

ANGEWANDTE CHEMIE

86. Jahrgang 1974

Heft 7

Seite 243–282

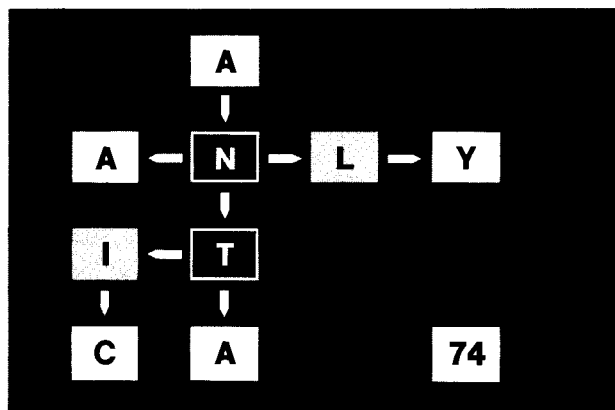
Qualitative und quantitative Aspekte der komplexen Beziehungen zwischen dem Menschen und seiner Umwelt werden heute mehr denn je erörtert, ja mit Leidenschaft umstritten. So wichtig dies ohne Zweifel ist, so sehr bedarf die Diskussion der Ausgewogenheit, der Einsicht in die Vielfalt der Zusammenhänge und der objektiven Information. Damit wachsen der traditionsreichen Kunst des Analytikers lawinenartig neue Aufgaben und eine größere Verantwortung zu. Einen Einblick in moderne Probleme und in Methoden, die zu ihrer Klärung beitragen, geben die Fortschrittsberichte dieses Heftes. Die Chiffre auf dem Umschlag signalisiert: Analytica 74, München 22.–26. April.

Erstes April-Heft 1974

ANGEWANDTE CHEMIE

mit Nachrichten
aus Chemie
und Technik

Herausgegeben von der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Heft 7/1974 · ANCEAD 86(7) 243–282 (1974) · ISSN 0044–8249

Analytik der Herbizide^[**]

Von Hans-Peter Thier^[*]

Herbizide hinterlassen ebenso wie andere Pflanzenschutzmittel unerwünschte Rückstände auf den behandelten Pflanzen. Zu ihrer Analyse extrahiert man das Pflanzenmaterial und trennt die gesuchten Wirkstoffe von der Hauptmenge der nur unzureichend bekannten Begleitstoffe ab. Die quantitative Bestimmung im ppm-Bereich erfolgt am besten gaschromatographisch mit hochempfindlichen, spezifischen Detektoren. Bei Analysen pflanzlicher Lebensmittel unbekannter Vorgeschichte werden die Herbizidrückstände gemeinsam mit den Restmengen anderer Pestizide identifiziert und quantitativ bestimmt.

1. Einleitung

Im Rahmen des modernen Pflanzenschutzes werden heute zahlreiche Insektizide, Akarizide und Fungizide eingesetzt, um die Pflanzenkulturen und Erntegüter vor Schäden durch Insekten, Spinnmilben oder Pilzkrankheiten zu bewahren und damit drohende wirtschaftliche Verluste zu verhindern. Eine sinnvolle Ergänzung dazu sind die Herbizide^[1-4]. Sie sollen rationellere Anbauverfahren ermöglichen, bei denen Ernteaussfälle vermieden und Arbeitskräfte eingespart werden können. Als Herbizide im weitesten Sinn bezeichnet man all die Verbindungen, die das Wachstum höherer Pflanzen beeinflussen können. Sie greifen in die verschiedensten Teilschritte der Atmung, der Photosynthese oder des Nucleinsäurestoffwechsels ein und hemmen damit die normale Entwicklung der Pflanzen^[5-8].

Am drastischsten wirken die Totalherbizide. Sie dienen zum Entkrauten von Wegen, Bahndämmen und Wassergräben, werden aber auch in der Landwirtschaft eingesetzt, z. B. zum Abtöten des Krautes vor der maschinellen Kartoffelernte.

Die meisten Wirkstoffe sind selektive Herbizide, die man zur Unkrautbekämpfung heranzieht. Sie werden je nach ihrer Wirkungsweise vor der Aussaat, vor oder nach dem Auflaufen der Kulturpflanzen oder erst in ihren späteren Entwicklungsstadien angewendet. Außer im Ackerbau, z. B. bei Getreide oder Zuckerrüben, setzt man sie in zunehmendem Maß auch im Gartenbau, Obstbau und Weinbau ein. Sie verdrängen dort die klassische mechanische Unkrautbeseitigung, die heute nicht mehr wirtschaftlich genug durchzuführen ist, und schaffen häufig erst die Voraussetzung dafür, daß große Monokulturen wie Spinat maschinell geerntet werden können.

Mit den Wachstumsregulatoren sollen schließlich die Kulturpflanzen selbst beeinflußt werden. Beispiele hierfür sind die Halmverkürzung und -verdickung bei Getreide, das Verhindern unerwünschter Seitentriebe bei Tabak oder die Fruchtausdünnung im Obstbau.

In der wirtschaftlichen Bedeutung haben die Herbizide in den vergangenen Jahren die übrigen Pflanzenschutzmittel schon weit übertroffen. Zugleich werden auch laufend neue Wirkstoffe entwickelt und amtlich zugelassen. So enthielt beispielsweise das Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis^[9] der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 1969 allein 44 Herbizide; 1972 hatte sich ihre Zahl bereits auf 65 erhöht. Tabelle 1

zeigt eine Auswahl aus diesen Verbindungen, die in der Regel in mehreren Zubereitungsformen und unter zahlreichen Markennamen im Handel sind.

2. Aufgaben der Rückstandsanalytik

Wenn Pflanzenschutzmittel nach ihrer Anwendung nicht rasch genug abgebaut werden, enthalten die Kulturpflanzen bei der Ernte noch meßbare Rückstände, die dann beim Verzehr von Obst, Gemüse oder Getreideprodukten vom Menschen aufgenommen werden. Die Herbizide besitzen zwar keine so besorgniserregenden Eigenschaften wie manche Insektizide, weder die hohe akute Toxizität zahlreicher Organophosphorsäureester noch die gefürchtete, jahrelange Persistenz mancher Chlorkohlenwasserstoffe, doch ist trotzdem eine zusätzliche Belastung des Menschen unerwünscht.

Für die Analytik der Herbizide ergeben sich daraus zwei große Aufgabengebiete, die sich in Fragestellung und Analysemethodik unterscheiden.

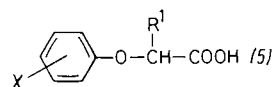
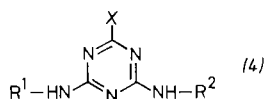
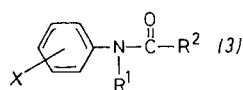
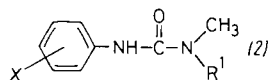
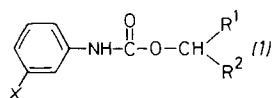
Die erste Aufgabe ist es, das Verhalten eines Wirkstoffes in der Natur kennenzulernen. Dazu gehören Untersuchungen, wie rasch und auf welchem Weg die Verbindung von der Pflanze aufgenommen wird^[10], in welchen Pflanzenteilen sie sich anreichert, mit welcher Geschwindigkeit und über welche chemischen Reaktionen sie abgebaut wird^[11,12] und welche äußeren Faktoren wie das Klima oder Hilfsstoffe in der Zubereitung diesen Abbau beeinflussen. Daneben sind auch die Vorgänge im Boden^[13,14] und der Einfluß seiner Mikroflora^[15] zu berücksichtigen. Da bei solchen Analysen der Wirkstoff bekannt ist, muß er lediglich quantitativ bestimmt werden, wobei in Pflanzenmaterial oder Bodenproben eine möglichst hohe Nachweisempfindlichkeit erreicht werden soll^[16] („Einzelbestimmungen“, s. Abschnitt 3).

