

Aus dem Deutschen Arbeitskreis für Pflanzenschutzmittelanalytik (DAPA)\*

# Analysenmethode zur Bestimmung des Gesamtquecksilbers in Hg-haltigen Pflanzenbehandlungsmitteln

## Method for the Determination of Total Mercury in Mercury Containing Pesticide Formulations

Von H. Heinen, G. Ortner und W. Weinmann

### Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, die mit nur zwei verschiedenen Aufschlüssen, die Untersuchung aller Hg-haltigen Pflanzenbehandlungsmittelwirkstoffe und ihrer Formulierungen auf den Hg-Gehalt gestattet.

Die Methode wurde in einer Ringanalyse des DAPA getestet und die Ergebnisse statistisch ausgewertet.

Mit einer relativen Standardabweichung von  $s_R$  0,4–1,0 (% rel) für die Wirkstoffe und von  $s_R$  1,0–6,0 (% rel) für die Formulierungen und Kombinationspräparate ist die Methode als gut zu bezeichnen.

### Abstract

A method is described for the determination of Hg in all pesticide active ingredients and their formulations with a Hg-content of 1–3%.

In contrary to the previous methods there are only two kinds of mineralisation necessary.

The method was proved in an enquête in the German Working Party for Pesticide Analysis (DAPA). With relative standard deviation of  $s_R$  0.4–1.0 (% rel) for active ingredients and of  $s_R$  1.0–6.0 (% rel) for all formulations (inclusive mixed formulations), the method can be considered as suitable.

Die Bestimmung des Gesamtquecksilbers ist bei Hg-haltigen Pflanzenbehandlungsmitteln ein sehr schnelles und in den meisten Fällen auch voll ausreichendes Verfahren zur Qualitätskontrolle. Nur in besonderen Fällen wird die Bestimmung des Gehaltes eines Mittels an den Organoquecksilberverbindungen notwendig.

Allen Methoden zur Bestimmung des Gesamtquecksilbers ist gemeinsam ein erster Analysenabschnitt zur Überführung der Verbindung in ionisches oder metallisches Quecksilber. Die eigentliche Bestimmung des Quecksilbers im zweiten Analysenabschnitt hat jedoch Rückwirkungen auf die Mineralisierung des ersten Abschnittes.

Der „CIPAC Report on the Analysis of Mercury in Technical Organomercurials and their Formulations“ 5th Edition, May 1969, Plant Pathology Laboratory, Hatching Green, Harpenden, Herts, England, gibt demzufolge in zwei Tabellen (S. 52 und 53) eine Vielzahl von Aufschluß- und Bestimmungsverfahren wieder, die für die verschiedenen Hg-Verbindungen und ihre Formulierungen zu verwenden sind.

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

Es ist nun ohne Zweifel ein Nachteil, wenn eine Reihe von Methoden nebeneinander erforderlich ist, um die Hg-haltigen Pflanzenbehandlungsmittel zu untersuchen. Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, eine Methode zu finden, die die Untersuchung aller Hg-haltigen Pflanzenbehandlungsmittel ermöglicht.

Nach der Entscheidung für die jodometrische Titration des Quecksilbers mit potentiometrischer Endpunktbestimmung konnte ein System von zwei Aufschlußverfahren gefunden werden, mit dem alle bisher geprüften typischen Vertreter von Pflanzenbehandlungsmittelwirkstoffen und ihren Formulierungen zufriedenstellend analysiert werden konnten. Diese Methode wurde in einer Enquête des DAPA geprüft.

### A. Beschreibung der Analysenmethode

#### 1. Anwendungsbereich

Die Methode kann mit dem Aufschluß 1 zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes von allen Hg-haltigen Pflanzenbehandlungsmitteln verwandt werden. Auch alle Formulierungen mit Farbstoffen, Kohlenwasserstoffen, Eisenoxid, Magnesiumstearat, Magnesium-, Natriumcarbonat, übliche organische Formulierungsstoffe sowie mit Anthrachinon, Dithiocarbamaten lassen sich untersuchen. Selbst die Analyse von Kombinationspräparaten mit Organochlorinsektiziden wie Lindan oder Organochlorfungiziden wie Hexachlorbenzol bereitet keine Schwierigkeiten.

