

## PŮVODNÉ OZNÁMENIA

Stanovenie *O,O*-dimetyl-, *O,O*-dietyl- a (*O*-metyl-*O*-etyl)-*S*-(2-etylmerkaptetyl)ditiofosfátu v technických zmesiach plynovou chromatografiou

J. HRIVŇÁK, V. BÁTORA, Z. VESELÁ

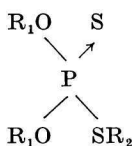
*Výskumný ústav agrochemickej technológie,  
Bratislava*

Vpracovala sa analytická metóda na stanovenie *O,O*-dimetyl-, *O,O*-dietyl- a (*O*-metyl-*O*-etyl)-*S*-(2-etylmerkaptetyl)ditiofosfátu v zmesi plynovou chromatografiou za použitia *O,O*-dimetyl-*O*-(4-chlórfenyl)tiofosfátu ako vnútorného štandardu. Chromatografovalo sa na kolóne so silikónovým tukom E 301 pri 140 °C.

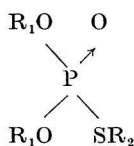
Zložitosť analytického hodnotenia organofosforových pesticídov na obsah biologicky účinnej zložky sa najvýraznejšie prejavuje v skupine esterov kyseliny ditiofosforečnej, kde je možnosť tvorby relatívne najpestrejšej zmesi zlúčenín príbuzných štruktúrou a fyzikálnochemickými vlastnosťami, ktoré do určitej miery znemožňujú selektívne stanovenie hlavnej zložky v technických koncentrátoch alebo v komerčných prípravkoch. Kvalitatívne zloženie zmesi sprievodných zlúčenín závisí od čistoty východiskových surovín a vo veľkej miere aj od zachovania optimálnych technologických podmienok.

Z pesticídov tejto skupiny sú u nás známe *O,O*-dimetyl-*S*-(2-etylmerkaptetyl)ditiofosfát (Intration, Thiometon), *O,O*-dietyl-*S*-(2-etylmerkaptetyl)ditiofosfát (Disulfoton, Di-Syston) a čs. produkt (*O*-metyl-*O*-etyl)-*S*-(2-etylmerkaptetyl)ditiofosfát (Teration) [1].

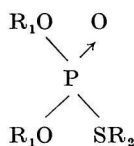
Ak budeme uvažovať iba fosforovú časť molekuly, technické produkty týchto pesticídov môžu za nepriaznivých podmienok predstavovať zmes, ktorá bude obsahovať okrem príslušných voľných dialkyltiofosforečných a dialkylditiofosforečných kyselín, ako aj produktov ich oxidácie predovšetkým zlúčeniny všeobecnej štruktúry:



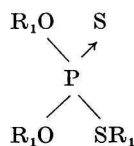
I



II



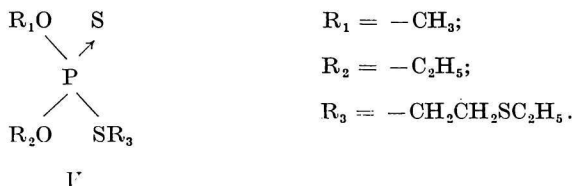
III



IV

I (Thiometon)  $R_1 = -CH_3$ ;  $R_2 = -CH_2CH_2SC_2H_5$ .  
II (Di-Syston)  $R_1 = -C_2H_5$ ;  $R_2 = -CH_2CH_2SC_2H_5$ .

K zložitejšiemu obrazu by sme dospeli, ak by sme brali do úvahy aj druhú časť molekuly ( $R_2$ ), ktorej čistota je pre zloženie produktu tiež kritická, a to najmä, ak by sme uvažovali zmiešaný ester všeobecnej štruktúry:



Teration (V) je zmiešaný ester. Obsahuje vždy určité množstvo Thiometonu (I) a jeho dietylanalógu (Di-Syston) [1]. Preto jeho analytické hodnotenie predstavuje neobvykle zložitý problém. Analýza Terationu chromatografiou na papieri [2] poskytuje semikvantitatívne výsledky o reprodukovateľnosti  $\pm 7\%$ . Dosiaľ známe metódy analýzy zlúčenín uvažovaného typu nie sú špecifické. Ide buď o rozličné modifikácie klasického stanovenia fosforu a síry, alebo o nepriame stanovenie na základe alkalickej hydrolýzy [3, 4]. Za nešpecifickú možno považovať aj metódu infračervenej spektrofotometrie [3], pri ktorej sa meria absorpcia pri  $15,2 \mu\text{m}$  ( $P=S$ ). V posledných rokoch sa pre niektoré organofosforové pesticídy použila plynová chromatografia [5—14], ktorú možno z hľadiska špecifičnosti považovať za najvhodnejšiu metódu analýzy.

## Experimentálna časť

### Prístroj

Chromatografovalo sa na prístroji Fractovap C (Carlo Erba, Miláno) za použitia plameňového ionizačného detektora a dusíka ako nosného plynu. Injekčný blok plynového chromatografu bol opatrený rúrkou z borosilikátového skla.