In den Erntegütern, die als Lebensmittel verzehrt werden, liegen die Herbizidrückstände in der Regel weit unter den maximal zulässigen Werten, die sich aus Prüfungen der chronischen Toxizität im Tierversuch errechnen lassen^[1]. In Einzelfällen können aber auch höhere Konzentrationen auftreten, denn in der landwirtschaftlichen Praxis sind Überdosierungen, falsche Anwendungstermine oder ungünstige Witterungseinflüsse nicht auszuschließen.

Die zweite Aufgabe der Herbizidanalytik ist deshalb die laufende Überprüfung der pflanzlichen Lebensmittel aus dem Handel. Ihre Vorgeschichte ist meist nicht bekannt; man benötigt deshalb hier Analysenmethoden, mit denen eventuelle Rückstände sowohl identifiziert als auch quantitativ bestimmt werden können. Die maximal zulässigen Höchstwerte, die durch

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-P. Thier
Institut für Angewandte Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Schuhstraße 19

[**] Nach einem Plenarvortrag bei der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ über das Thema „Spurenanalyse“ in Erlangen am 2. bis 5. April 1973.



Herbizide neben niedermolekularen, lipophilen und flüchtigen Pflanzeninhaltsstoffen wie ätherischen Ölen oder Aromastoffen, wie sie z. B. in Zwiebeln, Kohl oder Karotten vorkommen.

3.1. Extraktion und Aufarbeitung

Im allgemeinen geht man bei der Analyse von 50 bis 100 g Pflanzenmaterial oder Bodenprobe aus. Die meisten lipophilen Herbizide werden daraus durch Homogenisieren mit einem niedrig siedenden und mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie Aceton, Methanol oder Acetonitril extrahiert. Der Rohex-

Tabelle 1. Struktur einiger gebräuchlicher Herbizide [9].

Kurzbezeichnung	X	R ¹	R ²
Carbanilsäureester (1)			
(1a), Protham	H	CH ₃	CH ₃
(1b), Chlorprotham	Cl	CH ₃	CH ₃
(1c), Chlorbufam	Cl	CH ₃	C≡CH
(1d), Barban	Cl	H	CH ₂ -C≡C-CH ₂ Cl
N-Phenylharnstoffe (2)			
(2a), Monuron	4-Cl	CH ₃	
(2b), Monolinuron	4-Cl	OCH ₃	
(2c), Diuron	3-Cl, 4-Cl	CH ₃	
(2d), Linuron	3-Cl, 4-Cl	OCH ₃	
(2e), Chlortoluron	3-Cl, 4-CH ₃	CH ₃	
(2f), Buturon	4-Cl	CH(CH ₃)-C≡CH	
Anilide (3)			
(3a), Monalide	4-Cl	H	C(CH ₃) ₂ -C ₃ H ₇
(3b), Pentanochlor	3-Cl, 4-CH ₃	H	CH(CH ₃)-C ₃ H ₇
(3c), Propachlor	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ Cl
1,3,5-Triazine (4)			
(4a), Simazin	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
(4b), Atrazin	Cl	C ₂ H ₅	CH(CH ₃) ₂
(4c), Propazin	Cl	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
(4d), Prometryn	SCH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂
Chlorphenoxycarbonsäuren (5)			
(5a), 2,4-D	2-Cl, 4-Cl	H	
(5b), 2,4,5-T	2-Cl, 4-Cl, 5-Cl	H	
(5c), Dichlorprop	2-Cl, 4-Cl	CH ₃	
(5d), Mecoprop	2-CH ₃ , 4-Cl	CH ₃	
(5e), MCPA	2-CH ₃ , 4-Cl	H	

staatliche Verordnungen vorgeschrieben sind, bestimmen den Umfang einer derartigen „Übersichtsanalyse“ sowie die erforderliche Nachweisempfindlichkeit. In der Bundesrepublik Deutschland dürfen beispielsweise die Restmengen von 50 Herbiziden in pflanzlichen Lebensmitteln Werte zwischen 0.01 und 1.0 ppm nicht übersteigen^[17] (s. Abschnitt 4).

3. Einzelbestimmungen

Jede Rückstandsanalyse umfaßt drei Arbeitsschritte: die Extraktion des Probematerials, die Aufarbeitung des Rohextraktes, wobei das gesuchte Herbizid angereichert und von mitextrahierten Begleitstoffen abgetrennt wird („clean-up“), und die eigentliche Bestimmung des Wirkstoffs im gereinigten Extrakt.

Der Unterschied zu ähnlichen Spurenanalysen besteht vor allem darin, daß man bei Pflanzenmaterial oder Bodenproben mit Substraten arbeiten muß, deren zahlreiche natürliche Inhaltsstoffe nur sehr unzureichend bekannt sind. Infolgedessen können diese Stoffe auch nur durch rein empirisch gefundene Verfahren abgetrennt werden, und es ist mit Störungen zu rechnen, sobald man ein anderes Probematerial analysiert. Besondere Schwierigkeiten bereitet meist die Isolierung der

trakt, der auch die Hauptmenge des Wassers aus der Probe enthält, wird dann im Vakuum eingengt. Die zurückbleibende wäßrige Lösung schüttelt man mit Petroläther, Äther, Methylenchlorid oder Chloroform aus.

Neben dem gesuchten Wirkstoff gehen dabei auch lipophile Begleitstoffe wie Fette und Wachse, Aromastoffe und Farbstoffe in die organische Phase über. Herbizide mit freien Carboxy-, phenolischen Hydroxy- oder Aminogruppen [z. B. (5)] lassen sich sehr einfach aus diesem Gemisch abtrennen, denn sie gehen beim Ausschütteln mit alkalischen bzw. sauren Lösungen als Salze in die wäßrige Phase über. Carbanilsäureester (1) oder N-Phenylharnstoffe (2) werden häufig zu den Anilinen hydrolysiert, die man durch Wasserdampfdestillation isolieren kann.

In den meisten Fällen ist man jedoch auf eine chromatographische Reinigung des Extraktes angewiesen. Bevorzugt werden dabei Säulen mit Aluminiumoxid oder dem Magnesiumsilicat Florisil®, aus denen das gesuchte Herbizid mit einem Lösungsmittelgemisch geeigneter Polarität eluierbar ist. Säulen mit Kieselgel, Aktivkohle oder Magnesiumoxid werden seltener angewendet. Das gleiche gilt für die Dünn- und Dickschichtchromatographie, auf die man nur zurückgreift, wenn anders

keine befriedigende Abtrennung des Wirkstoffs möglich ist. In Einzelfällen kann der Extrakt noch durch zusätzliche Verfahren weiter gereinigt werden wie bei der Analyse^[18] der drei Chlortriazine (*4a*), (*4b*) und (*4c*) beispielsweise durch Chromatographie an einer Säule mit $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei -20°C . Schematisch ist eine solche Aufarbeitung in Abbildung 1 dargestellt.

