



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 785

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 07 78
(21) PV 4619-78

(40) Zveřejněno 31 01 80
(45) Vydáno 01 02 83

(51) Int. Cl.¹ G 01 N ~~31/08~~
A 01 N 47/30
A 01 N 43/66

31/08

(75)
Autor vynálezu

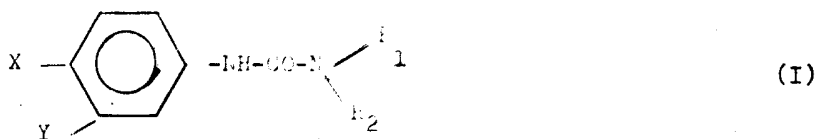
KOŽENÝ MILAN ing., PARDUBICE

(54) Způsob kvalitativního a kvantitativního stanovení směsí látek obsahujících herbicidy

1

Vynález se týká kvalitativního a kvantitativního způsobu stanovení směsí látek obsahujících herbicidy na bázi derivátů substituovaných arylmočovin a substituovaných triazinů.

Dosud používané způsoby stanovení substituovaných arylmočovin obecného vzorce I,



kde X značí atom vodíku, halogen, methyl- nebo methoxyskupinu, Y je atom vodíku, halogen, methoxyskupina, trifluormethylskupina, R₁ a R₂ alkyl- nebo alkoxy skupina C₁ a C₂, používají například alkalické hydrolysy, kdy se vzniklý alifatický amin vydestiluje a stanoví tritračně. V některých případech, kdy je v herbicidním prostředku více účinných složek, například současně deriváty triazinu a arylmočoviny, je nutno nejprve jeden typ uvedených složek oddělit (například extrakcí) a teprve potom provést stanovení druhé složky.

Triazinové deriváty obecného vzorce II,



200 783

kde X značí halogen, methylthio-, ethylthio-, methoxy-, ethoxyskupinu, Y alkylamínoskupinu C_1 až C_5 a Z má stejný význam jako Y, se stanovují (u vícesložkových herbicidů po separaci) jako velmi slabé aminy acidimetrickou titrací v nevodném prostředí. Takto se například stanovuje 4-ethylamino-7-terc. butylamino-6-methylthiotriazin ve směsi s N-(3-chlor-p-tolyl)-N', N'-dimethylmočovinou, ale i v dalších případech.

Uvedené postupy jsou značně pracné, časově náročné a vyžadují speciální techniku (titrace v nevodných prostředích). Zvláště zdlouhavé je dělení jednotlivých složek směsných herbicidů.

V některých případech se k dělení a analytickému stanovení herbicidních prostředků na bázi výše uvedených derivátů močoviny a triazinu používá plynová chromatografie, avšak nevýhoda je, že jde o látky málo těkavé, jejich dělení je nutno provádět za vyšších teplot, při kterých může docházet k jejich rozkladu.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob kvalitativního a kvantitativního stanovení směsí látek obsahujících herbicidy na bázi derivátů substituovaných arylmočoviny, substituované triaziny a současně látky vznikající při jejich přípravě, výchozí suroviny a pomocné látky pomocí chromatografie podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se směs uvedených analyzovaných látek rozpustí v polárním organickém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel, například methanolu, ethanolu, na roztok o koncentraci 0,5 až 5,0 g na litr, který se dělí kapalinovou chromatografií na obrácené fázi tvořené alkanem C_{18} v soustavě methanol - voda v poměru 4 : 6 až 6 : 4, přičemž jednotlivé látky se identifikují podle elučních časů čistých standardů a kvantitativní stanovení se provede pomocí kalibrační přímky absolutně nebo s použitím vnitřního standardu.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

Dělená směs:

látka	ozn.	% ve směsi
N-(4-methyl-3-chlorfenyl)-N', N'-dimethylmočovina	I	4
N-(4-methylfenyl)-N', N'-dimethylmočovina	II	4
N-(4-methylfenyl)-N'-methylmočovina	III	4
N-(4-methyl-3-chlorfenyl)močovina	IV	4
N-4-methylfenylmočovina	V	4
bis-N,N(4-methyl-3-chlorfenyl)močovina	VI	20
1-methylthio-3-ethylamino-5-isopropylaminotriazin	VII	20
1-methylthio-3-isopropylamino-5-isopropylaminotriazin	VIII	20
1-methylthio-3-ethylamino-5-terc. butylaminotriazin	IX	20

