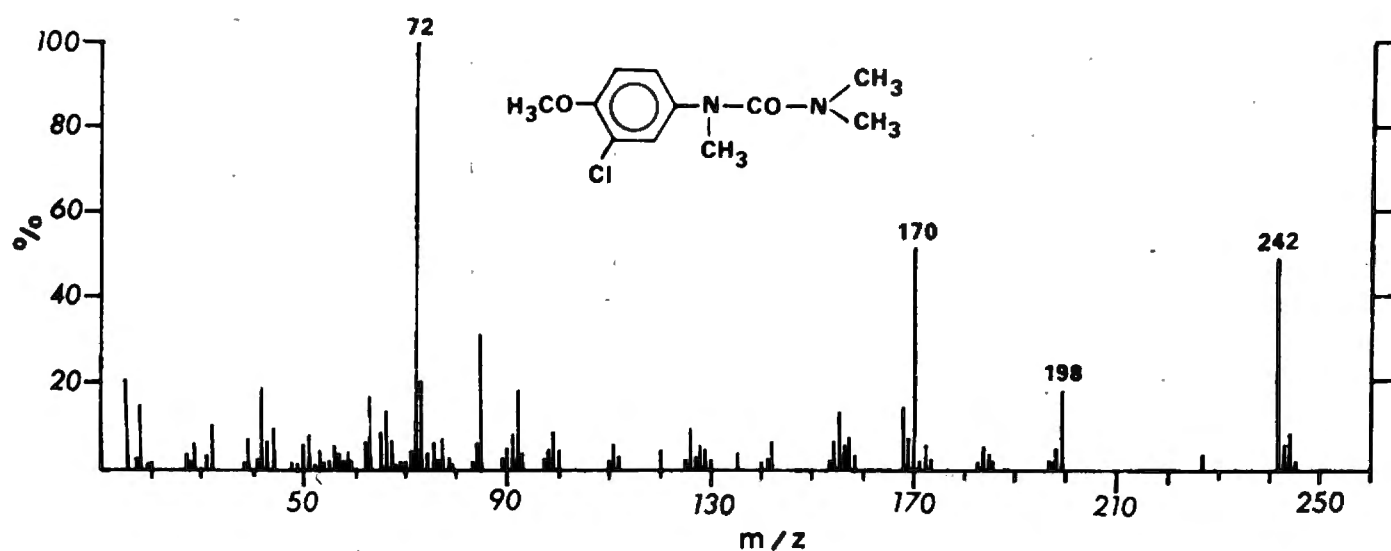
Fig. 12. The mass spectrum of methyl thiabendazole derivative



Ryc. 13. Widmo masowe metylowej pochodnej fuberidazolu

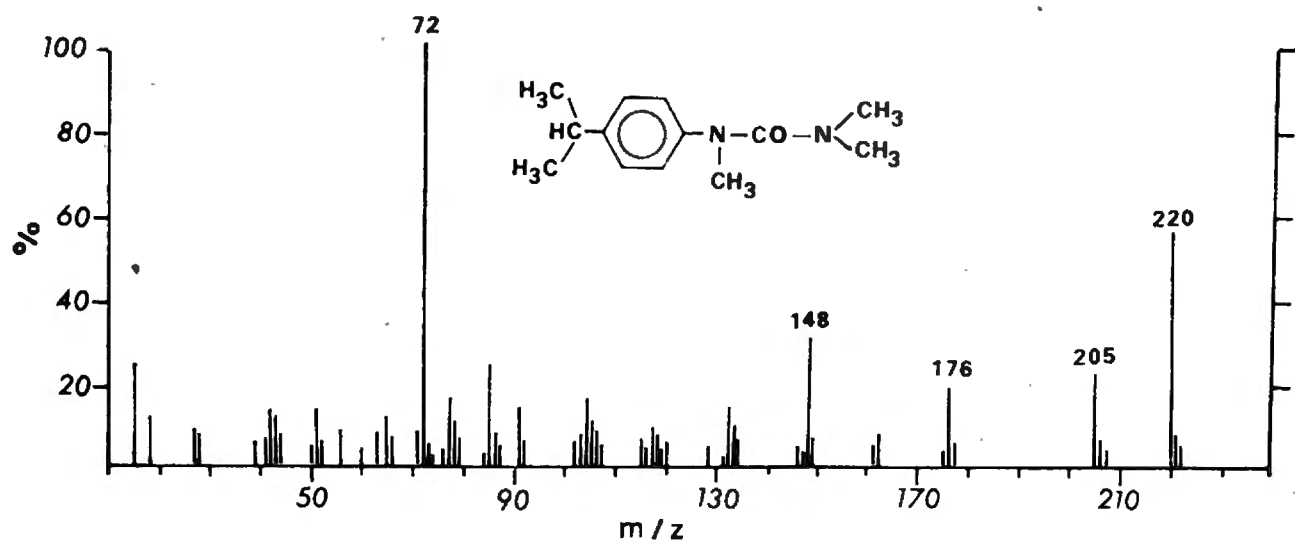
Fig. 13. The mass spectrum of methyl fuberidazole derivative

Fragmentacja metylowych pochodnych herbicydów fenyloleucynowych nie jest złożona i przebiega z utworzeniem jonu dimetyloizocyjanianowego oraz fenyloizocyjanianowego. O prostocie kierunku fragmentacji tych substancji świadczą załączone widma (ryc. 14—19).