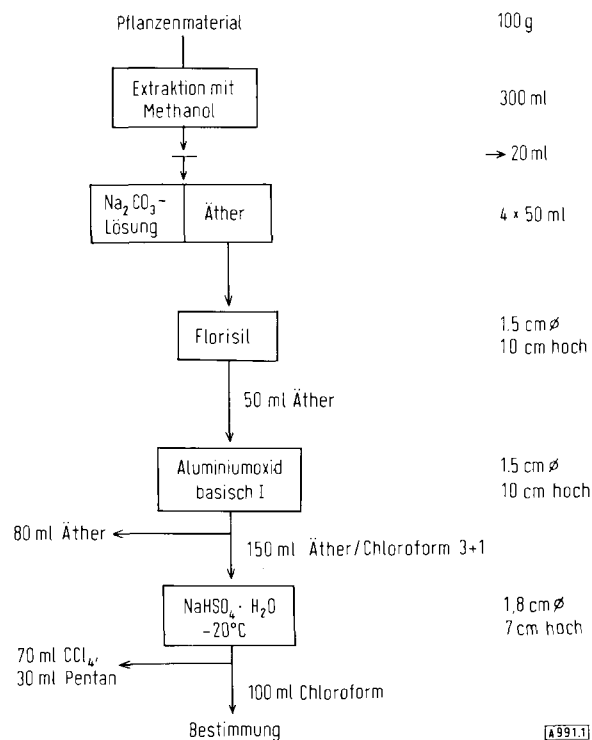


Abb. 1. Schema der Aufarbeitung zur Analyse der Chlortriazine (*4a*), (*4b*) und (*4c*), vereinfacht nach [18].

Einfacher ist die Aufarbeitung zur Bestimmung der gut wasserlöslichen Herbizide (*7a*), (*7b*) und (*8*), die zum Teil wegen ihrer starken Adsorption an organisches Material erst in Gegenwart starker Säuren extrahiert werden können. Sie werden aus dem wäßrigen Extrakt an einem stark sauren Ionenaustauscher^[19] abgetrennt und daraus mit Salzlösungen eluiert.

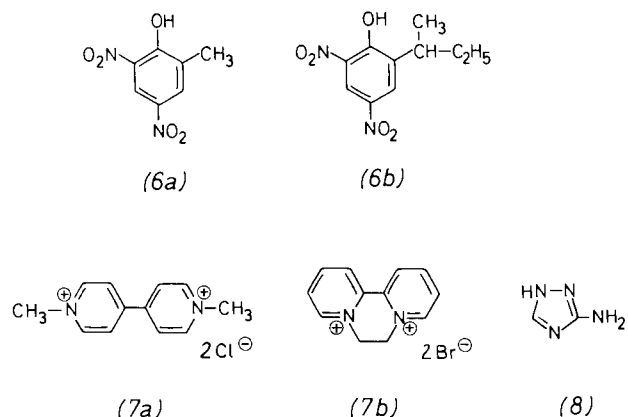
Es ist unvermeidbar, daß bei jedem Reinigungsschritt während der Aufarbeitung auch ein Teil des Wirkstoffs verloren geht, sei es durch Verluste beim Eindampfen von Lösungen oder durch irreversible Adsorptionen an der Oberfläche von Glas oder von Adsorbentien. Außerdem können durch Verpackungsmaterial^[20], Lösungsmittel^[21-23], Reagentien^[24], Filterpapier^[25] o. ä. störende Substanzen in die Analyse eingeschleppt werden. Bei jedem Aufbereitungsverfahren muß deshalb zunächst im eigenen Laboratorium ermittelt werden, wieviel Prozent des Wirkstoffs bei Zusatzversuchen mit unbehandeltem Probematerial wiederzufinden sind. Solange die Werte reproduzierbar sind, gelten Ausbeuten von 70 % bei Zusatz von 0.1 ppm eines Herbizids noch als zufriedenstellend.

3.2. Meßverfahren

Auch wenn die Extrakte gründlich gereinigt wurden, enthalten sie neben Mikrogramm-Mengen des zu bestimmenden Herbizids meist noch einige mg Begleitstoffe unbekannter Zusam-

ensetzung. Verfahren wie die IR-Spektrometrie, Massenspektrometrie^[26, 27] oder Polarographie^[28] sind deshalb nur selten anwendbar, allenfalls bei der Untersuchung von Wasser, das nur einen geringen Anteil organischer Substanzen enthält. Biologische Bestimmungsmethoden^[29], die wegen ihrer Spezifität gut geeignet wären, sind für Routineanalysen in der Regel zu langwierig.

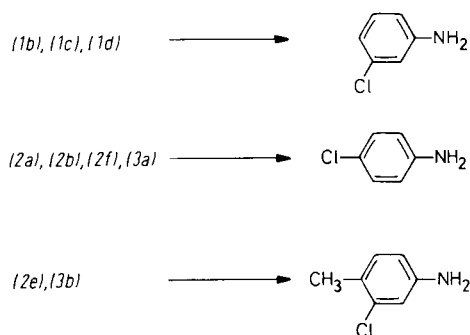
Weit verbreitet sind dagegen photometrische Meßverfahren, vor allem kolorimetrische Methoden^[16, 30], die nur geringe apparative Ansprüche stellen. So lassen sich Dinitrophenol-Derivate wie DNOC (*6a*) oder Dinoseb (*6b*) empfindlich durch die gelbe Farbe des Phenolats erfassen, während die Dikationen der Bipyridin-Verbindungen^[31] Paraquat (*7a*) oder Diquat (*7b*) durch Natriumdithionit zu farbigen Radikationen reduziert werden.



Herbizide mit freien aromatischen Aminogruppen, z. B. Amitrol (*8*)^[32], werden diazotiert und mit Chromotropsäure oder ähnlichen Verbindungen zum Azofarbstoff gekuppelt. Auf die gleiche Weise^[16, 30] lassen sich auch Carbanilsäureester (*1*), *N*-Phenylharnstoffe (*2*) und andere Herbizide erfassen, wenn sie schon während der Aufarbeitung oder vor der Bestimmung zu den Anilinen hydrolysiert werden; als Kupplungskomponente dient hier meist *N*-(1-Naphthyl)äthylendiamin. Allerdings kann dabei *o*-Aminoacetophenon stören, das bei der alkalischen Hydrolyse aus Tryptophan entstehen soll^[33]. Bei hohen Blindwerten muß deshalb die Farbstofflösung durch Chromatographie an einer Cellulosesäule weiter gereinigt werden.

Bietet das Herbizidmolekül keinen Angriffspunkt für eine kolorimetrische Bestimmung, so kann man auf eine direkte UV-Messung (z. B. bei α -Naphthylessigsäure^[34]) ausweichen oder geeignete Derivate herstellen, beispielsweise durch saure Hydrolyse der 2-Chlortriazine (*4a*), (*4b*) und (*4c*) zu den 2-Hydroxyverbindungen^[18], deren Kation ein Absorptionsmaximum bei 240 nm besitzt. In Einzelfällen, z. B. bei α -Naphthylessigsäure^[35] oder β -Naphthoxyessigsäure^[36], ist auch eine fluorimetrische Bestimmung möglich.

Alle optischen Messungen sind empfindlich (Nachweisgrenze meist zwischen 1 und 10 μg), aber auch recht unspezifisch. Neben natürlichen Begleitstoffen aus dem Probematerial erfaßt man häufig auch die Metaboliten des gesuchten Herbizids. Außerdem können andere Pflanzenschutzmittel stören, welche die gleichen funktionellen Gruppen besitzen oder ein ähnliches Derivat ergeben (Schema 1).



