

Aus dem Deutschen Arbeitskreis für Pflanzenschutzmittelanalytik (DAPA)\*

## Beitrag zur Analytik der Phenoxyalkansäuren (Teil 2)

**Analysenmethode zur Bestimmung von 2,4-D + MCPA, Mecoprop + 2,4,5-T sowie 2,4-DP + 2,4,5-T in flüssigen und festen Kombinationspräparaten**

Von Claus-Henning Röder und Henning Laaß  
Zentrale Analytik Pflanzenschutz und Galvanotechnik der Schering AG, Werk Wolfenbüttel

### Zusammenfassung

Im Deutschen Arbeitskreis für Pflanzenschutzmittelanalytik wurde eine Analysenmethode zur Bestimmung von Wirkstoffkombinationen wie 2,4-D + MCPA, Mecoprop + 2,4,5-T sowie 2,4-DP + 2,4,5-T in Ringversuchen getestet und nach positiver Beurteilung verabschiedet.

Die Methode beruht auf der Fällung der Phenoxyalkansäuren aus ihren flüssigen und festen Salzformulierungen, der Extraktion sowie der potentiometrischen Titration der Gesamtsäure. Zur Berechnung der Gesamtsäure verwendet man ein Mischmolekulargewicht, das anhand der Flächenprozent eines Gaschromatogramms ermittelt wird.

Darüber hinaus werden auch die Reinsäuren gaschromatographisch bestimmt, indem man die Gesamtsäure mit Hilfe von Diazomethan in die entsprechenden Methylester überführt, nach Trennung von den isomeren Verunreinigungen den prozentualen Anteil der Reinkomponente im Gaschromatogramm berechnet und unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors auf die Gesamtsäure bezieht.

### Abstract

A method of analysis for determination of 2,4-D + MCPA, Mecoprop + 2,4,5-T, and 2,4-DP + 2,4,5-T mixtures in liquid and solid formulations was tested by DAPA and well censured.

For the analysis the total acids are precipitated, extracted and titrated potentiometrically. After conversion to their methylesters with diazomethane, the active ingredient is separated by gas liquid chromatography and calculated by percent peak area with reference to percentage of total acids. A correction factor is used here.

### 1. Allgemein

Dieser Beitrag zur Analytik der Phenoxyalkansäuren knüpft an die bereits erschienene Analysenmethode des DAPA zur Bestimmung von 2,4-D, MCPA sowie Mecopropalszen in flüssigen und festen Formulierungen (1) an.

Nachdem zusätzlich 2,4-DP mit derselben Methode in einem Ringversuch mit gleich gutem Ergebnis analysiert und auch akzeptiert wurde, konzentrierte sich das Interesse auf die Analyse von Pflanzenschutzmittelpreparaten, die die Kombination zweier Phenoxyalkansäuren in Salzform enthielten.

Zahlreiche Arbeiten sind in den vergangenen Jahren über die Analyse von Phenoxyalkansäuren erschienen, jedoch wenige nur, die Wirkstoffkombinationen behandeln. So haben

\*) WEINMANN (BBA, Vorsitzender), AMADORI (Merck), BRENNER (BASF), DOBRAT (BBA), GORBACH (Hoechst), HULPKE (Bayer), KLEPP (Chemie Linz AG), MEIER (Ciba-Geigy), ORTNER (Bayer), PAVEL (Bayer), RÖDER (Schering), SCHMIDT (BASF), SYNATSCHKE (BASF), THIER (Hoechst), WEEREN (C. H. Boehringer).

beispielsweise MILNER et al. (2) eine Formulierung aus 2,4-D + 2,4,5-T-Estern mit Hilfe von Florisil säulenchromatographisch gereinigt und anschließend die Gehalte UV-spektroskopisch bestimmt. Aufgrund der Ähnlichkeit der UV-Spektren beider Wirkstoffe ist aber eine genaue Analyse nur schwer möglich. Die IR-spektroskopische Messung von 2,4-D + 2,4,5-T, die von BARETTE und PAYFER (3) beschrieben wurde, fällt da schon wesentlich günstiger aus. PURSLEY und SCHALL (4) leiteten dann die gaschromatographische Analyse dieser Wirkstoffkombination ein, wobei sie zuvor die Phenoxyalkansäure mit Bortrichlorid in Methanol in die entsprechenden Methylester überführten.

Die hier dargestellte Analysenmethode wurde in einem umfangreichen Ringversuch des DAPA eingehend getestet. Teilnehmer dieser Ringanalyse waren die Laboratorien der Firmen BASF, Bayer AG, C. H. Boehringer u. Sohn, Chemie Linz AG, Merck, Schering AG und Verdugt. Außerdem beteiligte sich die Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft.