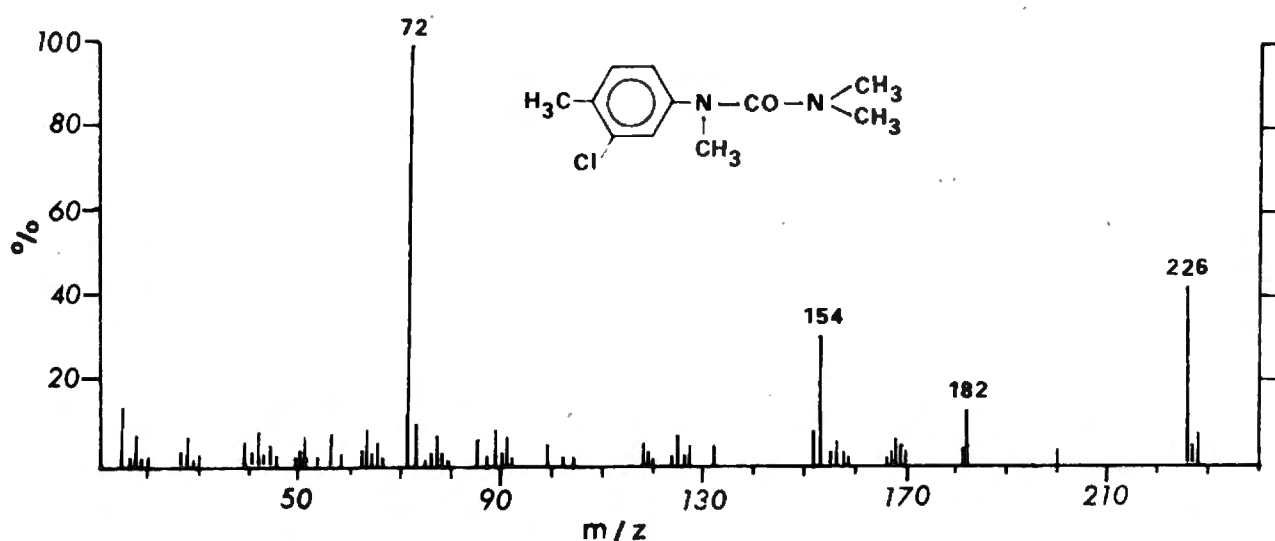
Ryc. 14. Widmo masowe metylowej pochodnej metoksuronu

Fig. 14. The mass spectrum of methyl metoxuron derivative



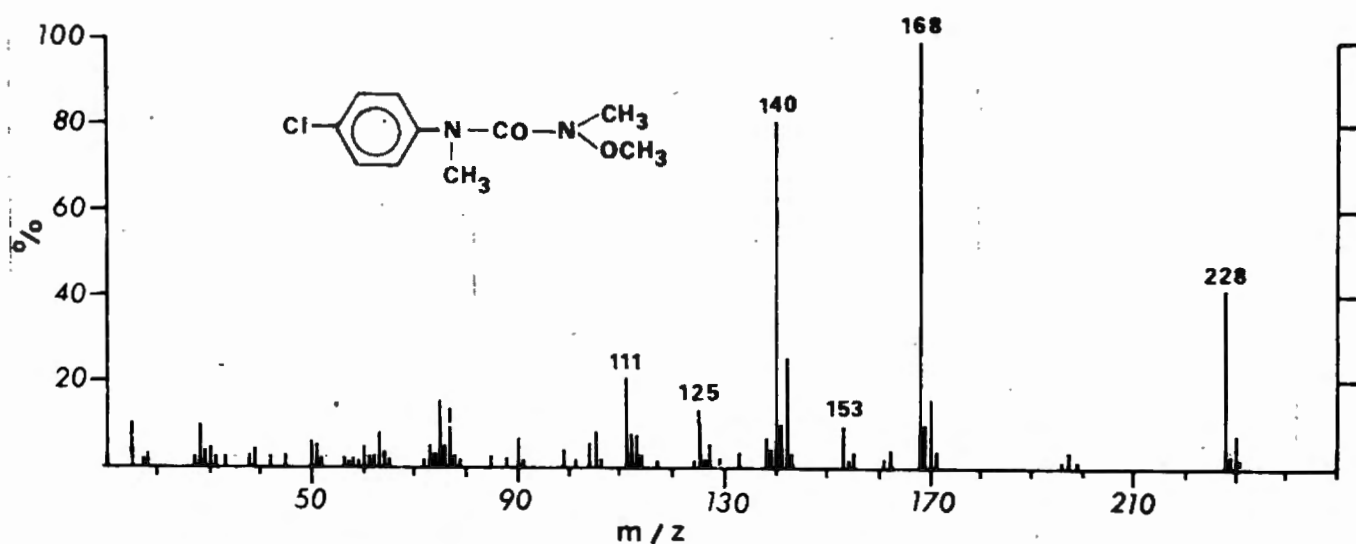
Ryc. 15. Widmo masowe metylowej pochodnej izoproturonu