Schema 1

Bei einer quantitativen Bestimmung mit chromatographischen Verfahren erhält man dagegen zugleich einen Hinweis, ob der gemessene Wert tatsächlich zur gesuchten Verbindung gehört. Bei der Dünnschichtchromatographie können allerdings mitextrahierte Begleitstoffe die R_f -Werte stark verändern und die quantitative Auswertung erschweren, die meist nur durch visuellen Vergleich der Fleckengröße mit einer Standardreihe erfolgt. Beschrieben sind derartige Methoden z.B. für die Bestimmung der Triazinderivate (4a), (4b) und (4c) im UV-Licht^[16, 18] oder für die Carbanilsäureester Protham (1a) und Chlorprotham (1b), die durch Erhitzen der Platte hydrolysiert und mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd zu farbigen Verbindungen umgesetzt werden^[37].

Die Gaschromatographie ist dagegen während der letzten Jahre zum wichtigsten Bestimmungsverfahren in der Rückstandsanalytik geworden^[38, 39, 92]. Den Anstoß dazu gab die Entwicklung neuer, hochempfindlicher Detektoren^[39–42], durch welche Herbizide mit bestimmten Elementen oder funktionellen Gruppen selektiv im Nanogramm-Bereich erfaßt werden können. Aufgrund dieser niedrigen Nachweisgrenze muß nur noch ein Bruchteil des Extraktes zur Analyse verwendet werden, so daß der Einfluß störender Begleitstoffe wesentlich geringer wird.

Zur Trennung verwendet man ausnahmslos gepackte Glassäulen, die 0,5–15% einer flüssigen Phase auf möglichst inertem Trägermaterial enthalten und die sehr sorgfältig konditioniert sind, damit Verluste durch irreversible Adsorptionen oder Zersetzungen vermieden werden.

Beim Mikrocoulometer-Detektor^[42–44] werden nun stickstoffhaltige Verbindungen, die die Trennsäule verlassen, mit H_2 reduktiv an einem Nickelkontakt pyrolysiert; das entstandene NH_3 wird anschließend in einer Meßzelle mit coulometrisch erzeugten H^+ -Ionen titriert. Beim Elektrolyt-Leitfähigkeitsdetektor nach Coulson^[44–49, 90] verwendet man den gleichen Aufschluß, löst dann jedoch das NH_3 in einem Wasserfilm und bestimmt die Leitfähigkeit der Lösung. Mit beiden Detektoren können nach entsprechender Umrüstung auch Wirkstoffe bestimmt werden, die Cl, Br, J, P oder S enthalten^[39, 50, 51]. Diese Elemente sind außerdem mit emissionsspektrometrischen Detektoren erfaßbar, bei denen die Anregung durch eine Flamme oder durch Mikrowellen erfolgt (Flammenphotometerdetektor^[52, 53] bzw. Mikrowellen-Emissionsdetektor^[54–56]) und jeweils eine starke Spektrallinie des betreffenden Elements ausgewertet wird.

Geringeren apparativen Aufwand erfordert der thermionische Stickstoffdetektor (N-TID)^[57–60]. Hier befindet sich ein Kristall aus Rb_2SO_4 oder $RbBr$ auf oder wenige Millimeter über der Brenndüse des klassischen Flammenionisationsdetektors;

die Gasströme sind so eingestellt, daß eine relativ kalte und reduzierende Flamme entsteht. Durch die behinderte Verbrennung werden die Kohlenstoffsignale unterdrückt, während Stickstoff (und Phosphor) enthaltende Verbindungen den Ionisationsstrom wesentlich stärker als beim normalen Flammenionisationsdetektor erhöhen. Bei optimaler Anordnung kann man eine Selektivität der Anzeige von $C:N = 1:3000$ erreichen^[61]. Als untere Nachweisgrenze wird 1 pg N/s angegeben; der lineare Bereich umfaßt etwa vier Zehnerpotenzen.

Die Größe der Signalfäche hängt direkt vom Stickstoffgehalt der zu bestimmenden Verbindung ab. Der N-TID ist deshalb besonders gut zur Analyse der Triazin-Herbizide (4) geeignet^[28, 62, 63], die stets fünf N-Atome im Molekül enthalten. Zur Analyse der Carbanilsäureester (1) oder *N*-Phenylharnstoffe (2) kann er allerdings nur in Einzelfällen herangezogen werden^[64], weil sich diese Verbindungen meist während der gaschromatographischen Trennung zersetzen^[65].

Der Elektroneneinfangdetektor (ECD)^[42] hat bisher die weiteste Verbreitung in der Rückstandsanalytik gefunden. Hier wird das Trägergas zunächst durch β -Strahlen aus einer 3H - oder ^{63}Ni -Quelle zu positiven Ionen und zu langsamen Elektronen ionisiert, die durch Anlegen einer (häufig gepulsten) Gleichspannung gesammelt werden und einen Grundstrom ergeben. Passieren andere Moleküle den Detektor, so fangen sie einen Teil dieser Elektronen ein und bilden negative Ionen, die später mit den positiven Trägergas-Ionen rekombinieren. Der Verlust an Elektronen wird als Verminderung des Grundstroms registriert. Der relativ schmale lineare Bereich des Detektors kann auf vier Größenordnungen erweitert werden durch eine Meßanordnung, bei welcher der Grundstrom durch laufende Änderung der Pulsfrequenz konstant gehalten wird^[66, 67].

Die Spezifität des ECD ist bedingt durch die unterschiedliche Elektronenaffinität organischer Moleküle. Besonders empfindlich werden Verbindungen mit Nitrogruppen oder Halogenatomen ($J > Br > Cl > F$) angezeigt. Entscheidend für die Größe des Signals ist vor allem die Anzahl der einfangenden Gruppierungen (Abb. 2), aber auch ihre Stellung im Molekül und die Art der Bindung^[68].

In der Herbizidanalytik dient der ECD vor allem zur Bestimmung der viel verwendeten Chlorphenoxycarbonsäuren^[69] wie

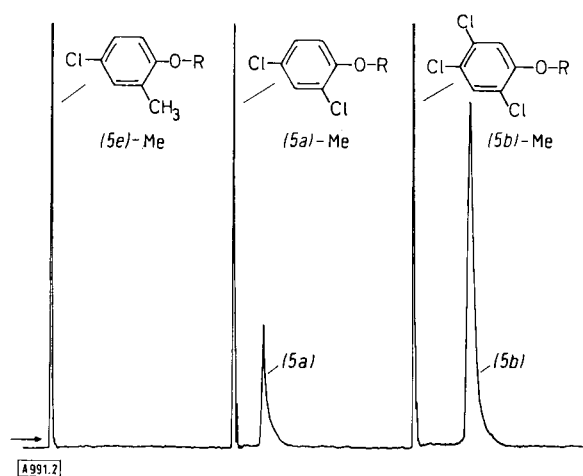
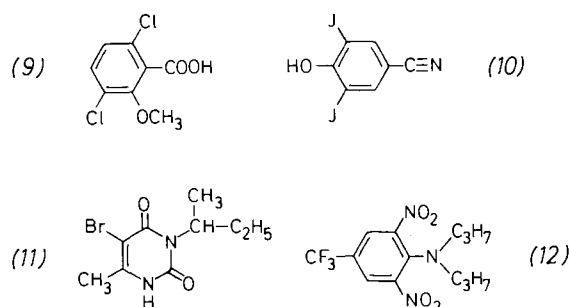


Abb. 2. Gaschromatogramm der Methylester der drei Chlorphenoxycarbonsäuren (5e), (5a) und (5b) ($R = CH_2 - COOCH_3$) (jeweils 1 ng) mit dem Elektroneneinfangdetektor (ECD). Aufnahmebedingungen: 1 m 10% SE-30, 170°C, 120 ml/min Ar (5% CH_4), ECD (^{63}Ni).