Erwähnt sei noch, daß die Verwendung eines inneren Standards lediglich den Zweck hat, eine exakte Zuordnung der einzelnen Komponenten zu ermöglichen. Bei laufend durchzuführenden Routinekontrollen kann daher nach den ersten Analysen auf die weitere Zugabe des inneren Standards verzichtet und somit Arbeitszeit eingespart werden.

Voraussetzung für eine solche Handhabung ist jedoch eine relativ hohe Reinheit der teeznuskhnen Wirkstoffe von 94% und darüber. Sollten jedoch die Reinheiten der Phenoxyalkansäuren, die zu Formulierungen verarbeitet werden, auf niedrigere Gehalte absinken, so kann der innere Standard zur exakten Gehaltsberechnung herangezogen werden.

### 2. Beschreibung der Wirkstoffe

#### 2.1. Erster Wirkstoff

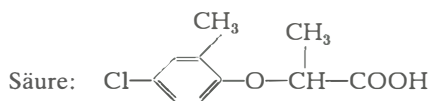
##### 2.1.1. Chemische Bezeichnung

d, l-2-(2-Methyl-4-chlor-phenoxy)-propionsäure  
(als Kalium- bzw. Dimethylaminsalz)

##### 2.1.2. Common name

Säure: Mecoprop

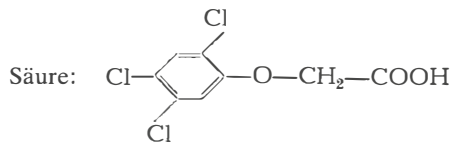
##### 2.1.3. Strukturformel



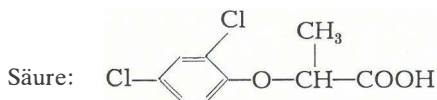
##### 2.1.4. Summenformel

Säure:  $C_{10}H_{11}ClO_3$

- Kalium-Salz:  $C_{10}H_{10}ClKO_3$   
 Dimethylamin-Salz:  $C_{12}H_{18}ClNO_3$
- 2.1.5. Molekulargewicht  
 Säure: 214,6  
 Kalium-Salz: 252,7  
 Dimethylamin-Salz: 259,7
- 2.1.6. Synonyme  
 Säure: CMPP, MCPP
- 2.2. *Zweiter Wirkstoff*
- 2.2.1. Chemische Bezeichnung  
 (2,4,5-Trichlor-phenoxy)-essigsäure (als Dimethyl- bzw. Diäthylsalz)
- 2.2.2. Common name  
 Säure: 2,4,5-T
- 2.2.3. Strukturformel

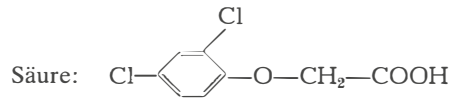


- 2.2.4. Summenformel  
 Säure:  $C_8H_5Cl_3O_3$   
 Dimethylamin-Salz:  $C_{10}H_{12}Cl_3NO_3$   
 Diäthylamin-Salz:  $C_{12}H_{16}Cl_3NO_3$
- 2.2.5. Molekulargewicht  
 Säure: 255,5  
 Dimethylamin-Salz: 300,6  
 Diäthylamin-Salz: 328,6
- 2.3. *Dritter Wirkstoff*
- 2.3.1. Chemische Bezeichnung  
 d, l-2-(2,4-Dichlor-phenoxy)-propionsäure (als Dimethyl- bzw. Diäthylaminsalz)
- 2.3.2. Common name  
 Säure: Dichlorprop
- 2.3.3. Strukturformel



- 2.3.4. Summenformel  
 Säure:  $C_9H_8Cl_2O_3$   
 Dimethylamin-Salz:  $C_{11}H_{15}Cl_2NO_3$   
 Diäthylamin-Salz:  $C_{13}H_{19}Cl_2NO_3$
- 2.3.5. Molekulargewicht  
 Säure: 235,1  
 Dimethylamin-Salz: 280,2  
 Diäthylamin-Salz: 308,2
- 2.3.6. Synonym  
 Säure: 2,4-DP
- 2.4. *Vierter Wirkstoff*
- 2.4.1. Chemische Bezeichnung  
 (2,4-Dichlor-phenoxy)-essigsäure (als Natrium- bzw. Dimethylaminsalz)
- 2.4.2. Common name  
 Säure: 2,4-D