Fig. 15. The mass spectrum of methyl isoproturon derivative



Ryc. 16. Widmo masowe metylowej pochodnej chlorotoluronu

Fig. 16. The mass spectrum of methyl chlortoluron derivative



Ryc. 17. Widmo masowe metylowej pochodnej monolinuronu

Fig. 17. The mass spectrum of methyl monolinuron derivative

Kolejne widma (ryc. 20 i 21) ilustrują fragmentację cząsteczek, będących pochodnymi fenmedifamu i desmedifamu. Kierunek fragmentacji tych pochodnych metylowych jest charakterystyczny zarówno dla eterów aromatycznych jak i N-arylokarbaminianów.

Fragmentacja metylowej pochodnej fenmedifamu (ryc. 20):

m/z 195 (M^+), 149 (M^+ , $-\text{CH}_3\text{OCH}_3$), 134 ($-\text{CH}_3$), 106 ($-\text{CO}$);

m/z 195 (M^+), 136 ($-\text{CH}_3\text{COO}$), 95 ($-\text{CH}_3\text{CN}$), 65 ($-\text{CH}_2\text{O}$).

Fragmentacja metylowej pochodnej desmedifamu (ryc. 21):

m/z 209 (M^+), 149 (M^+ , $-\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$), 134 ($-\text{CH}_3$), 106 ($-\text{CO}$);

m/z 209 (M^+), 136 ($-\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$), 95 ($-\text{CH}_3\text{CN}$), 65 ($-\text{CH}_2\text{O}$).

Złożonym kierunkiem fragmentacji charakteryzują się również metylowe pochodne herbicydów uracylowych o zwyczajowych nazwach terbacyl i bromacyl. Ilustrują to załączone widma oraz poniższy zapis.

Fragmentacja metylowej pochodnej terbacylu (ryc. 22):

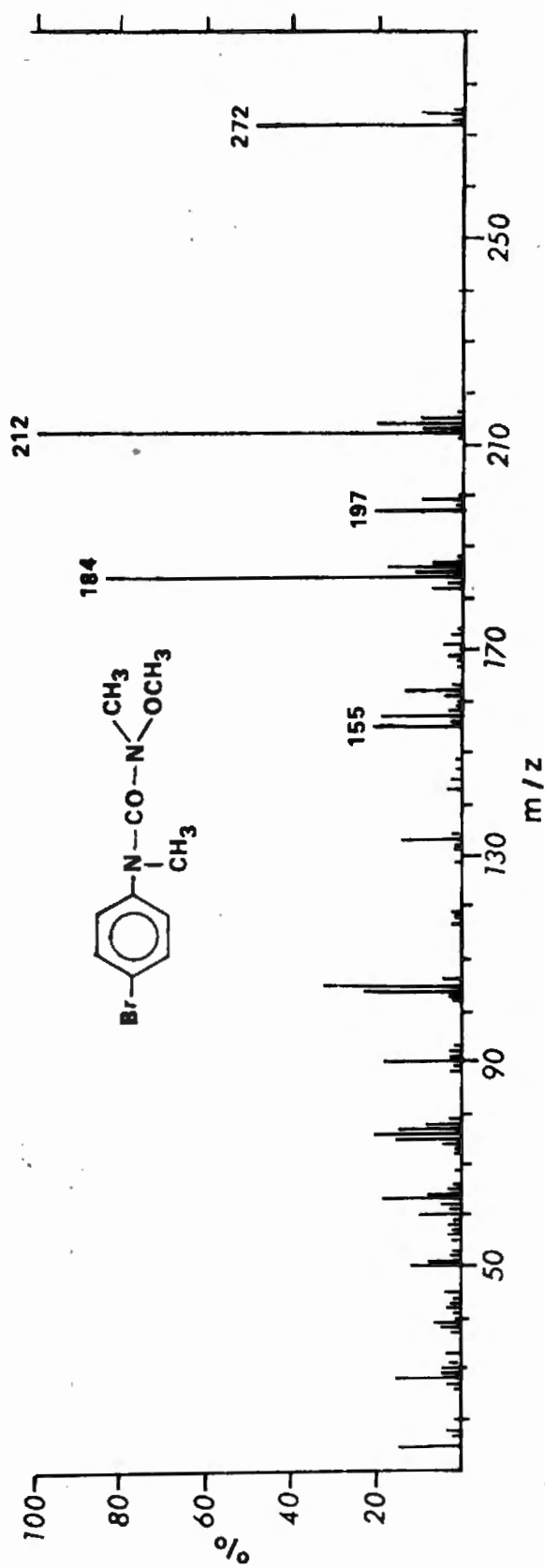
m/z 230 (M^+), 176 (M^+ , $-\text{C}_4\text{H}_6$), 175 ($-\text{H}$), 174 (M^+ , $-\text{H}$), 132 (M^+ , $-\text{NCO}$), 56 ($-\text{COCCl}$), 41 (M^+ , $-\text{CH}_3$).