2,4-D (5a) oder 2,4,5-T (5b), der Chlorbenzoesäuren^[70] wie Dicamba (9) sowie der halogenierten^[71] und nitrierten^[72] Phenole wie Ioxynil (10) bzw. Dinoseb (6b). Sie werden alle vor der Gaschromatographie mit Diazomethan^[71, 73], BF₃/Methanol^[74] oder Dimethylsulfat^[75] methyliert und sind in Mengen von 0,1–1 ng erfassbar. Daneben können auch einige weitere Wirkstoffe wie Bromacil (11)^[76], Trifluralin (12) oder Diuron (2c)^[9, 11] direkt bestimmt werden.



Aus Abbildung 2 geht hervor, daß Herbizide, die nur ein Chloratom enthalten, im Nanogramm-Bereich vom ECD noch nicht angezeigt werden. Hier kann man die Nachweisempfindlichkeit um ein bis zwei Zehnerpotenzen verbessern, wenn man Derivate herstellt, die zusätzliche elektroneneinfangende Gruppierungen enthalten.

Beispielsweise (Abb. 3) hat man beim *N*-Phenylharnstoff-Derivat Monuron (2a) die Möglichkeit, das bei der Hydrolyse entstehende 4-Chloranilin mit 4-Chlor-3,5-dinitro- α,α,α -trifluortoluol umzusetzen^[77], oder es durch Diazotieren und Sandmeyer-Reaktion in 1-Chlor-4-jodobenzol umzuwandeln^[78]; ein weiterer Weg ist die Bromierung unter gleichzeitiger Hydrolyse von (2a) zu 2,6-Dibrom-4-chloranilin^[79].

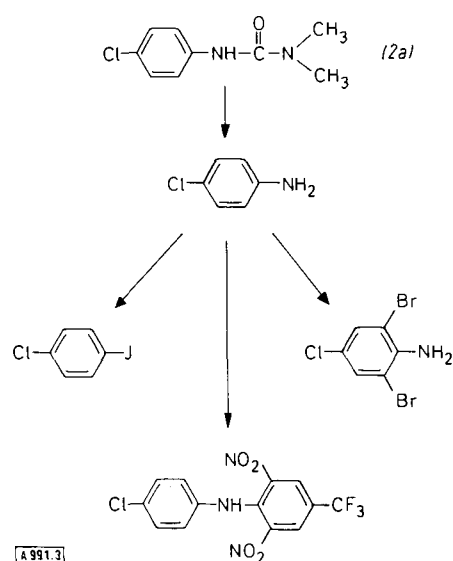


Abb. 3. Derivate des Monurons (2a), die sich zur gaschromatographischen Bestimmung mit dem Elektroneneinfangdetektor (ECD) eignen.

Die gleichen Derivate erhält man aber auch von Metaboliten des Monurons und von allen anderen Herbiziden, deren Hydrolyse zum 4-Chloranilin führt [z. B. (2b), (2f), (3a)], so daß Fehlinterpretationen möglich sind. Ein weiterer Nachteil

ist, daß noch im Extrakt vorhandene Begleitstoffe aus dem Probematerial ebenfalls entsprechende Derivate bilden, und daß sich dann Gaschromatogramme ergeben können, die kompliziert und nur schwierig auszuwerten sind^[79, 80].

Beim Arbeiten mit dem ECD oder mit dem N-TID muß die flüssige Phase der Trennsäule besonders temperaturstabil sein, denn selbst Spuren von flüchtigen Anteilen oder Zersetzungsprodukten (Ausbluten der Säule) würden bald die radioaktive Quelle des ECD oder den Kristall des N-TID überziehen und die Nachweisempfindlichkeit beeinträchtigen. Man ist hier auf hochgereinigte Siliconderivate angewiesen, die mindestens bis 300°C stabil sind und deren Polarität durch ihren Gehalt an Methyl-, Phenyl-, Trifluorisopropyl- oder Cyanäthylgruppen variiert werden kann.

4. Übersichtsanalysen

Wenn auch die Verfahren für die quantitative Bestimmung einzelner, bekannter Herbizide nicht immer voll befriedigen, so kann man doch häufig zwischen mehreren Methoden wählen und gelangt bei ausreichender Erfahrung und kritischer Beurteilung zu guten Resultaten.

Bei Übersichtsanalysen für die Marktkontrolle sind die Schwierigkeiten wesentlich größer. Hier sind Rückstände von Wirkstoffen der verschiedensten chemischen Struktur sowohl zu identifizieren als auch quantitativ zu bestimmen, wobei eine möglichst einheitliche Arbeitsweise zur Untersuchung von Obst, Gemüse, Getreideprodukten und daraus hergestellten Lebensmitteln erforderlich ist.

Die analytischen Möglichkeiten sind dabei durch die Vielzahl der zu erfassenden Verbindungen begrenzt, so daß praktisch für die Reinigung der Extrakte nur die Säulenchromatographie und für die Endbestimmung nur die Gaschromatographie in Frage kommen. Die hochempfindlichen, spezifischen Detektoren ermöglichen zwar auch die Analyse wenig gereinigter Extrakte; im Gegensatz zu Einzelbestimmungen darf hier das Gaschromatogramm jedoch keine zusätzlichen Peaks von Begleitstoffen aus dem Pflanzenmaterial aufweisen, da sie Rückstände eines anderen Wirkstoffes vortäuschen könnten. Zu diesen methodischen Einschränkungen kommt, daß eine Analyse im Rahmen routinemäßiger Untersuchungen nur einen geringen Aufwand an Arbeit und Zeit erfordern darf. Das Analysengut ist außerdem oft stückig (Obst, Gemüse), und eventuelle Rückstände können auf der Oberfläche oder im Innern sehr ungleichmäßig verteilt sein. Voraussetzung für eine zuverlässige Analyse ist deshalb eine sorgfältige Probenahme nach statistischen Gesichtspunkten, so daß die Laborprobe tatsächlich für das zu untersuchende Gut repräsentativ ist.

Das gleiche analytische Problem stellte sich vor etwa einem Jahrzehnt für die Rückstandsanalyse insektizider Chlorkohlenwasserstoffe und Phosphorsäureester sowie einiger Fungizide in pflanzlichen Lebensmitteln. Dort sind inzwischen geeignete, zum Teil schon amtlich vorgeschriebene Verfahren ausgearbeitet worden^[81–83], bei denen ein thermionischer Phosphordetektor (P-TID) und vor allem der Elektroneneinfangdetektor (ECD) zur Endbestimmung dienen. Die Ermittlung von Insektizid- und Fungizidrückständen gehört seitdem zu den Routineuntersuchungen in der Lebensmittelüberwachung.

