

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

**254674**  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
G 01 N 30/02

(22) Prihlášené 26 06 85

(21) (PV 4687-85)

(40) Zverejnené 11 06 87

(45) Vydané 15 11 88

**(75)**

Autor vynálezu

KOVÁČ JOZEF doc. ing. CSc., JUR pri Bratislave,  
KURUCOVÁ MAGDA ing. CSc., BRATISLAVA,  
MINÁROVÁ ELEONÓRA RNDr., HURBANOV

## **(54) Spôsob kvantitatívnej analýzy obsahu stopových množstiev N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu v chmeli**

**1**

**2**

Spôsob kvantitatívnej analýzy obsahu stopových množstiev trimorfamidu v chmeli po čiastočnom oddelení rušiacich koextraktov rozdeľovaním v sústave organické rozpúšťadlo/voda. Po kvantitatívnom rozklade trimorfamidu na morfolín kyslou hydrolýzou, hlavný čistiaci efekt sa dosiahne destiláciou morfolínu z alkalického prostredia. Konečnou metódou na stanovenie morfolínu je plynová chromatografia, za použitia termoiónizačného dusíkového detektora.

Vynález sa týka spôsobu kvantitatívnej analýzy obsahu N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu (trimorfamidu) v chmeli.

N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolín, známy pod všeobecným názvom trimorfamid, je pôvodný československý systémový fungicíd (Čs. AO 193 659), ktorý sa upravený do vhodnej aplikačnej formy používa na potlačanie múčnatky na viniči, hroznom, uhorkách, tabaku, jačmeni, jabloniach, chmeli a iných kultúrach. Súčasťou hygienicko-toxikologickej kontroly plodín ošetrovaných prípravkami obsahujúcimi trimorfamid je aj stanovenie jeho rezíduí v týchto plodinách.

Pre nevhodnosť konečnej metódy na stanovenie, alebo pre nedostatočný efekt separácie koextraktov, nie je možné na stanovenie rezíduí trimorfamidu v chmeli použiť analytické postupy na stanovenie fungicídov s analogickou chemickou štruktúrou (tridemorf, dodemorf, triforin a chlóraniiformetán).

Z rovnakých dôvodov nie je možné použiť ani originálnu metódu [Kováč J., Némethová A., Koprda V.: Radiochem. Radioanal. Letters **33** /3/, 183 — 186 /1978/; Kováč J., Kováčiková J., Bátová V.: 5. Medzinárodný kongres o chémii pesticídov, Kyoto, Japonsko, 20. 8. — 4. 9. 1982, vol. 4., 201 — 205. Pergamon Press Oxford — New York — Toronto — Sydney — Paris — Frankfurt, 1983], ktorá sa používa na stanovenie rezíduí trimorfamidu v hrozne, uhorkách, ríbezliach, zeleri, tabaku, jačmeni, egrešoch, jablkách, melónoch a jahodách. Po extrakcii trimorfamidu sa pri tejto metóde rušiacie koextrakty odstránia rozdeľovaním v systéme organické rozpúšťadlo/voda a v prípade potreby sa zaraďuje dočisťovanie chromatografiou na tenkých vrstvách (TLC). Trimorfamid sa potom stanoví plynovou chromatografiou s  $^{63}\text{Ni}$  EC detektorom.

Pre chmeľ, ktorý sa z hľadiska stanovenia rezíduí trimorfamidu ukázal ako extrémne obtiažny materiál, bolo potrebné vypracovať kvalitatívne odlišnú metódu na stanovenie, pretože ani viacstupňový proces separácie koextraktov v modifikácii už vypracovanej metódy nebol dostatočne účinný.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob kvantitatívnej analýzy obsahu stopových množstiev N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu v chmeli metódou plynovej chromatografie po čiastočnom oddelení rušiacich koextraktov rozdeľovaním v systéme organické rozpúšťadlo/voda podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že po kyslej hydrolýze trimorfamidu sa hydrolytický produkt — morfolín po oddestilovaní z alkalického prostredia s vodnou parou, stanoví metódou plynovej chromatografie.

Pri stanovení stopových množstiev trimorfamidu v chmeli časť koextraktov a metabolit morfolín sa oddelia v sústave tlmivý roztok — chloroform. Z chloroformu sa trimorfamid extrahuje do zriedenej kyseliny chlo-

rovodíkovej, kde dochádza k hydrolýze na morfolín. Hlavný čistiaci efekt sa dosiahne pri destilácii morfolínu z alkalického prostredia. Oknečnou metódou na stanovenie morfolínu je plynová chromatografia.