## 2.4.3. Strukturformel



## 2.4.4. Summenformel

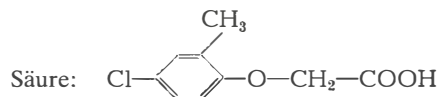
- Säure:  $C_8H_6Cl_2O_3$   
 Natrium-Salz:  $C_8H_5Cl_2NaO_3$   
 Monohydrat des Natrium-Salzes:  $C_8H_7Cl_2NaO_4$   
 Dimethylamin-Salz:  $C_{10}H_{13}Cl_2NO_3$

## 2.4.5. Molekulargewicht

- Säure: 221,0  
 Natrium-Salz: 243,0  
 Monohydrat des Natrium-Salzes: 261,0  
 Dimethylamin-Salz: 266,1

2.5. *Fünfter Wirkstoff*

- 2.5.1. Chemische Bezeichnung  
 (2-Methyl-4-chlor-phenoxy)-essigsäure (als Kalium- bzw. Dimethylaminsalz)
- 2.5.2. Common name  
 Säure: MCPA
- 2.5.3. Strukturformel



## 2.5.4. Summenformel

- Säure:  $C_9H_9ClO_3$   
 Kalium-Salz:  $C_9H_8ClKO_3$   
 Dimethylamin-Salz:  $C_{11}H_{16}ClNO_3$

## 2.5.5. Molekulargewicht

- Säure: 200,6  
 Kalium-Salz: 238,7  
 Dimethylamin-Salz: 245,7

3. **Gehaltsbestimmung**3.1. *Bestimmung der Gesamtsäure*

- 3.1.1. Reagenzien und Geräte  
 Bariumchloridlösung  
 Methanol p. a.  
 Äther p.a.  
 Methylenchlorid p. a.  
 Kochsalz, NaCl p. a.  
 2 N Schwefelsäure p. a.  
 0,1 N Natriumhydroxidlösung, eingestellt  
 Phasentrennpapier, Whatman, silicone treated, 1 PS  
 Indikatorpapier  
 Rotationsverdampfer  
 Potentiometer  
 Einstabmeßkette (Elektroden: Glas/Kalomel)  
 Meßkolben, 50 ml und 1000 ml  
 NS-Rundkolben, 200 ml  
 Scheidetrichter, 250 ml  
 Indikator: 1%ige methanolische Phenolphthaleinlösung, falls kein Potentiometer vorhanden  
 Ausblaspipette, 20 ml  
 Vollpipette, 50 ml  
 übliches Laborgerät

3.1.2. Durchführung der Extraktion und Titration

Eine Präparatmenge entsprechend 20 g Gesamtsäure (a g) wird auf 10 mg genau in einen 1000-ml-Meßkolben gewogen, unter Erwärmen in Wasser gelöst und nach dem Temperieren mit dem gleichen Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt.

50 ml dieser Lösung pipettiert man in einen 250-ml-Scheidetrichter, säuert mit 2 N Schwefelsäure an (Indikatorpapier), gibt weitere 5 ml 2 N Schwefelsäure sowie 2 g Kochsalz dazu und fällt so die Gesamtsäure. Die Säure wird mit 35 ml Methylenchlorid<sup>1)</sup> extrahiert und die Extraktion dreimal mit je 15 ml Methylenchlorid wiederholt. Die vereinigten Extrakte wäscht man viermal mit je 15 ml Wasser neutral. Nach dem vierten Waschvorgang wird das letzte Washwasser mit Bariumchloridlösung auf Sulfat geprüft. Die vereinigten Methylenchloridextrakte werden durch Phasentrennpapier in einen 200-ml-NS-Rundkolben filtriert, um eventuelle Wasserreste zu entfernen. Die Lösung engt man fast bis zur Trockne ihres Volumens ein, überführt sie in einen 50-ml-Meßkolben, temperiert und füllt mit Äther bis zur Marke auf. 20 ml dieser Lösung werden in ein 150-ml-Becherglas pipettiert und anschließend die Pipette mit etwas Methanol nachgespült. Nach Zugabe von ca. 100 ml Methanol/Wasser 1:1 titriert man potentiometrisch oder unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit 0,1 N Natronlauge (b ml).