Sinnvoller als parallel dazu Analysen auf Herbizidrückstände durchzuführen, ist es deshalb, die bereits gebräuchlichen Verfahren zu erweitern und damit möglichst viele Pflanzenschutzmittel gleichzeitig zu erfassen. Bei einem derart großen Analysenumfang kann man allerdings nicht erwarten, daß mit einer einzigen Methode jeder Wirkstoff unter optimalen Bedingungen nachweisbar und quantitativ bestimmbar ist. Man muß vielmehr einen Kompromiß schließen zwischen der Anzahl der erfaßten Pestizide, der erreichbaren Nachweisempfindlichkeit, der Ausbeute bei der Aufarbeitung, der möglichen Abtren-

Salze in wäßrige Lösung abgetrennt. Sie können in der Regel ohne weitere Reinigung mit Diazomethan methyliert und gaschromatographisch mit dem ECD analysiert werden^[85]. Die Reinigung der neutralen Pestizide gelingt durch Säulenchromatographie an Florisil eingestellter Aktivität, das Farbstoffe und restliche Lipide besonders gut zurückhält. Die Elution mit Lösungsmittelgemischen steigender Polarität ermöglicht eine Auftrennung der gesuchten Wirkstoffe, so daß chemisch ähnliche Pestizide in die gleiche oder in benachbarte Fraktionen gelangen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Fraktionierung von Pestiziden an einer Florisilsäule sowie zum Nachweis verwendete Detektoren (A-E s. Abb. 4; ECD= Elektroneneinfangdetektor, P-TID bzw. N-TID= thermionischer Phosphor- bzw. Stickstoffdetektor).

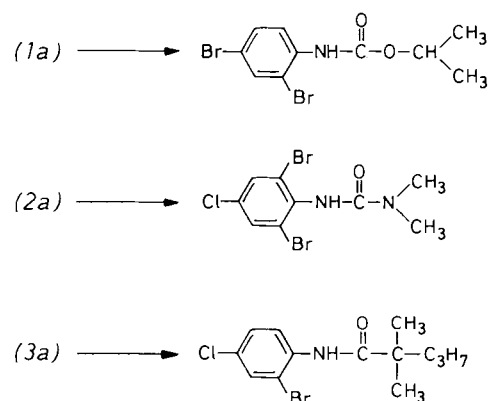
Pestizidgruppe	Detektor	Fraktion				
		A	B	C	D	E
Insektizide und Akarizide						
Chlorkohlenwasserstoffe	ECD	++	++			
Phosphorsäureester	ECD, P-TID		++	++		++
Mehrere Fungizide	ECD	+	++	+		
Herbizide						
Triazine (4)	N-TID				++	
Carbanilsäureester (1)	→ ECD		+	+		
N-Phenylharnstoffe (2)	→ ECD			++	+	
Anilide (3)	→ ECD			++		

nung störender Substanzen und dem dazu notwendigen Arbeitsaufwand.

Bei einem derartigen Analysenverfahren (Abb. 4)^[84] erfolgt die Extraktion des Pflanzenmaterials am besten durch Homogenisieren mit Acetonitril, weil dadurch nur ein Bruchteil der pflanzeigenen Lipide mitextrahiert wird. Bei den üblichen Analysen auf Insektizide^[81-83] wird dieser Rohextrakt mit einem Vielfachen an Wasser verdünnt und mit Petroläther oder Methylenchlorid ausgeschüttelt. Da man dabei mit Verlusten an polaren Pestiziden rechnen muß, ist es vorteilhafter, den Rohextrakt mit einem organischen Lösungsmittel zu verdünnen und daraus anschließend Acetonitril und extrahiertes Wasser gemeinsam mit wasserlöslichen Begleitstoffen zu entfernen. Einen zusätzlichen Reinigungseffekt erhält man durch geeignete Wahl dieses Lösungsmittels, das gerade so polar sein soll, daß es zwar alle Pestizide, aber möglichst wenig pflanzeigene Substanzen aufnimmt.

Aus der organischen Phase werden die herbiziden Säuren und Phenole [(5), (6), (9), (10)] durch Ausschütteln ihrer

Bei der gaschromatographischen Prüfung der einzelnen Fraktionen erfaßt man die meisten Insektizide und Fungizide mit dem ECD, die übrigen Phosphorsäureester mit dem P-TID sowie die Triazine (4) und einzelne andere Herbizide mit dem N-TID. Anschließend stellt man in den gleichen Fraktionen Bromderivate^[86] zahlreicher herbizider Carbanilsäureester (1), N-Phenylharnstoffe (2) und Anilide (3) her, die dadurch ebenfalls der Analyse mit dem ECD zugänglich werden (Schema 2).



Schema 2

Die Reaktionsbedingungen der Bromierung sind so gewählt, daß aus jedem Herbizid nur ein einziges, thermisch stabiles Mono- oder Dibromderivat entsteht, das sowohl die Identifizierung als auch die quantitative Bestimmung des Wirkstoffs erlaubt. Man erreicht dies durch Umsetzung mit Brom, das (als Katalysator für eine aromatische Substitution) 5% Jod enthält, während 10 min bei Raumtemperatur in Eisessig oder ohne jedes Lösungsmittel. Die hohe Nachweisempfindlichkeit dieser Bromderivate ermöglicht es, in so hoher Verdünnung zu arbeiten, daß kaum noch Störungen durch restliche Begleitstoffe auftreten (Abb. 5).

Bei einer derartigen Übersichtsanalyse, bei der man mit Nanogramm-Mengen und im ppm- bis ppb-Bereich arbeitet, sind

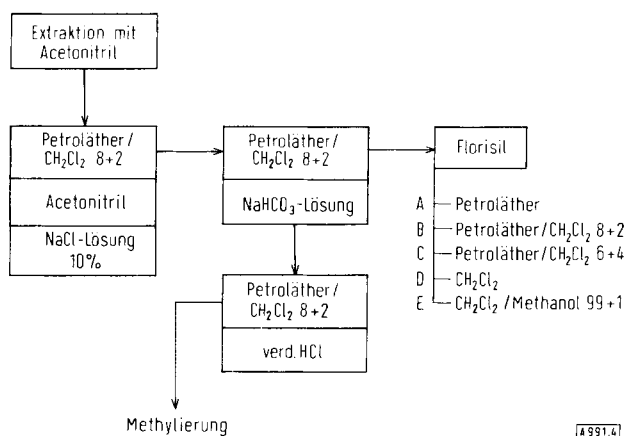


Abb. 4. Schema einer Aufarbeitung [84] von Pflanzenmaterial zur Übersichtsanalyse auf Rückstände von Herbiziden und anderen Pestiziden (s. auch Tabelle 2).

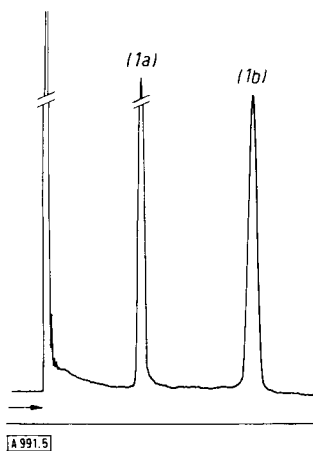


Abb. 5. Gaschromatogramm eines Extraktes aus Kartoffeln mit je 0.1 ppm Propham (1a) und Chlorpropham (1b) nach Bromierung [86]; die Peaks entsprechen je 0.25 ng (1a) und (1b). Aufnahmebedingungen: 1 m 10% SE-30, 200°C, 120 ml/min Ar (5% CH₄), ECD (⁶³Ni).

auch bei großer Erfahrung Störungen^[87] und Fehlinterpretationen^[24] nicht auszuschließen. Das Ergebnis darf deshalb erst dann als gesichert angesehen werden, wenn es durch ein zweites Analysenverfahren (Photometrie, Kombination Gaschromatographie/Massenspektrometrie^[27] o. ä.) bestätigt werden kann.