Roztok směsi v metanolu o koncentraci cca 1,0 g na litr byl nastříkovan v množství 5 mikrolitrů na kolonu kapalinového chromatografu s povrchově porézním silikagelem s chemicky zakotveným alkanem C_{18} . Délka kolony 100 cm, průměr 2,3 mm. Jako mobilní fáze byla použita

soustava methanol-voda 50 : 50, průtok 0,5 ml/min. Detekce prováděna UV detektorem při vlnové délce 254 nm.

Látky se rozdělí v tomto pořadí:

pořadí	látko	eluční čas/s/
1	V	460
2	II	550
3	IV	600
4	III	700
5	I	840
6	VII	1 225
7	VIII	1 775
8	IX	2 160
9	VI	24 000

Příklad 2

Dělená směs:

látko	ozn.	% ve směsi
N-(4-methyl-3-chlorfenyl)-N,N'-dimethylmočovina	I	5
N-(4-methyl-3-chlorfenyl)močovina	II	35
bis-N(-4-methyl-3-chlorfenyl)močovina	VI	1 0
1-methylthio-3-isopropylamino-5-isopropylaminotriazin	VIII	50

Roztok směsi v 90% vodném metanolu (koncentrace asi 0,5 g na litr) byl nastříkovan v množství 10 μ l na kolonu jako v příkladu 1; mobilní fází byla soustava methanol : voda 60 : 40 při průtoku 0,4 ml/min, detekce UV detektorem při 254 nm.

Látky se rozdělí v pořadí:

pořadí	látko	eluční čas/s
1	IV	390
2	I	460
3	VIII	660
4	VI	1 350

Příklad 3

Dělená směs:

látko	ozn.	% ve směsi
N-4(methyl-3-chlorfenyl)-N,N'-dimethylmočovina	I	40
1-chlor-3,5(bis-ethylamino)triazin	XII	30
2-isopropylamino-4-(3-methoxypropylamino)-6-methylthiotriazin	XIII	30

200 785

Roztok látek (celková koncentrace 5,0 g na litr) v e směsi tetrahydrofuran : metanol (1 : 9) byl v množství 5 μ l nastříkovan na kolonu jako v příkladu 1, mobilní fází byla směs methanol - voda 60 : 40, průtok 0,35ml/min.

Látky se rozdělí v pořadí:

pořadí	látká	eluční čas/s/
1	XII	530
2	I	640
3	XIII	850

Příklad 4

Dělená směs:

látká	ozn.	% ve směsi
N-4(methyl-3-chlorfenyl)-N,N'-dimethylmočovina	I	30
N-4(methyl-3-chlorfenyl)močovina	IV	5
1-methylthio-3-isopropylamino-5-isopropyl-aminotriazin	VIII	50
4-methyl-3-chlortoluidin	X	5
chlorbenzen	XI	5
bis-N(-4-methyl-3-chlorfenyl)močovina	VI	5

Roztok vzorku měl koncentraci cca 2,0 g na litr. rozpouštědlo směs tetrahydrofuran - methanol 1 : 9. Dělení prováděno za stejných podmínek jako v příkladu 3.

Látky se rozdělí v pořadí:

pořadí	látká	eluční čas/s/
1	IV	510
2	X	565
3	I	625
4	XI	710
5	VIII	1 020
6	VI	2 690

Příklad 5

Dělená směs

látká	oznt.	% ve směsi
N-4(methyl-3-chlorfenyl)-N,N'-dimethylmočovina	I	44,5
N-4(methyl-3-chlorfenyl)močovina	IV	9,6
1-methylthio-3-ethylamino-5-isopropyl-aminotriazin	VII	45,9