Fragmentacja metylowej pochodnej bromacylu (ryc. 23):

m/z 275 (M^+), 221 (M^+ , $-\text{C}_4\text{H}_6$), 220 ($-\text{H}$), 219 (M^+ , $-\text{H}$), 218 ($-\text{H}$), 176 (M^+ , $-\text{NCO}$), 56 ($-\text{COBr}$), 41 ($^+$, $-\text{CH}_3$).

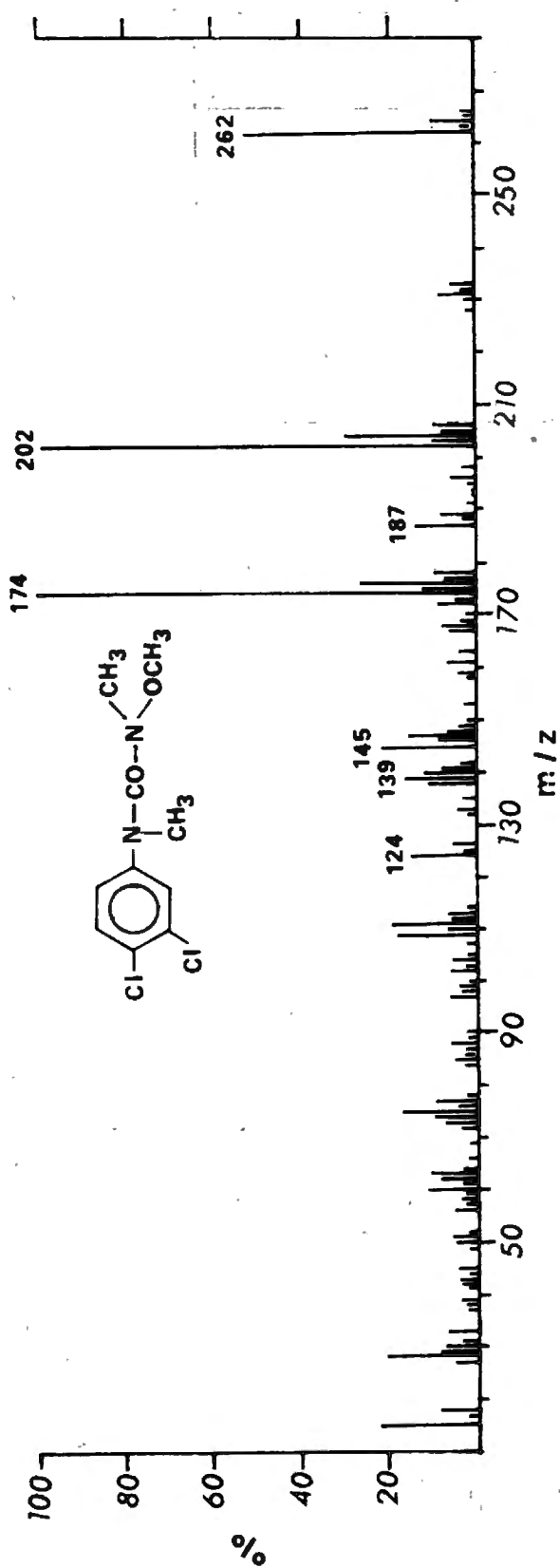
LITERATURA

1. Arjmand M., Mumma R. O. — 1976 — GLC of trimethylsilyl derivatives of amino acid conjugates. *J. Agric. Food Chem.*, 24, s. 574—580.
2. Bailey D. G., Wilson T. W., Johnson G. E. — 1975 — A gas chromatographic method for measuring 6-mercaptopurine in serum. *J. Chromatogr.*, 111, s. 305—311.