3.1.3. Berechnung der Gesamtsäure

Die Gesamtsäure wird mit einem Mischmolekulargewicht, das anhand der Zusammensetzung der Ester aus dem Gaschromatogramm ermittelt wird (s. 3.1.4), nach folgender Formel berechnet:

$$\% \text{ Gesamtsäure} = \frac{b \times \text{MG} \times 0,5}{a}$$

- b = Verbrauch 0,1 N NaOH in ml (b ml)
- a = Einwaage in g (a g)
- MG = Mischmolekulargewicht

3.1.4. Berechnung des Mischmolekulargewichtes

Das Mischmolekulargewicht errechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{MG} = \sum \frac{(F_n \times \text{MG}_n)}{F_i}$$

- F<sub>n</sub> = Flächenprozent des einzelnen Esters
- MG = Mischmolekulargewicht
- MG<sub>n</sub> = Molekulargewicht der zu dem betreffenden Ester gehörenden Säure
- F<sub>i</sub> = Summe der Flächenprocente aller Ester

Beispiel zur Berechnung des Mischmolekulargewichtes eines Kombinationspräparates mit Mecoprop und 2,4,5-T

	R	Flächen-% des Esters	MG <sub>n</sub>	Flächen-% × MG <sub>n</sub>
MPP	0,32	0,60	180,20	108,12
6-Cl-MPP	0,73	1,47	214,65	315,53
4-Cl-MPP	1,0	65,63	214,65	14 087,48
4,6-Dichlor-MPP	1,39	0,70	249,09	174,36
2,4,5-T	1,86	30,65	255,52	7 831,69
2,3,6-T	1,94	0,12	255,52	30,66
Summe		99,17		22547,84

$$\text{Mischmolekulargewicht: } \frac{22547,84}{99,17} = 227,36$$

<sup>1)</sup> Bei Emulsionsbildung kann durch Verwendung von Äther als Extraktionsmittel Abhilfe geschaffen werden.

Beispiel zur Berechnung des Mischmolekulargewichtes eines Kombinationspräparates mit 2,4-D und MCPA

	R	Flächen-% des Esters	MG <sub>n</sub>	Flächen-% × MG <sub>n</sub>
MPA	0,35	0,15	166,2	24,9
2-Cl-Phenoxy-essigsäure	0,56	0,05	186,6	9,3
4-Cl-Phenoxy-essigsäure	0,63	0,12	186,6	22,4
6-Cl-MPA	0,80	2,39	200,6	479,4
4-Cl-MPA	1,0	47,24	200,6	9476,3
2,6-D	1,06	0,79	221,0	174,6
2,4-D	1,30	47,26	221,0	10444,5
4,6-Dichlor-MPA	1,45	1,24	235,1	291,5
Summe		99,24		20922,9

$$\text{Mischmolekulargewicht: } \frac{20922,9}{99,24} = 210,83$$

Beispiel zur Berechnung des Mischmolekulargewichtes eines Kombinationspräparates mit 2,4-DP und 2,4,5-T

	R	Flächen-% des Esters	MG <sub>n</sub>	Flächen-% × MG <sub>n</sub>
2,6-DP	0,79	3,05	235,12	717,12
2,4-DP	1,0	69,15	235,12	16 158,55
2,4,5-T	1,14	24,21	255,52	6 186,14
2,3,6-T	1,23	0,20	255,52	51,10
Summe		96,61		23 212,91

$$\text{Mischmolekulargewicht: } \frac{23212,91}{96,61} = 240,27$$

3.2. Gaschromatographische Bestimmung der Reinsäuren

3.2.1. Reagenzien und Geräte

- Äther
  - Methylenchlorid
  - ätherische Diazomethanolösung
  - Stickstoff
  - Helium
  - CMPP
  - 2,4,5-T
  - 2,4-D
  - MCPA
  - 2,4-DP
- } rein, Eichsubstanzen

Gaschromatograph, z. B. Varian Aerograph 1800, mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor

- 10' × 1/8" SS-Säule, gefüllt mit 10% Apiezon M auf Chromosorb W, AW + DMCS, 80/100 mesh
- 1 µl Hamilton-Injektionsspritze
- Pipette
- Schliff-Erlenmeyer, 100 ml
- Meßkolben 50 ml

3.2.2. Gaschromatographische Bestimmung der Flächenkorrekturen

Zur Herstellung der Eichlösungen I bis V sind folgende Phenoxyalkansäuren auf 0,1 mg genau in einen 50-ml-Meßkolben einzuwiegen, unter Schütteln in Äther zu lösen und nach dem Temperieren bis zur Marke aufzufüllen:

- Eichlösung I: 1200 mg 4-CMPP (c mg)
- Eichlösung II: 1000 mg 4-MCPA (d mg)
- Eichlösung III: 1000 mg 2,4-D (e mg)

Eichlösung IV: 450 mg 2,4,5-T (f mg)

Eichlösung V: 750 mg 2,4-DP (g mg)

Für die Bestimmung des Flächenkorrekturfaktors von 2,4,5-T in CMPP-2,4,5-T-Kombinationspräparaten verwendet man die Eichlösung I und IV und bezieht auf CMPP mit dem Faktor 1. Dazu werden je 5 ml der beiden Eichlösungen in einen 100-ml-Schliff-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit Diazomethanolung verestert (5). Die Reaktion ist beendet, wenn die Gelbfärbung 5 Minuten beständig ist. Das überschüssige Diazomethan und der Äther werden mit Stickstoff abgeblasen. Der Rückstand wird mit 0,1 ml Methylchlorid versetzt.