Bei Formulierungen, die Calciumsalze oder Silikone enthalten, ist es vorteilhafter, den Aufschluß 2 zu verwenden, da beim Aufschluß mit Schwefelsäure Calciumsulfat gebildet wird, das Quecksilber einschließt, und Silikone nicht vollständig aufgeschlossen werden.

Nicht vollständig aufgeschlossene anorganische Hilfsstoffe bewirken keinen systematischen Fehler, Halogenide, Pseudohalogenide und Azide stören nicht, da sie beim Aufschluß beseitigt werden.

#### 2. Prinzip der Methode

Die Probe wird entweder mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure (Aufschluß 1) oder mit rauchender Salpetersäure und Perchlorsäure (Aufschluß 2) mineralisiert und das Quecksilber mit Kaliumjodid potentiometrisch bestimmt.

#### 3. Geräte

Potentiometer oder Potentiograph

Referenzelektrode:

Kalomelektrode, deren Stromschlüssel anstelle von gesättigtem Kaliumchlorid mit gesättigtem Kaliumnitrat gefüllt wird (vgl. Anmerkung 1).

Indikatorelektrode:

Silberjodid-Elektrode: Einen spiralförmig gedrehten Platindraht oder ein Platinblech in eine Silberjodid-Schmelze (AgJ) so eintauchen, daß nach dem Entfernen der Platinelektrode aus der Schmelze ein lückenloser Überzug an Silberjodid auf dem Platin verbleibt (vgl. Anmerkung 2).

Titriergefäß

Aufschlußapparatur (s. Abb. 1)

Mikrobürette, graduirt auf 0,01 ml

Bürette, 50 ml

#### 4. Reagenzien

Konz. Schwefelsäure p.a.,  $d = 1,84$

Rauchende Salpetersäure,  $d = 1,505$

Perchlorsäure p.a. 75%ig,  $d = 1,67$

Harnstoff-Lösung: Etwa 200 g Harnstoff in 300 ml dest. Wasser lösen.

Kaliumnitrat-Lösung, gesättigt

0,1-N-Kaliumjodid-Lösung:

16,601 g Kaliumjodid p.a. (KJ) in einem 1-Liter-Meßkolben mit durch Stickstoff ausgespültem dest. Wasser zu 1 Liter lösen. Die Titerstellung mit 0,1-N-Silbernitratlösung potentiometrisch durchführen.

Harnstoff p.a.

Kaliumpermanganat-Lösung, gesättigt (ca. 5%)