### Chemikálie

Chromosorb W a zakotvené fázy boli komerčné produkty C. Erba. Ako štandardné zlúčeniny sa použili *O,O*-dimetyl- a *O,O*-dietyl-*S*-(2-etylmerkaptóetyl)ditiiofosfát, ktoré podľa elementárnej analýzy boli čistoty 98—99 %.

## Výsledky a diskusia

Ako zakotvené fázy sa vyskúšali Apiezon L (APL), silikónový tuk E 301 (E 301), polyetylén glykoladipát (PEGA), polyetylén glykoljantarát (PEGS) a polyetylén glykol 1500 (PEG 1500). Na dosiahnutie symetrických elučných

Tabuľka 1  
Relatívne elučné časy ( $V_r$ ) pri 145 °C

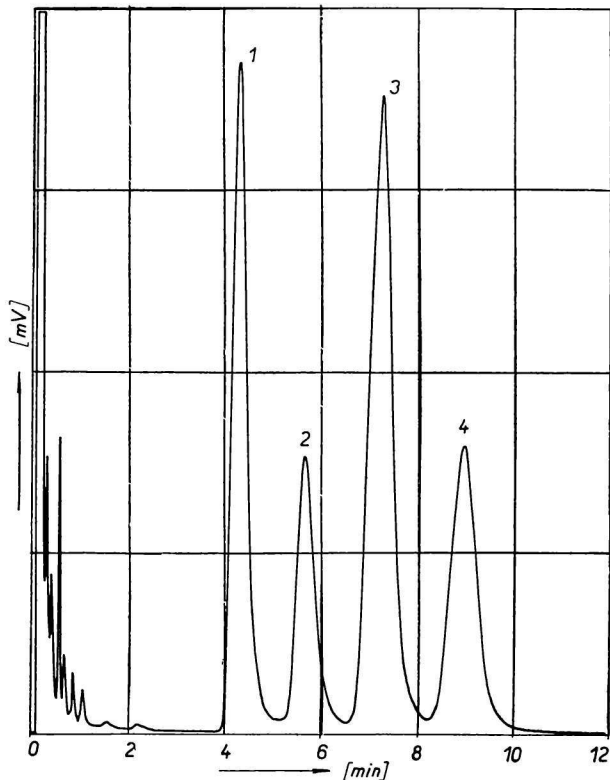
Zložka	5 % APL	5 % E 301	5 % PEGA 1 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 % PEGS 1 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 % PEG 1500 1 % H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Thiometon	0,61	0,62	0,99	1,08	1,07
Di-Syston	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

vín, najmä na PEG 1500, pridávala sa pri impregnácii k polárnym zakotveným fázam kyselina fosforečná. Silanizovaný Chromosorb W sa použil ako nosič pri APL a E 301.

V tab. 1 sú uvedené relatívne elučné časy Thiometonu a Di-Systonu pri 145 °C. Z údajov vyplýva, že na rozdelenie sú vhodné nepolárne typy zakotvených fáz. Na polárnych fázach sú elučné hodnoty obidvoch látok relatívne blízko seba, na PEGS a PEG 1500 je Thiometon (s predpokladaným nižším bodom varu) eluovaný za Di-Systonom, čo je v súhlase so vzťahom medzi

štruktúrou a hodnotami  $R_f$  pri papierovej chromatografii týchto zlúčenín [16], určeným indukčným efektom substituentov na relatívne pozitívnom atóme fosforu.

Na kvantitatívne stanovenie sme použili kolónu s E 301. Na obr. 1 je



Obr. 1. Chromatogram  
vzorky Terationu.

1. vnútorný štandard; 2.  
Thiometon; 3. Teration; 4.  
Di-Syston.

Kolóna: 5 % E 301 na silanizovanom Chromosorbe W  
pri 140 °C.

chromatogram technického produktu Terationu v prítomnosti vnútorného štandardu. Ako vnútorný štandard sme použili *O,O*-dimetyl-*O*-(4-chlórfenyl)tiofosfát, ktorý eluuje pred analyzovanými zlúčeninami. Chromatografovali sme na sklenej kolóne o dĺžke 80 cm a vnútornom priemere 3,5 mm. Kolónu sme pred použitím kondicionovali. Pri chromatografovaní sme nepozorovali rozklad, hoci ide o zlúčeniny s relatívne malou termostabilitou. Dávkovali sme jeden mikroliter 3—5 % roztoku účinnej látky v éteri.

Chromatogramy sme kvantitatívne vyhodnotili spôsobom bežne používaným pri metóde vnútorného štandardu. Plochy pod elučnými vlnami sme počítali zo súčinu výšky a šírky vlny odčítanej v polovičnej výške. Plošné faktory Thiometonu a Di-Systonu sme počítali za použitia štandardných zlúčení, plošný faktor Terationu sme vypočítali zo vzorky obsahujúcej okrem Terationu len Thiometon a Di-Syston.