Analog verfährt man bei der Bestimmung des Flächenkorrekturfaktors für 2,4-D in 2,4-D-MCPA-Kombinationspräparaten unter Verwendung der Eichlösungen II und III sowie für 2,4-DP in 2,4-DP-2,4,5-T-Kombinationspräparaten, für die entsprechende Eichlösungen IV und V eingesetzt werden.

Das erzielte Estergemisch wird in den Gaschromatographen injiziert und unter den nachstehenden Bedingungen das Chromatogramm gefertigt.

## GC-Bedingungen

Injizierte Menge:	1,0 µl
Trärgas:	Helium 30 ml/min
Injektortemperatur:	270 °C
Detektortemperatur:	250 °C
Kolonntemperatur:	isotherm <sup>2)</sup>
	170 °C (Mecoprop + 2,4,5-T)
	190 °C (2,4,-D + MCPA)
	180 °C (2,4-DP + 2,4,5-T)
Integrator:	Peak-Detektor = 30/7 Basislinien- korrektur = 3
Schreiber:	1 cm/min Papiervorschub

Der Korrekturfaktor wird nach folgender Formel berechnet:

$$K_{i,2,4,5-T} \quad (4\text{-CMPP} = 1) = \frac{f \times C_3}{c \times F}$$

c = Einwaage 4-CMPP in Eichlösung I (c mg)  
f = Einwaage 2,4,5-T in Eichlösung IV (f mg)  
C = Fläche 4-CMPP aus Eichlösung I (mm<sup>2</sup>)<sup>4)</sup>  
F = Fläche 2,4,5-T aus Eichlösung IV (mm<sup>2</sup>)<sup>4)</sup>

oder

$$K_{i,2,4-D} \quad (4\text{-MCPA} = 1) = \frac{e \times D}{d \times E}$$

d = Einwaage 4-MCPA in Eichlösung II (d mg)  
e = Einwaage 2,4-D in Eichlösung III (e mg)  
D = Fläche 4-MCPA aus Eichlösung II (mm<sup>2</sup>)<sup>4)</sup>  
E = Fläche 2,4-D aus Eichlösung III (mm<sup>2</sup>)<sup>4)</sup>

oder

$$K_{i,2,4,5-T} \quad (2,4\text{-DP} = 1) = \frac{f \times G_3}{g \times F}$$

g = Einwaage 2,4-DP in Eichlösung V (g mg)  
f = Einwaage 2,4,5-T in Eichlösung IV (f mg)  
G = Fläche 2,4-DP aus Eichlösung V (mm<sup>2</sup>)<sup>4)</sup>  
F = Fläche 2,4,5-T aus Eichlösung IV (mm<sup>2</sup>)<sup>4)</sup>

## 3.2.3. Durchführung der Reinsäurebestimmung

5 ml der nach 3.1.2 gewonnenen Lösung werden in einen 100-ml-Schliff-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit Diazomethanolung verestert. Die Reaktion ist beendet, wenn die Gelbfärbung 5 Minuten beständig ist. Das überschüssige Diazomethan und der Äther werden mit Stickstoff abgeblasen. Danach gibt man ca. 5 mg Myristinsäuremethylester als Standard für die Bestimmung der relativen Retentionen hinzu. Bei Routineuntersuchungen kann auf die Zugabe des Standards verzichtet werden. Der Rückstand wird mit 0,1 ml Methylchlorid versetzt.

## Gaschromatographische Bestimmung

1 µl des Estergemisches wird in den Gaschromatographen injiziert und unter den in 3.2.2 genannten Bedingungen das Chromatogramm gefertigt.