Wasserstoffsuperoxid, ca. 30%ig

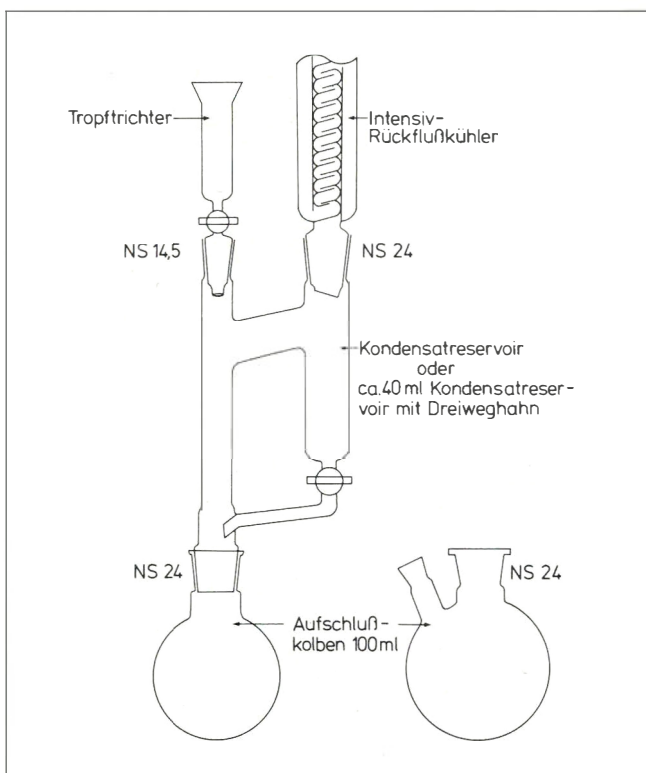
Fluorwasserstoffsäure

#### 5. Durchführung der Analyse

##### 5.1. Aufschluß mit konz. Schwefel-, rauchender Salpetersäure (Aufschluß 1)

Etwa 2 : P Gramm (= Wg) Substanz der Quecksilber-Formulierung auf 0,1 mg genau direkt in den 100-ml-Aufschlußkolben

Abb. 1. Apparatur für Naßaufschlüsse unter Rückfluß.



ben einwägen, wenn der zu erwartende prozentuale Quecksilbergehalt der Formulierung  $p$  Prozent beträgt. Bei reinen Quecksilber-Wirkstoffen die Einwaage so halten, daß der Verbrauch innerhalb einer Büettenfüllung von 50,0 ml bleibt.

Mit etwa 25 ml konz. Schwefelsäure die Wandung des Aufschlußkolbens abspülen.

Rückflußsammeler und Rückflußkühler (siehe Skizze) aufsetzen und die Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzen.

Die Gasflamme löschen, den Tropftrichter mit 10 ml rauchender Salpetersäure füllen und je nach Heftigkeit der Reaktion die Salpetersäure langsamer oder schneller unter gelegentlichem Schütteln des Aufschlußkolbens eintropfen lassen.

Nach vollständiger Zugabe der Salpetersäure die Gasflamme wieder anzünden, etwa 1 Stunde leicht sieden lassen und den Aufschlußkolben gelegentlich umschütteln.

Nach beendeter Mineralisierung etwa 10 ml dest. Wasser durch den Tropftrichter hinzufügen und bei geöffnetem Tropftrichter kurz schwach aufkochen, so daß die nitrosen Gase aus dem Rückflußkühler durch einen angelegten schwachen Sog entfernt werden. Etwa 10 ml Harnstoff-Lösung durch den Tropftrichter hinzufügen und erneut kurz aufkochen. Rückflußsammeler und -kühler sorgfältig mit dest. Wasser in den Titrierbecher überspülen und, wenn Verdacht auf vorhandene nitrose Gase besteht, weitere 2–5 g Harnstoff hinzufügen.

##### 5.2. Aufschluß mit 75%iger Perchlorsäure und rauchender Salpetersäure (Aufschluß 2)

Probe einwägen wie unter 5.1., und mit etwa 25 ml rauchender Salpetersäure die Wandung des Aufschlußkolbens abspülen. Den Rückflußsammeler und -kühler aufsetzen und durch den seitlichen Tropftrichter 10 ml Perchlorsäure zutropfen lassen. Unter öfterem Schütteln das Reaktionsgemisch langsam zum Sieden erhitzen.

Etwa 2 Stunden sieden lassen unter gelegentlichem Umschütteln des Aufschlußkolbens. Nach beendeter Mineralisierung etwa 10 ml dest. Wasser durch den Tropftrichter hinzufügen und bei geöffnetem Tropftrichter kurz schwach aufkochen, so daß die nitrosen Gase aus dem Rückflußkühler durch einen angelegten schwachen Sog entfernt werden.