Presnosť metódy sme overili analýzou modelových vzoriek o rôznom pomere účinných látok. Výsledky analýz, počítané ako priemery dvoch stanovení, sú uvedené v tab. 2. Relatívna chyba metódy je pod  $\pm 1,5$  %.

Tabuľka 2  
Analýza modelových vzoriek

Zložka	I (mg)		II (mg)		III (mg)	
	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené	vypočítané	zistené
Thiometon	21,7	21,6	25,2	25,3	15,4	15,7
Teration	13,1	12,8	13,7	13,5	13,0	13,1
Di-Syston	17,0	17,4	20,7	21,1	15,8	16,1

Z dôvodov prípadnej nereprodukovateľnosti v práci neuvádzame hodnoty  $V_g$  a Kovátsove elučné indexy, pretože kolóny sme pred použitím kondicionovali.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ *O,O*-ДИМЕТИЛ-, *O,O*-ДИЭТИЛ-  
И (*O*-МЕТИЛ-*O*-ЭТИЛ-)-*S*-(2-ЭТИЛМЕРКАПТОЭТИЛ)ДИТИОФОСФАТА  
В ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЯХ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Я. Гривняк, В. Батора, Э. Весела

Научно-исследовательский институт агрохимической технологии,  
Братислава

Разработан метод определения *O,O*-диметил-, *O,O*-диэтил- и (*O*-метил-*O*-этил-)-*S*-(2-этилмеркаптоэтил)дитиофосфата в смеси газовой хроматографией при применении *O,O*-диметил-*O*-(4-хлорфенил)тиофосфата в виде внутреннего стандарта. Раствор образца

и внутреннего стандарта в этиловом эфире хроматографируется на стеклянной колонке длиной 80 см и внутреннего диаметра 3,5 мм, содержащей 5 % силиконового масла Е 301 на силанизированном Хромосорбе W при 140° Относительная ошибка меньше чем 1,5 %.

*Preložil M. Fedoroňko*

BESTIMMUNG VON *O,O*-DIMETHYL-, *O,O*-DIÄTHYL- UND  
(*O*-METHYL-*O*-ÄTHYL-)-*S*-(2-ÄTHYLMERCAPTOÄTHYL)DITHIOPHOSPHAT  
IN TECHNISCHEN GEMISCHEN DURCH GASCHROMATOGRAPHIE

J. Hrivňák, V. Bátora, Z. Veselá

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie,  
Bratislava

Es wurde eine analytische Methode zur Bestimmung von *O,O*-Dimethyl-, *O,O*-Diäthyl- und (*O*-Methyl-*O*-äthyl-)-*S*-(2-äthylmercaptoäthyl)dithiophosphat in technischen Gemischen durch Gaschromatographie bei Anwendung des *O,O*-Dimethyl-*O*-(4-chlorphenyl)-thiophosphats als inneren Standard ausgearbeitet. Die Lösung der Probe und des inneren Standards in Äther wird in einer Glaskolonne von einer Länge von 80 cm und einem Innendurchmesser von 3,5 mm, mit einer Füllung von 5 % Silikonfett E 301 auf silanisiertem Chromosorb W bei 140 °C chromatographiert. Der relative Fehler der Bestimmung liegt unterhalb 1,5 %.

*Preložil K. Ullrich*

LITERATÚRA

1. Truchlík Š., Gahér S., Sirota T., Bátora V., Čs. pat. 109 647 (1964).
2. Bátora V., Neuvěřené výsledky.
3. MacDugal D. v knihe: G. Zweig, *Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators and Food Additives II*. Academic Press, New York 1964.
4. Pilz W., *Z. anal. Chem.* **164**, 241 (1958).
5. Coulson D. M., Cavanagh L. A., Stuart J., *J. Agr. Food Chem.* **7**, 250 (1959).
6. Coulson D. M., Cavanagh L. A., DeVries J. E., Walther B., *J. Agr. Food Chem.* **8**, 399 (1960).
7. Bozin W. A., *Anal. Chem.* **35**, 833 (1963).
8. Petitjean D. L., Lantz C. D., *J. Gas Chromatography* **1**, 23 (1963).
9. Egan H., Hammond E. W., Thomson J., *Analyst* **89**, 175 (1964).
10. Barrette J. P., Payfer R., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* **47**, 259 (1964).
11. Giuffrida L., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* **47**, 293 (1964).
12. Bonelli E. J., Hartmann H., Dimick K. P., *J. Agr. Food Chem.* **12**, 333 (1964).
13. Horiguchi M., Ishida M., Higosaki N., *Chem. Pharm. Bull. Japan* **12**, 1315 (1964).
14. Kanazawa J., Kubo H., Sato R., *Agr. Biol. Chem.* **29**, 56 (1965).
15. Cook J. W., Williams S., *Anal. Chem.* **37**, No. 5, 130R (1965).
16. Bátora V., *Dizertácia*. Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1959.

Do redakcie došlo 3. 1. 1966

*Adresa autorov:*

*Inž. Ján Hrivňák, CSc., inž. Vojtech Bátora, CSc., inž. Zlatica Veselá, Výskumný ústav agrochemickej technológie, Bratislava.*