Die relativen Retentionen für CMPP und 2,4,5-T als Methylester betragen dann:

4-Cl-o-Kresol-MÄ	0,18
MPP-ME	0,25
6-Cl-MPP-ME	0,41
4-CIMPP-ME	0,51
4,6-Dichlor-MPP-ME	0,89
Myristinsäure-ME	1,0
2,4,5-T-ME	1,58
2,3,6-T-ME	1,76

Die relativen Retentionen betragen entsprechend für MCPA und 2,4-D als Methylester:

4-Cl-o-Kresol-MÄ	0,17
MPA-ME	0,21
6-Cl-MPA-ME	0,44
4-Cl-MPA-ME	0,60
2,6-D-ME	0,63
2,4-D-ME	0,86
Myristinsäure-ME	1,0

Die relativen Retentionen für 2,4-DP und 2,4,5-T als Methylester lauten:

2,6-DP-ME	0,56
2,4-DP-ME	0,70
Myristinsäure-ME	1,0
2,4,5-T-ME	1,57
2,3,6-T-ME	1,74

## 3.2.4. Berechnung

Die nach 3.1.3. erhaltene Gesamtsäure wird zugrunde gelegt. Die Peakflächen im Chromatogramm, mit Ausnahme von Myristinsäuremethylester und vorhandenem Lösungsmittel, werden gleich 100% gesetzt.

Für CMPP-2,4,5-T-Kombinationspräparate gilt:

$$\% \text{ Reinsäure}_{4\text{-CMPP}} = \frac{F_k \times GS}{F}$$

$$\% \text{ Reinsäure}_{2,4,5-T} = \frac{F_k \times GS \times K_f}{F}$$

F<sub>k</sub> = Fläche des 4-CMPP bzw. 2,4,5-T-Esters (mm<sup>2</sup>)

<sup>2)</sup> Eine günstigere Trennung des Substanzgemisches erzielt man mit Hilfe eines Temperaturprogrammes, z. B. isotherm bei 170 °C beginnen, nach Ende der ersten Hauptkomponente mit 10 °C/min bis 200 °C aufheizen und die Messung bei 200 °C nach 15 min beenden.

<sup>3)</sup> Es ist empfehlenswert, die Bestimmung des Korrekturfaktors mehrfach zu wiederholen und das arithmetische Mittel der Einzelbestimmungen als Korrekturfaktor einzusetzen.

<sup>4)</sup> Die Peakflächen werden nach der Formel F = Höhe × Breite in halber Höhe in mm<sup>2</sup> berechnet. Ein Integrator liefert den mm<sup>2</sup> entsprechende Impulszahlen.

Tabelle 1. Feste Formulierung aus Mecoprop- und 2,4,5-T-Salzen

Labor	Gesamtsäure				Reinsäure Mecoprop				Reinsäure 2,4,5-T					
	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.		
1	4	46,53	0,31	0,67	4	30,05	0,68	2,27	4	14,43	0,50	3,46		
2	4	46,55	0,26	0,57	4	33,38	0,19	0,57	4	13,18	0,10	0,76		
3	4	45,53	0,78	1,71	4	32,20	0,22	0,67	4	13,30	0,36	2,71		
4	4	45,80	0,16	0,36	4	30,30	0,08	0,27	4	14,40	0,08	0,57		
5	4	47,38	0,46	0,97	4	32,15	0,45	1,40	4	13,63	0,31	2,27		
6	4	45,95	0,42	0,91	4	30,90	0,22	0,70	4	13,65	0,25	1,84		
7	4	47,78	0,15	0,31	4	32,30	0,08	0,25	4	13,58	0,22	1,63		
$\bar{x}$	Ringmittelwert			46,50				31,59				13,75		
N	Anzahl der Untersuchungen			28				28				27		
$s_r$ abs.	Ringstandardabweichung abs.			0,86				1,16				0,53		
$s_r$ rel.	Ringstandardabweichung rel.			1,85				3,67				3,87		
Vertrauensbereich der Einzelwerte				$46,50 \pm 2,38$					$31,59 \pm 3,21$					$13,75 \pm 1,47$
$\mu_{99} = \bar{x} \pm s \cdot t$				$44,11 - 48,88$					$28,38 - 34,80$					$12,28 - 15,22$
Homogenität der Varianzen nach Cochran ( $\alpha = 0,01$ )				homogen					homogen					homogen
									nach Herausnahme von Labor 1					