5. Automatisierung

Obwohl bei den Untersuchungen auf Herbizidrückstände eine Vielzahl von Einzelanalysen anfällt, gibt es erst wenige Ansätze für eine Automatisierung der Verfahren. Die photometrischen oder gaschromatographischen Endbestimmungen wären dabei unproblematisch, denn man verfügt heute zur kontinuierlichen Messung über Durchflußküvetten oder Einspritzautomaten, zur Steuerung und Auswertung über Integratoren und Rechenanlagen geeigneter Größe. Die automatische Aufarbeitung der Proben bereitet jedoch noch große Schwierigkeiten. Für die Rückstandsanalyse einiger Triazinderivate (4) wurde jetzt eine Anlage konstruiert^[49, 88, 89], die als Modell für ähnliche Bestimmungen dienen kann. Sie umfaßt die Extraktion von 40 g einer Bodenprobe mit erwärmtem Acetonitril, die Fällung von Kolloiden mit Calciumchloridlösung, schonendes Eindampfen und die Extraktion der zurückbleibenden wäßrigen Lösung mit Hexan/Äther (2+1). Die Endbestimmung erfolgt gaschromatographisch mit dem Elektrolyt-Leitfähigkeitsdetektor für Stickstoff; pro Stunde können sechs Proben bearbeitet werden.

Die Reinheit der so gewonnenen Extrakte reicht zwar für die Analyse mit einem hochselektiven Detektor aus, nicht aber für den Elektroneneinfangdetektor (ECD), der bei Übersichtsanalysen unentbehrlich bleibt. Notwendig wäre deshalb vor allem die Automatisierung der Säulenchromatographie für die Reinigung der Extrakte, die bisher noch nicht zufriedenstellend gelungen ist. Hier bietet sich für den Analytiker noch ein weites Feld für die Optimierung der bereits bekannten Methoden und für neue Ideen.

Eingegangen am 30. Mai 1973 [A 991]

- [1] H. Maier-Bode: Herbizide und ihre Rückstände. Ulmer, Stuttgart 1971.
 [2] R. Wegler: Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. Springer, Berlin 1970, Bd. 2.

- [3] H. Martin: Die wissenschaftlichen Grundlagen des Pflanzenschutzes. Verlag Chemie, Weinheim 1967.
 [4] W. Koch: Unkrautbekämpfung. Ulmer, Stuttgart 1970.
 [5] G. Corduan, Mitt. Deut. Pharm. Ges. 40, 29 (1970).
 [6] G. Zweig, Residue Rev. 25, 69 (1969).
 [7] J. B. Hanson u. F. W. Slife, Residue Rev. 25, 59 (1969).
 [8] J. L. Anderson u. W. W. Thomson, Residue Rev. 47, 191 (1973).
 [9] Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig: Pflanzenschutzmittel-Verzeichnis, 23. Aufl. 1972; Verzeichnis der Wirkstoffe der zugelassenen Pflanzenschutzmittel, 3. Aufl. 1972.
 [10] H. M. Hull, Residue Rev. 31, 1 (1970).
 [11] P. C. Kearney u. D. D. Kaufman: Degradation of Herbicides. Dekker, New York 1969.
 [12] S. Matsunaka, Residue Rev. 25, 45 (1969).
 [13] R. P. Upchurch, Residue Rev. 16, 46 (1966).
 [14] P. C. Kearney u. C. S. Helling, Residue Rev. 25, 25 (1969).
 [15] D. R. Cullimore, Residue Rev. 35, 65 (1971).
 [16] Deutsche Forschungsgemeinschaft: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
 [17] Höchstmengenverordnung Pflanzenschutz, pflanzliche Lebensmittel, vom 30. Nov. 1966 (BGBl. I, S. 667), Bekanntmachung der Neufassung vom 5. Juni 1973 (BGBl. I, S. 536).
 [18] R. Delley, K. Friedrich, B. Karlhuber, G. Szekeely u. K. Stammbach, Z. Anal. Chem. 228, 23 (1967).
 [19] A. Calderbank, Residue Rev. 12, 14 (1966).
 [20] D. F. Lee, J. Britton, B. Jeffcoat u. R. F. Mitchell, Nature 211, 521 (1966).
 [21] R. C. Tindle, J. Agr. Food Chem. 17, 900 (1969).
 [22] W. W. Thornburg, Residue Rev. 14, 1 (1966).
 [23] H. Beckman u. W. O. Gauer, Residue Rev. 18, 1 (1967).
 [24] J. R. Pearson, F. D. Aldrich u. A. W. Stone, J. Agr. Food Chem. 15, 938 (1967).
 [25] G. v. Unruh, G. Remberg u. G. Spüteller, Chem. Ber. 104, 2071 (1971).
 [26] T. R. Kantner u. R. O. Muma, Residue Rev. 16, 138 (1966).
 [27] F. J. Birros, Residue Rev. 40, 1 (1971).
 [28] C. E. McKone, T. H. Byast u. R. J. Hance, Analyst 97, 653 (1972).
 [29] R. Behrens, Residue Rev. 32, 355 (1970).
 [30] G. Zweig: Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators, and Food Additives. Academic Press, New York, Bd. 1-5, 1963-1967.
 [31] A. A. Akhavein u. D. L. Linscott, Residue Rev. 23, 97 (1968).
 [32] E. Kröller, Residue Rev. 12, 162 (1966).
 [33] W. E. Bleidner, J. Agr. Food Chem. 2, 682 (1954).
 [34] W. Horwitz: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Washington, 11. Aufl. 1970.
 [35] V. A. Joliffe u. C. W. Coggins, Jr., J. Agr. Food Chem. 18, 394 (1970).
 [36] A. W. Davidson, J. Ass. Offic. Anal. Chem. 53, 179 (1970).
 [37] C. Reinhard, Deut. Lebensm.-Rundsch. 63, 340 (1967).
 [38] W. Ebing, Mitt. Biol. Bundesanst. Land. Forstwirtschaft. 138 (1970), 143 (1972), 152 (1973).
 [39] G. Zweig: Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators. Academic Press, New York 1972, Bd. 6.
 [40] W. E. Westlake u. F. A. Gunther, Residue Rev. 18, 175 (1967).
 [41] M. Krejčí u. M. Dressler, Chromatogr. Rev. 13, 1 (1970).
 [42] D. Jentzsch u. E. Otte: Detektoren in der Gaschromatographie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1970.
 [43] H. L. Pease, J. Agr. Food Chem. 16, 54 (1968).
 [44] C. C. Cassil, R. P. Stanovick u. R. F. Cook, Residue Rev. 26, 63 (1969).
 [45] D. M. Coulson, J. Gas Chromatogr. 4, 285 (1966).
 [46] G. G. Patchett, J. Chromatogr. Sci. 8, 155 (1970).
 [47] W. E. Westlake, A. Westlake u. F. A. Gunther, J. Agr. Food Chem. 18, 685 (1970).
 [48] W. P. Cochrane u. B. P. Wilson, J. Chromatogr. 63, 364 (1971).
 [49] D. Eberle, D. Naumann u. A. Wüthrich, J. Chromatogr. 45, 351 (1969).
 [50] A. M. Mattson, R. A. Kahrs u. J. Schneller, J. Agr. Food Chem. 13, 120 (1965).
 [51] W. P. Cochrane, B. P. Wilson u. R. Greenhalgh, J. Chromatogr. 75, 207 (1973).
 [52] H. P. Hermanson, M. Siewierski u. K. Helrich, J. Ass. Offic. Anal. Chem. 52, 175 (1969).
 [53] J. H. Onley u. G. Yip, J. Ass. Offic. Anal. Chem. 54, 1366 (1971).
 [54] C. A. Bache u. D. J. Lisk, Anal. Chem. 38, 783 (1966); 39, 786 (1967).
 [55] C. A. Bache u. D. J. Lisk, J. Ass. Offic. Anal. Chem. 50, 1246 (1967).