Nasledujúci príklad ilustruje predmet vynálezu.

#### Príklad

Kvantitatívna analýza N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)morfolínu (trimorfamidu) v čerstvom a suchom chmeli.

Všetky použité chemikálie a rozpúšťadlá boli p.a.. 50 g čerstvého chmelu, ku ktorému sa pridal trimorfamid sa homogenizuje 4 min. s 200 cm<sup>3</sup> acetónu a po filtrácii cez papierový filter znovu s 50 cm<sup>3</sup> acetónu.

25 g suchého chmelu, ku ktorému sa pridal trimorfamid sa homogenizuje 4 min. so zmesou 170 cm<sup>3</sup> acetónu a 30 cm<sup>3</sup> vody a po filtrácii znovu s 50 cm<sup>3</sup> acetónu. Zo spojených filtrátov sa za zníženého tlaku pri 45 °C odparí acetón a k zvyšnému vodnému roztoku sa pridá 50 cm<sup>3</sup> tlmivého roztoku (Sörensenov tlmivý roztok pH 8,0) 47,5 cm<sup>3</sup> hydrogenfosforečnan sodíka Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (C = 1/15 mól.l<sup>-1</sup>) + 2,5 cm<sup>3</sup> dihydrogenfosforečnan draslíka KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (c = 1/15 mól.l<sup>-1</sup>). Vodný roztok sa extrahuje 50 cm<sup>3</sup> a znovu 20 cm<sup>3</sup> chloroformu. Zo spojených chloroformových extraktov sa trimorfamid extrahuje 3 × 50 cm<sup>3</sup> kyseliny chlorovodíkovej HCl (c = 6,0 mól.l<sup>-1</sup>), z ktorej sa zaemulgovaný chloroform odparí za zníženého tlaku pri 45 °C a vylúčené koextrakty sa odfiltrujú cez papierový filter.

Čirý roztok sa odparí úplne do sucha za zníženého tlaku, pri teplote kúpeľa 100 °C. Počas odparovania prebehne hydrolytický rozklad trimorfamidu. Odparok sa rozpustí v 3 cm<sup>3</sup> roztoku hydroxidu sodného NaOH (c = 1,0 mól.l<sup>-1</sup>) a pri teplote glycerínového kúpeľa 110 °C sa oddestilujú cca 2/3 objemu roztoku. Destilát sa zachytáva do teflónovej hadičky ponorenej do ľadového kúpeľa (Ø 1 mm, dĺžka 70 cm), s vývodom do odmerného valca (5 cm<sup>3</sup>). Kondenzát sa vytlačí do valca injekčnou striekačkou a zvyšný roztok sa rovnako oddestiluje, čím sa hadička vymyje. Destiláty sa spoja a po zmeraní objemu sa analyzujú plynovou chromatografiou. Podmienky plynovochromatografického stanovenia: plynový chromatograf, termioiónizačný dusíkatý detektor, náplň kolóny 10 % Carbowax 20 M na chromosorbe, v injekčnom priestore 5 % hydroxidu draselný KOH na chromosorbe, teploty: kolóna 115 °C, injekčný priestor 220 °C, detektor 345 °C, prietoky: Ar 40 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 25 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, vzduch 180 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

Výťažnosť stanovenia trimorfamidu v chmeli, určená modelovými pokusmi s 3 paralelnými stanoveniami ako pomer nájdeného a pridaného množstva trimorfamidu je uvedená v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Priemerná výťažnosť stanovenia trimorfamidu v chmeli

| Pridané množstvo trimorfamidu<br>(mg . kg <sup>-1</sup> ) | Priemerná výťažnosť |             |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|-------------|
|                                                           | čerstvý chmeľ       | suchý chmeľ |
| 2,0                                                       | 89                  | —           |
| 0,5                                                       | 109                 | 111         |

Medza stanovenia trimorfamidu je  $2 \cdot 10^{-2}$  miligramov . kg<sup>-1</sup> čerstvého chmeľu a  $4 \cdot 10^{-2}$  mg . kg<sup>-1</sup> suchého chmeľu.

## PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob kvantitatívnej analýzy rezíduí N-(1-formamido-2,2,2-trichlóretyl)-morfolínu v chmeli metódou plynovej chromatografie po čiastočnom oddelení rušiacich koextraktov rozdeľovaním v systéme organické roz-

púšťadlo/voda, vyznačujúci sa tým, že po kyslej hydrolýze trimorfamidu sa hydrolytický produkt, morfolín, po oddestilovaní s vodnou parou z alkalického prostredia stanoví metódou plynovej chromatografie.