Tabelle 2. Flüssige Formulierung aus Mecoprop- und 2,4,5-T-Salzen

Labor	Gesamtsäure				Reinsäure Mecoprop				Reinsäure 2,4,5-T					
	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.		
1	4	31,93	0,26	0,82	4	21,35	0,17	0,81	4	8,90	0,29	3,26		
2	4	29,10	0,22	0,74	4	21,13	0,15	0,71	4	7,98	0,17	2,14		
3	4	32,00	1,18	3,69	4	23,00	1,08	4,71	4	8,78	0,36	4,10		
4	4	31,45	0,49	1,57	4	21,88	0,86	3,94	4	8,75	0,48	5,48		
5	4	33,43	0,40	1,21	4	22,40	0,62	2,75	4	9,75	0,31	3,19		
6	4	32,55	0,41	1,27	4	22,40	0,24	1,09	4	9,35	0,13	1,38		
7	4	33,13	0,32	0,97	4	22,68	0,46	2,02	4	8,98	0,17	1,90		
$\bar{x}$	Ringmittelwert			31,94				22,12				8,93		
N	Anzahl der Untersuchungen			28				28				28		
$s_r$ abs.	Ringstandardabweichung abs.			1,44				0,85				0,58		
$s_r$ rel.	Ringstandardabweichung rel.			4,50				3,83				6,50		
Vertrauensbereich des Einzelwertes				$31,94 \pm 3,99$					$22,12 \pm 2,36$					$8,93 \pm 1,61$
$\mu_{99} = \bar{x} \pm s \cdot t$				$27,95 - 35,93$					$19,76 - 24,48$					$7,32 - 10,54$
Homogenität der Varianzen nach Cochran ( $\alpha = 0,01$ )				homogen					homogen					homogen
				nach Herausnahme von Labor 3										

Tabelle 3. Feste Formulierung aus 2,4-D- und MCPA-Salzen

Labor	Gesamtsäure				Reinsäure 4-MCPA				Reinsäure 2,4-D					
	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.		
1	4	78,70	0,20	0,25	4	38,50	0,77	2,01	4	37,60	0,85	2,26		
2	4	78,35	0,66	0,84	4	40,20	0,29	0,73	4	37,53	0,74	1,97		
3	4	79,48	0,42	0,53	4	37,68	0,10	0,25	4	39,20	0,47	1,20		
4	4	79,13	0,53	0,66	4	36,83	0,61	1,66	4	39,03	0,26	0,67		
5	4	80,30	0,22	0,27	4	38,05	0,66	1,74	4	39,23	0,53	1,36		
6	4	79,90	1,09	1,36	4	39,35	0,47	1,18	4	38,18	0,50	1,31		
7	4	78,55	0,52	0,66	4	40,03	0,69	1,74	4	37,68	0,74	1,97		
$\bar{x}$	Ringmittelwert			79,24				38,66				38,30		
N	Anzahl der Untersuchungen			28				28				28		
$s_r$ abs.	Ringstandardabweichung abs.			0,86				1,28				0,88		
$s_r$ rel.	Ringstandardabweichung rel.			1,09				3,32				2,29		
Vertrauensbereich des Einzelwertes				$79,24 \pm 2,38$					$38,66 \pm 3,54$					$38,30 \pm 2,43$
$\mu_{99} = \bar{x} \pm s \cdot t$				$76,86 - 81,61$					$35,12 - 42,20$					$35,87 - 40,73$
Homogenität der Varianzen nach Cochran ( $\alpha = 0,01$ )				homogen					homogen					homogen

Tabelle 4. Flüssige Formulierung aus 2,4-D- und MCPA-Salzen

Labor	Gesamtsäure				Reinsäure 4-MCPA				Reinsäure 2,4-D					
	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.		
1	4	45,50	0,18	0,40	4	21,40	0,24	1,14	4	22,10	0,39	1,77		
2	4	46,03	0,38	0,82	4	23,45	0,31	1,33	4	21,90	0,29	1,34		
3	4	45,70	0,24	0,54	4	21,50	0,14	0,66	4	22,15	0,21	0,94		
4	4	45,43	0,44	0,97	4	21,23	0,13	0,59	4	21,73	0,28	1,27		
5	4	47,00	0,12	0,25	4	21,65	0,10	0,46	4	22,78	0,19	0,83		
6	4	43,65	0,06	0,13	4	20,63	0,05	0,24	4	20,80	0,00	0,00		
7	4	45,63	0,21	0,45	4	22,60	0,65	2,87	4	21,85	0,25	1,15		
$\bar{x}$	Ringmittelwert			45,56				21,78				21,90		
N	Anzahl der Untersuchungen			28				28				28		
$s_r$ abs.	Ringstandardabweichung abs.			0,97				0,93				0,60		
$s_r$ rel.	Ringstandardabweichung rel.			2,13				4,26				2,75		
Vertrauensbereich des Einzelwertes				$45,56 \pm 2,69$					$21,78 \pm 2,58$					$21,90 \pm 1,66$
$\mu_{99} = \bar{x} \pm s \cdot t$				$42,87 - 48,25$					$19,20 - 24,36$					$20,24 - 23,56$
Homogenität der Varianzen nach Cochran ( $\alpha = 0,01$ )				homogen					homogen nach Herausnahme von Labor 7					homogen