- [56] C. A. Bache u. D. J. Lisk, *J. Gas Chromatogr.* 6, 301 (1968).
 [57] W. A. Aue, C. W. Gehrke, R. C. Tindle, D. L. Stalling u. D. D. Ruyle, *J. Gas Chromatogr.* 5, 381 (1967).
 [58] C. H. Hartmann, *J. Chromatogr. Sci.* 7, 163 (1969).
 [59] W. Ebing, *Chromatographia* 1, 382 (1968).
 [60] V. V. Brachnikov, M. V. Gur'ev u. K. I. Sakodinsky, *Chromatogr. Rev.* 12, 1 (1970).
 [61] M. Donike, L. Jaenicke, D. Stratman u. W. Hollmann, *J. Chromatogr.* 52, 237 (1970).
 [62] R. C. Tindle, C. W. Gehrke u. W. A. Aue, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 51, 682 (1968).
 [63] L. Fishbein, *Chromatogr. Rev.* 12, 167 (1970).
 [64] H. J. Jarczyk, *Pflanzenschutz-Nachr. „Bayer“* 25, 21 (1972).
 [65] L. Fishbein u. W. L. Zielinski, Jr., *Chromatographia* 2, 38 (1969).
 [66] D. C. Fenimore u. C. M. Davis, *J. Chromatogr. Sci.* 8, 519 (1970).
 [67] R. J. Maggs, P. L. Joyes, A. J. Davies u. J. E. Lovelock, *Anal. Chem.* 43, 1966 (1971).
 [68] W. L. Zielinski, Jr., L. Fishbein u. L. Martin, Jr., *J. Gas Chromatogr.* 5, 552 (1967).
 [69] H. P. Burchfield u. D. E. Johnson: *Guide to the Analysis of Pesticide Residues*. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Washington 1965, Band 1.
 [70] M. Smith, H. Suzuki u. M. Malina, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 48, 1164 (1965).
 [71] W. H. Gutenmann u. D. J. Lisk, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 48, 1173 (1965).
 [72] G. Yip u. S. F. Howard, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 51, 24 (1968).
 [73] J. M. Devine u. G. Zweig, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 52, 187 (1969).
 [74] W. H. Gutenmann u. D. J. Lisk, *J. Agr. Food Chem.* 11, 304 (1963).
 [75] J. E. Scoggins u. C. H. Fitzgerald, *J. Agr. Food Chem.* 17, 156 (1969).
 [76] A. Bevenue u. J. N. Ogata, *J. Chromatogr.* 46, 110 (1970).
 [77] D. G. Crosby u. J. B. Bowers, *J. Agr. Food Chem.* 16, 839 (1968).
 [78] I. Baunok u. H. Geissbühler, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 3, 7 (1968).
 [79] W. H. Gutenmann u. D. J. Lisk, *J. Agr. Food Chem.* 12, 46 (1964).
 [80] A. Guardigli, W. Chow u. M. S. Lefar, *J. Agr. Food Chem.* 20, 348 (1972).
 [81] Siehe [34], dort Kapitel 29.
 [82] Méthodes officielles de recherche des résidus de pesticides. *Journal officiel de la République Française*, No. 68–191 vom 3. Dez. 1968.
 [83] GDCh-Arbeitsgruppe „Pestizide“, 1. Empfehlung vom 1. März 1971; Mitt. GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie 25, 129 (1971).
 [84] H.-P. Thier, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 68, 345 (1972).
 [85] H.-P. Thier, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 66, 393 (1970).
 [86] H.-P. Thier, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 68, 397 (1972).
 [87] D. E. Glatfelter u. J. H. Caro, *Anal. Chem.* 42, 282 (1970).
 [88] D. E. Ott, G. Formica, G. F. Liebig, Jr., D. O. Eberle u. F. A. Gunther, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 54, 1388 (1971).
 [89] W. D. Hörmann, G. Formica, K. Ramsteiner u. D. O. Eberle, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 55, 1031 (1972).
 [90] R. R. Laski u. R. R. Watts, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 56, 328 (1973).
 [91] C. Parouchais, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* 56, 831 (1973).
 [92] W. P. Cochrane u. R. Purkayastha, *Toxicol. Environ. Chem. Rev.* 1, 137 (1973).

Spurenanalyse organischer Verbindungen^[**]

Von Klaus Beyermann^[*]

Die Spurenanalyse organischer Verbindungen bietet im Vergleich zur Spurenanalyse anorganischer Verbindungen eine Reihe zusätzlicher Schwierigkeiten. So tauchen (etwa wegen der Instabilität vieler organischer Verbindungen) besondere Probleme bei der Probenahme und Probenaufbewahrung auf. Ebenso schwierig sind die Auswahl geeigneter, schonender Trennmethoden und die Festlegung hochempfindlicher, molekülspezifischer Bestimmungsverfahren.

1. Einleitung

Die Spurenanalyse organischer Komponenten wurde bisher recht wenig beachtet: So gibt es zum Beispiel kaum ein Lehrbuch dieses Arbeitsgebietes, und auf den einschlägigen Tagungen befaßt sich die Mehrzahl der Vortragenden mit den – sicherlich großen – Problemen der Spurenanalyse anorganischer Verbindungen. Diese verhältnismäßig bescheidene Einstufung steht im Widerspruch zu der großen Bedeutung der organischen Verbindungen und wird vollends unverständlich, wenn man ihre Anzahl mit der der anorganischen Stoffe vergleicht.

Man kann sich mehrere Gründe für diese geringe Repräsentanz überlegen. So könnten als mögliche Erklärung gelten: „Die Spurenanalyse organischer Verbindungen ist nicht wichtig“ oder „Die Spurenanalyse organischer Verbindungen ist zwar wichtig, aber sehr schwierig“.

[*] Prof. Dr. K. Beyermann
 Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität
 65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[**] Nach einem Plenarvortrag bei der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ über das Thema „Spurenanalyse“ in Erlangen am 2. bis 5. April 1973.

Wenn man sich der zweiten Aussage anschließt, dann müßten zwei Behauptungen bewiesen werden:

1. Die Spurenanalyse organischer Verbindungen ist von großem Interesse, und
2. bei der Spurenanalyse organischer Verbindungen treten Probleme auf, die über die bekannten großen Schwierigkeiten der Spurenanalyse anorganischer Verbindungen noch hinausgehen.

2. Das Interesse an der Spurenanalyse organischer Verbindungen

Um das Interesse an der Spurenanalyse organischer Verbindungen zu belegen, wird die Anzahl der Publikationen des Jahres 1972, wie sie in „Analytical Abstracts“ referiert sind, herangezogen (s. Tabelle 1).

61 % aller Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Analyse organischer Komponenten. Den Hauptteil der Arbeiten (etwa 30 %) nehmen dabei Publikationen aus dem biochemisch-analytischen Bereich ein. Nur relativ wenige Arbeiten sind der Analyse von Komponenten in Arzneimitteln, in Luft, in Wasser und Abwasser sowie im Agrikulturbereich gewidmet.