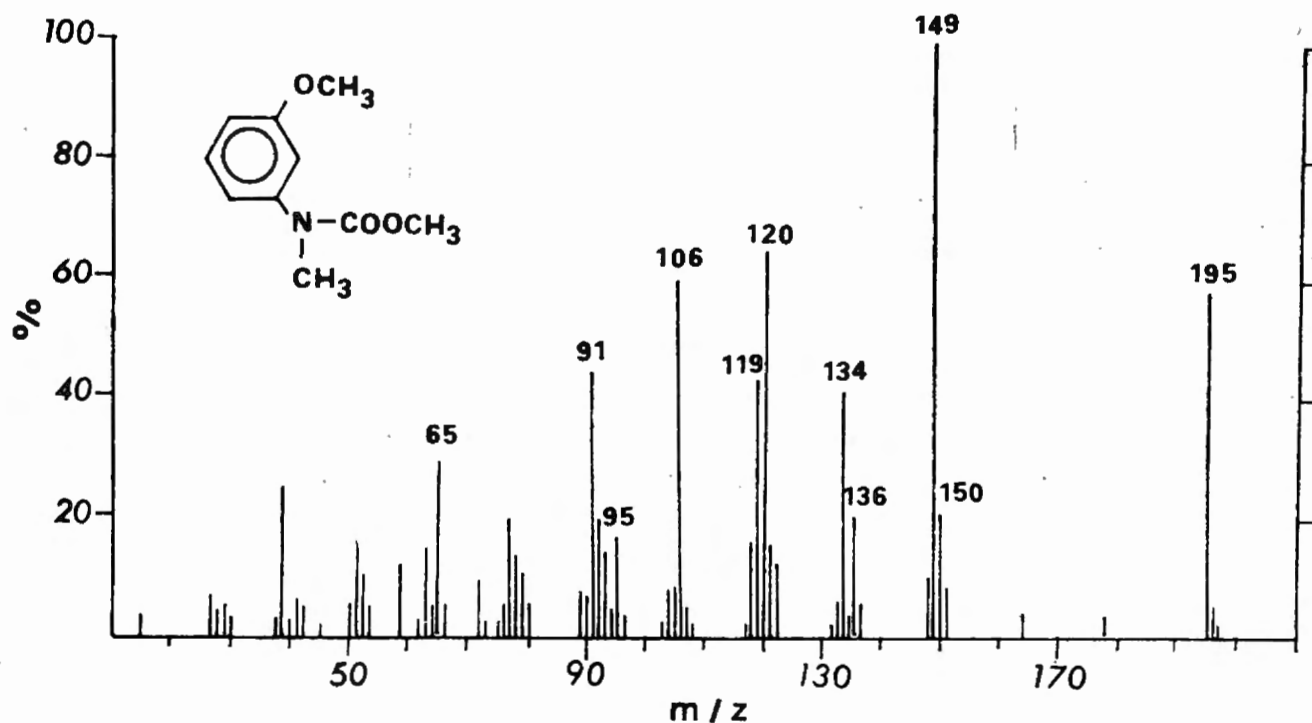
Ryc. 18. Widmo masowe metylowej pochodnej metabromuronu