Tabelle 5. Flüssige Formulierung aus 2,4-DP- und 2,4,5-T-Salzen

Labor	Gesamtsäure				Reinsäure 2,4-DP				Reinsäure 2,4,5-T					
	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.	$n_i$	$\bar{x}$	$s_r$ abs.	$s_r$ rel.		
1	5	39,52	0,43	1,08	5	27,10	0,26	0,98	5	10,22	0,25	2,44		
2	5	40,02	0,19	0,48	5	27,16	0,15	0,56	5	10,22	0,16	1,57		
3	4	42,13	0,96	2,28	4	29,28	0,53	1,82	4	10,13	0,29	2,84		
4	5	40,80	0,24	0,60	5	29,76	0,30	1,02	5	9,50	0,40	4,21		
5	5	40,76	0,15	0,37	5	29,66	0,23	0,78	5	9,80	0,12	1,22		
6	4	40,65	0,30	0,74	4	28,50	0,18	0,64	4	9,50	0,08	0,86		
7	5	41,36	0,36	0,87	5	28,66	0,30	1,04	5	10,16	0,09	0,88		
$\bar{x}$	Ringmittelwert			40,71				28,57				9,94		
N	Anzahl der Untersuchungen			33				33				33		
$s_r$ abs.	Ringstandardabweichung abs.			0,87				1,09				0,37		
$s_r$ rel.	Ringstandardabweichung rel.			2,15				3,82				3,71		
Vertrauensbereich des Einzelwertes				$40,71 \pm 2,38$					$28,57 \pm 2,98$					$9,94 \pm 1,01$
$\mu_{99} = \bar{x} \pm s \cdot t$				$38,33 - 43,09$					$25,59 - 31,55$					$8,93 - 10,95$
Homogenität der Varianzen nach Cochran ( $\alpha = 0,01$ )				homogen					homogen					homogen
				nach Herausnahme von Labor 3										

GS = % Gesamtsäure

F = Summe aller korrigierten und nicht korrigierten Flächen, außer den Flächen von Myristinsäuremethyl-ester und vorhandenem Lösungsmittel ( $\text{mm}^2$ ) $K_f$  = Korrekturfaktor von 2,4,5-T-Säure

Für 2,4-D-MCPA-Kombinationspräparate gilt:

$$\% \text{ Reinsäure}_{4\text{-MCPA}} = \frac{F_k \times \text{GS}}{F}$$

$$\% \text{ Reinsäure}_{2,4\text{-D}} = \frac{F_k \times \text{GS} \times K_f}{F}$$

 $F_k$  = Fläche des 2,4-D bzw. 4-MCPA-Esters ( $\text{mm}^2$ ) $K_f$  = Korrekturfaktor von 2,4-D

Für 2,4-DP-2,4,5-T-Kombinationspräparate gilt:

$$\% \text{ Reinsäure}_{2,4\text{-DP}} = \frac{F_k \times \text{GS}}{F}$$

$$\% \text{ Reinsäure}_{2,4,5\text{-T}} = \frac{F_k \times \text{GS} \times K_f}{F}$$

 $F_k$  = Fläche des 2,4-DP bzw. 2,4,5-T-Esters ( $\text{mm}^2$ ) $K_f$  = Korrekturfaktor für 2,4,5-T

#### 4. Ergebnisse der Ringanalysen

In Analogie zu Teil I (1) wurden die statistischen Berechnungen unter Verwendung der gleichen Randbedingungen durchgeführt. Dabei ergaben sich für die einzelnen Kombinationspräparate die Tab. 1–5.

Die Ringversuche, an denen sich wiederum 10 Laboratorien beteiligten, führten unter Berücksichtigung der schwierigen Materie zu einem insgesamt guten Ergebnis.

#### Literatur

- (1) RÖDER, C., und LAASS, H.: Beitrag zur Analytik der Phenoxyalkansäuren, Teil I, Nachrichtenbl. des deut. Pflanzdienstes **28**, 170 (1976).
- (2) MILNER, M., HOLZER, F., und LEARY, J.: Simultaneous determination of esters of 2,4-D and 2,4,5-T in pesticide formulation. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **46** (4), 655 (1963).
- (3) BARETTE, J., und PAYFER, R.: Determination of 2,4-D and 2,4,5-T as simple constituents and as mixed constituents in commercial ester formulations. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **45**, 517 (1962).
- (4) PURSLEY, P., und SCHALL, E.: Gaschromatographic determination of 2,4-D and 2,4,5-T in commercial formulations. J. Assoc. Offic. Agr. Chemists **48** (2), 327 (1965).
- (5) p-Tolylsulfonylnitrosamid zur Herstellung von Diazomethan, Firma Merck (1970).