Anwesende Halogenide werden gegebenenfalls durch Kaliumpermanganat in das Halogen überführt und verkocht: Kaliumpermanganatlösung durch den Tropftrichter in Portionen von 1 ml zugeben, bis die Aufschlußlösung violettbraun gefärbt ist. 10 Minuten leicht sieden lassen. Tropfenweise (Tropftrichter) Wasserstoffperoxid zusetzen, bis die Lösung entfärbt ist. Überschüssiges Peroxid durch 10 Minuten Kochen entfernen<sup>1)</sup>. Etwa 10 ml Harnstoff-Lösung durch den Tropftrichter hinzufügen und erneut kurz aufkochen.

Rückflußsammeler und -kühler sorgfältig mit dest. Wasser in den Titrierbecher überspülen und wenn Verdacht auf vorhandene nitrose Gase besteht, weitere 2 bis 5 g Harnstoff hinzufügen.

##### 5.3. Potentiometrische Titration mit Kaliumjodid

Mit 0,1-N-Kaliumjodid-Lösung gegen die Silberjodid-Indikatorelektrode auf den größten Potentialsprung titrieren. Wird die Potentialdifferenz pro Volumeneinheit zugesetzter Kaliumjodid-Lösung mit einem Potentiometer gemessen, so betragen die Schritte bei der Reagenzzugabe in der Nähe des Äquivalenzpunktes 2 Tropfen (= 0,05 ml) 0,1-N-Kalium-

<sup>1)</sup> Bei Anwesenheit von Silikonen ist ein Zusatz von 1 ml Fluorwasserstoff empfehlenswert.

Tabelle 1. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Wirkstoff W 1 und Aufschluß 1

Labor	Einzelwert	Mittelwert	Standardabweichung	VB (P = 95%)	
j	$x_{ij}$	$n_j$ $\bar{x}_j$	s (%) % abs % rel	$\bar{x}_j$ (n = 2) $\pm$ (% abs)	
1	10,24* 10,60 10,74 10,84	3 10,73	0,121 1,1	0,37	
2	10,43 10,57 10,64 10,69	4 10,58	0,113 1,1	0,25	
3	10,47 10,56 10,57 10,68	4 10,57	0,086 0,8	0,19	
4	10,34* 10,54 10,59 10,59	3 10,57	0,029 0,3	0,09	
5	10,51 10,55 10,62 10,63	4 10,58	0,057 0,5	0,13	
Ausreißer:		10,24* (Labor 1) 10,34* (Labor 4)			
$\bar{x}$ :		10,60 $\pm$ 0,05% abs			
$s_R$ (% abs):		0,097 FG = 17			
$s_R$ (% rel):		0,91			
R (% abs):		0,29 (P = 95%)			

Tabelle 2. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Wirkstoff W 2 und Aufschluß 1

Labor	Einzelwert	Mittelwert	Standardabweichung	VB (P = 95%)	
j	$x_{ij}$	$n_j$ $\bar{x}_j$	s (%) % abs % rel	$\bar{x}_j$ (n = 2) $\pm$ (% abs)	
1	32,23 32,28 32,32 32,33	4 32,29	0,045 0,1	0,10	
2	32,59 32,68 32,81 32,94	4 32,76	0,153 0,5	0,34	
3	33,05 33,14 33,18 33,47	4 33,21	0,182 0,6	0,41	
4	32,63 32,63 32,69 32,88	4 32,71	0,118 0,4	0,27	
5	32,78 32,80 32,81 32,82	4 32,80	0,017 0,1	0,04	
Ausreißer:		keine			
$\bar{x}$ :		32,75 $\pm$ 0,15% abs			
$s_R$ (% abs):		0,319 FG = 19			
$s_R$ (% rel):		0,97			
R (% abs):		0,94 (P = 95%)			

Tabelle 3. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Wirkstoff W 3 und Aufschluß 1