Bylo provedeno kvantitativní stanovení složek směsi sestavené z čistých látek o uvedeném složení. Použito se metody vnitřního standardu, jímž byl 1-methylthio-3-isopropyl-amino-5-isopropylaminotriazin (ozn. VIII = JS). Koncentrace směsi 1,860 g/l, koncentrace vnitřního standardu cca 1,306 g/l. Kalibrační roztok obsahoval 0,886 g/l složky I, 0,136 g/l složky II, 0,664 g/l složky VII a 1,165 g/l vnitřního standardu (JS = VIII). Plochy píků byly stanoveny integrátorem - počítačem a z nich vypočteny konstanty KF (rovnice kalibračních přímek) pro jednotlivé složky kalibračního roztoku a dále obsah složek ve směsi podle vztahů obsažených v programu integrátoru - počítače:

$$KF_1 = \frac{C_1 \cdot P_{JS}}{P_1 \cdot C_{JS}} \quad (1)$$

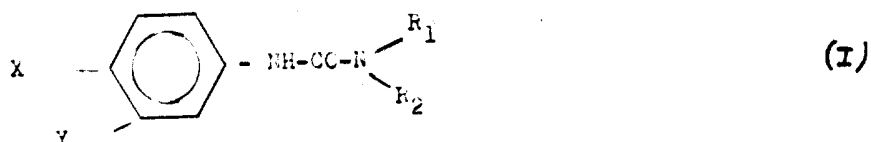
$$a \% \text{ složky}_1 = \frac{N_{JS} \cdot KF_1 \cdot P_1}{N_{VZ} \cdot P_{JS}} \cdot 100 \quad (2),$$

- kde C_1 je koncentrace složky i v kalibračním roztoku,
 P_1 je plocha píku složky i,
 P_{JS} je plocha píku vnitřního standardu,
 C_{JS} je koncentrace vnitřního standardu v kalibračním roztoku,
 N_{JS} je navážka vnitřního standardu do měřeného roztoku vzorku (např. v g/l),
 KF_1 konstanta látky i,
 P_1 plocha píku složky i v měřeném roztoku vzorku,
 N_{VZ} navážka vzorku do měřeného roztoku vzorku a
 P_{JS} plocha píku vnitřního standardu v měřeném roztoku vzorku

Složka	Kalibrační roztok			Měřený roztok směsi		
	el. čas /s/	P	KF	el. čas /s/	P	%
IV	565	122 467	1,636	358	153 839	9,2
I	931	1 595 323	0,819	924	1 500 510	44,9
VII	1 621	1 040 975	0,940	1 596	1 325 587	45,5
VIII=JS	2 749	1 322 934	1,000	2 689	1 777 653	

PŘEMĚT VYNÁLEZU

Způsob kvalitativního a kvantitativního stanovení směsí látek obsahujících herbicidy na bázi derivátů substituovaných arylmočoviny a triaziny, přičemž arylmočoviny mají obecný vzorec I,



kde X značí atom vodíku, halogen, methyl- nebo methoxyskupinu, Y je atom vodíku, halogen, methoxyskupina, trifluormethyl, R_1 a R_2 alkyl- nebo alkoxykupina C_1 až C_2 a triaziny mají obecný vzorec II,



kde X značí halogen, methylthio-, ethylthio-, methoxy-, ethoxyskupinu, Y alkylaminoskupinu, C_1 až C_5 , Z má stejný význam jako Y, a současně látky vznikající při jejich přípravě, jako N-(4-methylfenyl)-N,N-dimethyl močovina, N-(4-methylfenyl)-N-methylmočovina, N-(4-methyl-3-chlorfenyl)močovina, N-4-methylfenylmočovina, výchozí suroviny, jako 4-methyl-3-chlor-toluidin, a pomocné látky, jako chlorbenzen, pomocí chromatografie, vyznačující se tím, že se směs uvedených analyzovaných látek rozpustí v polárním organickém rozpouštědle nebo ve směsi rozpouštědel, například methanolu, ethanolu na roztok o koncentraci 0,5 až 5,0 g na litr, který se dělí kapalinovou chromatografií na obrácené fázi tvořené alkanem C_{18} v soustavě methanol - voda v poměru 4 : 6 až 6 : 4, přičemž jednotlivé látky se identifikují podle elučních časů čistých standardů a kvantitativní stanovení se provede pomocí kalibrační přímky absolutně nebo s použitím vnitřního standardu.