Fig. 18. The mass spectrum of methyl metabromuron derivative



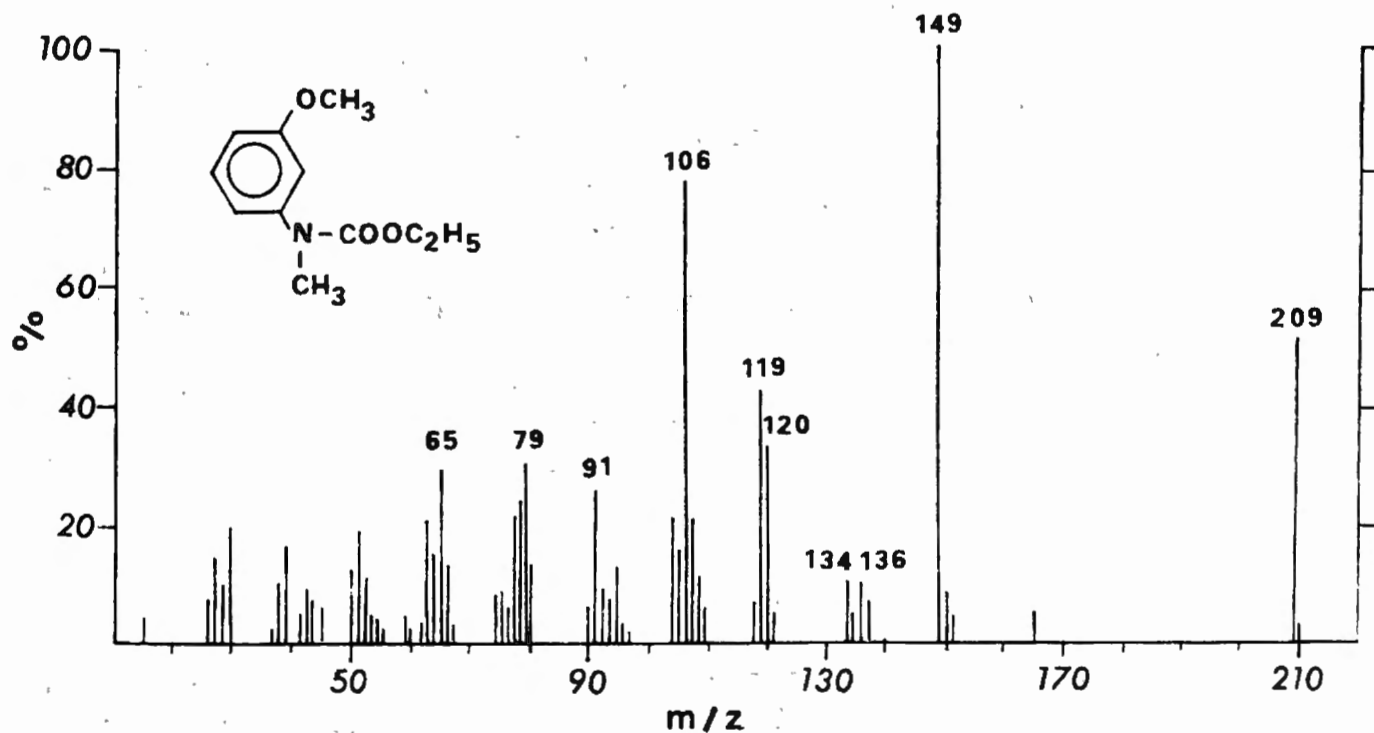
Ryc. 19. Widmo masowe metylowej pochodnej linuronu

Fig. 19. The mass spectrum of methyl linuron derivative



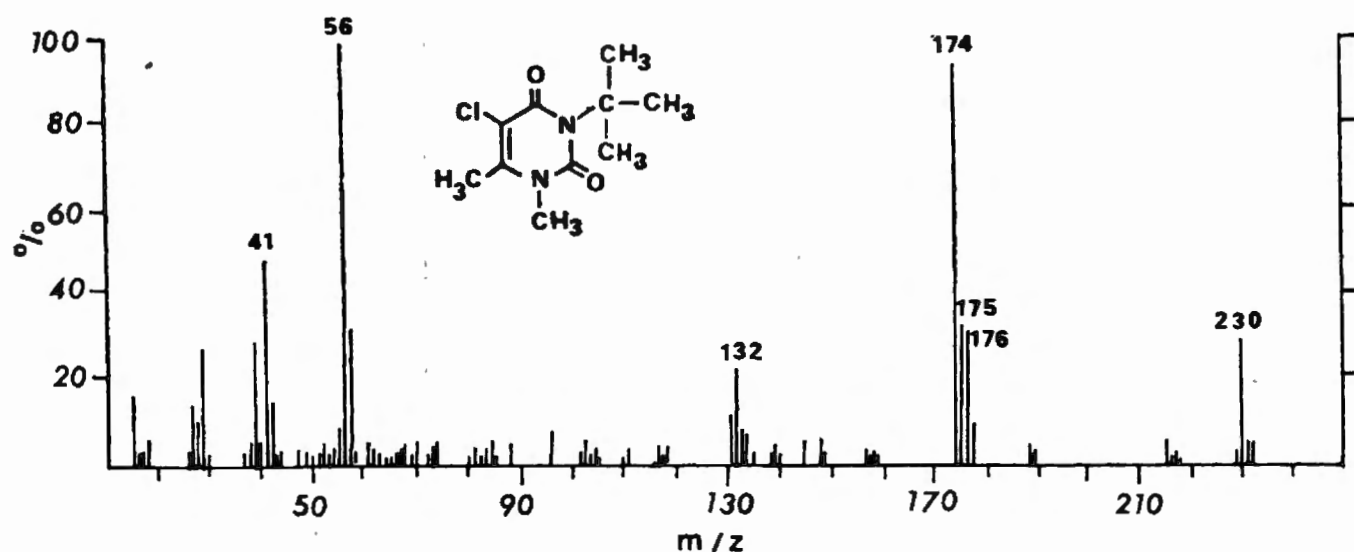
Ryc. 20. Widmo masowe metylowej pochodnej fenmedifamu