Labor	Einzelwert	Mittelwert	Standardabweichung	VB (P = 95%)	
j	$x_{ij}$	$n_j$ $\bar{x}_j$	s (%) % abs % rel	$\bar{x}_j$ (n = 2) $\pm$ (% abs)	
1	30,83 30,90 30,91 31,05	4 30,92	0,092 0,3	0,21	
2	30,94 31,00 31,23 31,23	4 31,10	0,152 0,5	0,34	
3	31,24 31,32 31,42 31,49	4 31,37	0,110 0,4	0,25	
4	31,39 31,45 31,46 31,66	4 31,49	0,117 0,4	0,26	
5	30,25 30,55 30,98 31,21	4 30,75	0,430* 1,4*	0,97*	
Ausreißer:		Labor 5 wegen signifikant zu großer Streuung eliminiert			
$\bar{x}$ :		31,22 $\pm$ 0,14% abs			
$s_R$ (% abs):		0,253 FG = 15			
$s_R$ (% rel):		0,81			
R (% abs):		0,76 (P = 95%)			

Tabelle 4. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Wirkstoff W 4 und Aufschluß 1

Labor	Einzelwert	Mittelwert	Standardabweichung	VB (P = 95%)	
j	$x_{ij}$	$n_j$ $\bar{x}_j$	s (%) % abs % rel	$\bar{x}_j$ (n = 2) $\pm$ (% abs)	
1	59,60 59,72 60,13 60,25	4 59,92	0,314* 0,5*	0,71*	
2	59,62 59,68 59,69 59,78	4 59,69	0,066 0,1	0,15	
3	59,38 59,39 59,51 60,51*	3 59,43	0,072 0,1	0,22	
4	59,11 59,12 59,13 59,21	4 59,14	0,046 0,1	0,10	
5	59,41 59,41 59,59 59,61	4 59,50	0,110 0,2	0,25	
Ausreißer:		Labor 1 wegen signifikant zu großer Streuung eliminiert; 60,51* (Labor 3)			
$\bar{x}$ :		59,44 $\pm$ 0,12% abs			
$s_R$ (% abs):		0,222 FG = 14			
$s_R$ (% rel):		0,37			
R (% abs):		0,67 (P = 95%)			

Tabelle 5. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Formulierung F 1 und Aufschluß 1

Labor j	Einzelwert		Mittelwert $\bar{x}_j$	Standardabweichung s (%)		VB (P = 95%) $\bar{x}_j$ (n = 2) ± (% abs)
	$x_{ij}$	$n_j$		% abs	% rel	
1	1,65	4	1,66	0,010	0,6	0,02
	1,66					
	1,67					
	1,67					
2	1,57	4	1,61	0,052	3,2	0,12
	1,57					
	1,61					
	1,68					
3	1,47	4	1,54	0,067	4,4	0,15
	1,52					
	1,54					
	1,63					
4	1,59	4	1,63	0,044	2,7	0,10
	1,60					
	1,66					
	1,68					
5	keine Abgabe					
Ausreißer: keine						
$\bar{x}$ :	1,61 ± 0,03% abs					
$s_R$ (% abs):	0,063 FG = 15					
$s_R$ (% rel):	3,94					
R (% abs):	0,19 (P = 95%)					

Tabelle 6. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Formulierung F 2 und Aufschluß 2

Labor j	Einzelwert		Mittelwert $\bar{x}_j$	Standardabweichung s (%)		VB (P = 95%) $\bar{x}_j$ (n = 2) ± (% abs)
	$x_{ij}$	$n_j$		% abs	% rel	
1	1,69	4	1,70	0,010	0,6	0,02
	1,69					
	1,69					
	1,71					
2	1,68	4	1,78	0,088	4,9	0,20
	1,71					
	1,81					
	1,87					
3	1,63	4	1,68	0,056	3,3	0,12
	1,66					
	1,69					
	1,76					
4	1,54	4	1,60	0,069	4,3	0,16
	1,57					
	1,60					
	1,70					
5	1,82	3	1,85	0,025	1,4	0,08
	1,85					
	1,87					
	2,05*					
Ausreißer: 2,05* (Labor 5)						
$\bar{x}$ :	1,71 ± 0,05% abs					
$s_R$ (* abs):	0,096 FG = 18					
$s_R$ (% rel):	5,63					
R (% abs):	0,29 (P = 95%)					

jodid-Lösung. Bei einem Verbrauch bis zu 10 ml ist eine Mikrobürette, graduiert auf 0,01 ml, zu benutzen. Verbrauch: V ml 0,1-N-Kaliumjodid-Lösung.