Fig. 20. The mass spectrum of methyl fenmedifam derivative



Ryc. 21. Widmo masowe metylowej pochodnej desmedifamu

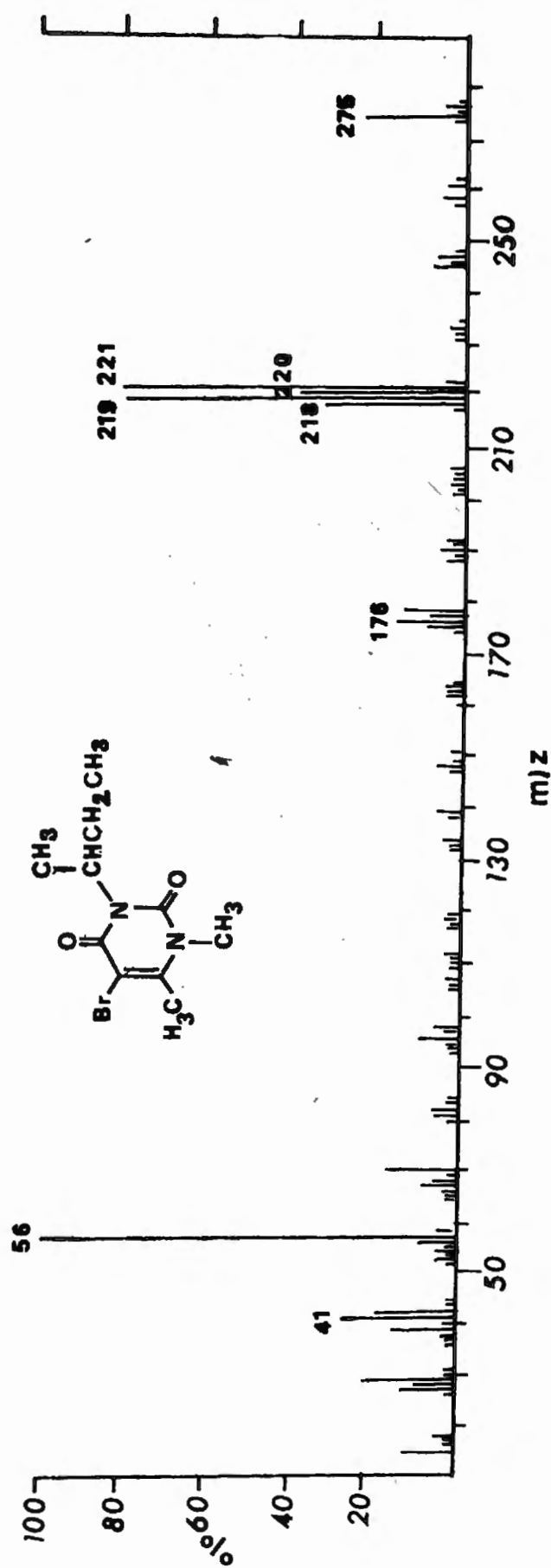
Fig. 21. The mass spectrum of methyl desmedifam derivative



Ryc. 22. Widmo masowe metylowej pochodnej terbacylu

Fig. 22. The mass spectrum of methyl terbacil derivative

- Bromilow R. H. — 1976 — Determination of residues of oxamyl in crops and soils by GLC. *Analyst*, 101, s. 982—985.
- Bromilow R. H., Lord K. A. — 1976 — Analysis of sulphur-containing carbamates by formation of derivatives in the GLC using TMAH. *J. Chromatogr.*, 125, s. 495—502.
- Buchert A., Lokke H. — 1975 — GC-MS identification of phenylurea herbicides after methylation. *J. Chromatogr.*, 115, s. 682—686.
- Cochrane W. P. — 1979 — Application of chemical derivatisation techniques for pesticide analysis. *J. Chromatogr. Sci.*, 17, s. 124—137.
- Dusci L. J., Hackett L. P., Mac Donald I. A. — 1976 — GLC determination of theophylline in human plasma. *J. Chromatogr.*, 104, s. 147—150.
- Erney D. R. — 1978 — GLC determination of pentachlorophenol in milk. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 61, s. 214—216.
- Fletcher M. J., Strasser B. — 1974 — 26th National Meeting of the American Association of Chemical Chemists, Las Vegas, NV, August 18—23.
- Greenhalgh R., Kovacicova J. — 1975 — A chemical confirmatory test for organophosphorus and carbamate insecticides and triazine and urea herbicides with reactive NH moieties. *J. Agric. Food Chem.*, 23, s. 325—329.
- Henkel H. G. — 1966 — Ein Beitrag zur Gas-chromatographie von Phenol-oxalkancarbonsäuren und anderer herbizid-wirksamer Säuren. *J. Chromatogr.*, 22, s. 446—449.
- Kossa W. C., Mac Gee J., Ramachandran S., Webber A. J. — 1979 — Pyrolytic methylation — gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, 17, s. 177—187.
- Krijgsman W., Van de Kamp C. G. — 1977 — Determination of chlorophenols by capillary gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 131, s. 412—416.
- Larson R. A., Rockwell A. L. — 1977 — GLC identification of some chlorinated aromatic acids, chlorophenols and their aromatic acid precursors. *J. Chromatogr.*, 139, s. 186—192.
- Lawrence J. F., Sundaram K. M. S. — 1976 — GLC analysis of urea insecticide after chemical derivatisation. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 59, s. 938—941.
- Maurikos P. J., Eliopoulos G. — 1973 — Preparation of methyl esters of long chain fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 50, s. 174—180.



Ryc. 23. Widmo masowe metylowej pochodnej bromacylu
Fig. 23. The mass spectrum of methyl bromacil derivative

17. Metcalfe L. D., Schmitz A. A. — 1961 — The rapid preparation of fatty acid esters for gas chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, 33, s. 363—364.
18. Ogierman L. — 1981 — GLC analysis of carbendazim from flash-heater reaction with TMAH. *J. Chromatogr. Sci.*, 19, s. 518—522.
19. Ogierman L. — 1981a — GLC of selected benzimidazole fungicides by flash-heater methylation with TMAH. *J. Chromatogr.*, 210, s. 83—92.
20. Ogierman L. — 1982 — GLC derivatization and chromatography of N-methyl carbamate methoxy derivatives formed with TMAH. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 65, s. 1452—1456.
21. Ogierman L. — 1983 — On-column degradation and methylation of phenmedipham and desmedipham with trimethylanilinium hydroxide. *Pestic. Sci.*, 14, s. 417—422.
22. Ogierman L. — 1985 — Analysis of phenylurea herbicides by formed of methylated derivatives in the GLC using TMAH. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 320, s. 365—368.
23. Ogierman L. — 1986 — GLC of uracil herbicides by on-column methylation with TMAH. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 69, s. 912—915.
24. Pantaretto C., Martini A., Belvedere G., Bossi A., Donelli M. C. — 1974 — Application of gas chromatography — chemical ionization mass fragmentography in the evaluation of bases and nucleoside analogues used in cancer chemotherapy. *J. Chromatogr.*, 99, s. 519—527.
25. Rogozinski M. — 1964 — A rapid quantitative esterification technique for carboxylic acids. *J. Gas Chromatogr.*, 2, s. 136—137.
26. Roper R., Ma T. S. — 1957 — Diazomethane as a reagent for microsynthesis. *Microchem. J.*, 1, s. 245—260.
27. Stoffel W., Chu F., Ahrens Jr. A. E. H. — 1959 — Analysis of long chain fatty acids by gas-liquid chromatography — micro method for preparation of methyl esters. *Anal. Chem.*, 31, s. 307—308.
28. Tanaka F. S., Wien R. C. — 1973 — GLC of substituted phenylureas by flash-heater methylation with TMAH. *J. Chromatogr.*, 87, s. 85—93.
29. Wien R. C., Tanaka F. S. — 1977 — GLC of N-methyl and N-aryl carbamates by flash-heater reaction with TMAH. *J. Chromatogr.*, 130, s. 55—63.
30. Williams K. H., Halpern B. — 1974 — The decomposition of TMAH during pyrolysis methylation gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 97, s. 267—269.

Леонард Огерман

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛОННОЙ МЕТИЛАЦИИ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ ФОРМ ПЕСТИЦИДОВ

РЕЗЮМЕ

Разработан метод метилации выбранных пестицидов при помощи гидроокиси фенилтриметиламина. Продуктом реакции является производное N-метила или метоксила исследованного вещества. Получе-

ние производных путем колонной метелации применялось в анализах фенил-мочевинных и урациловых гербицидов, карбаматных инсектицидов и бензимидазольных фунгицидов. Вышеуказанную технику метелации использовали для определения содержания активного вещества в применяемых формах пестицидов. Метилловые и метоксиловые производные были индифицированы методами спектроскопии.

Leonard Ogierman

APPLICATION OF ON-COLUMN METHYLATION FOR THE CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF PESTICIDE FORMULATIONS

SUMMARY

A simple method for the methylation of selected pesticides with trimethylphenylammonium hydroxide is described. The reaction product was the N-methyl or methoxy derivative of the examined substance. Derivatization by on-column methylation has recently been developed for the analysis of selected phenylurea and uracil herbicides, carbamate insecticides, and benzimidazole fungicides. The same methylation technique was used for the determination of pesticides in their formulations. The methyl and methoxy derivatives were identified spectroscopically.