**Berechnung**

$$\frac{V \cdot 200,6 \cdot 100}{W \cdot 20\,000} = \frac{V \cdot 1,003}{W} = A \% \text{ Quecksilber,}$$

Atomgewicht: 200,6

**6. Berechnung des Quecksilbergehaltes**

**Anmerkungen**

1. Anstelle einer käuflichen Kalomelektrode, bei der die gesättigte Kaliumchlorid-Lösung des Stromschlüssels durch eine gesättigte Kalium- oder Ammoniumnitrat-Lösung ersetzt werden muß, kann auch mit Vorteil ein Titrierbecher mit seitlich angesetzter Bezugslektrode (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gesätt. KNO<sub>3</sub>) verwendet werden. Das Diaphragma der Bezugslektrode besteht aus einer Glasfilterplatte 106 aD 4 mit 10 mm Durchmesser (Fa. Schott, Mainz, Best.-Nr. 251010).
2. Zweckmäßigerweise wird das Silberjodid (es kann aus AgNO<sub>3</sub> und NaJ selbst hergestellt werden) in einem Nickel-löffel über kleiner Flamme oder im Quarzbecherglas geschmolzen, der Platindraht oder das Platinblech mehrere Male eingetaucht, so daß die Oberfläche des Platindrahtes möglichst lückenlos bedeckt ist. Ist die Elektrode nur teilweise mit Silberjodid bedeckt, so wird durch Erwärmen der Pt-Elektrode über einer Sparflamme des Bunsenbrenners das Silberjodid zum Fließen gebracht. Die Elektrode wird so gedreht, daß nach dem Erkalten alle Stellen des Platins gleich-

Tabelle 7. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Formulierung F 3 und Aufschluß 2

Labor j	Einzelwert		Mittelwert $\bar{x}_j$	Standardabweichung s (%)		VB (P = 95%) $\bar{x}_j$ (n = 2) ± (% abs)
	$x_{ij}$	$n_j$		% abs	% rel	
1	1,77	4	1,84	0,070	3,8	0,16
	1,79					
	1,89					
	1,91					
2	1,74	4	1,78	0,038	2,1	0,08
	1,77					
	1,79					
	1,83					
3	1,14	4	1,28*	0,153*	12,0*	0,34*
	1,19					
	1,33					
	1,48					
4	1,70	4	1,75	0,045	2,6	0,10
	1,74					
	1,75					
	1,81					
5	1,82	4	1,84	0,013	0,7	0,03
	1,83					
	1,84					
	1,85					
Ausreißer: Labor 3 eliminiert wegen signifikant zu großer Streuung und nicht gegebener Richtigkeit.						
$\bar{x}$ :	1,80 ± 0,03% abs					
$s_R$ (% abs):	0,058 FG = 15					
$s_R$ (% rel):	3,15					
R (% abs):	0,17 (P = 95%)					

Tabelle 8. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Formulierung F 4 und Aufschluß 1

Labor j	Einzelwert		Mittelwert $\bar{x}_j$	Standardabweichung s (%)		VB (P = 95%) $\bar{x}_j$ (n = 2) ± (% abs)
	$x_{ij}$	$n_j$		% abs	% rel	
1	5,85 5,86 5,90 5,44*	3	5,87	0,026	0,5	0,08
2	5,69 5,73 5,74 5,75	4	5,73	0,026	0,5	0,06
3	5,56* 5,68 5,71 5,73	3	5,71	0,025	0,4	0,08
4	5,76 5,78 5,78 5,81	4	5,78	0,021	0,4	0,05
5	5,77 5,81 5,83 5,87	4	5,82	0,042	0,7	0,09
Ausreißer:		5,44* (Labor 1) 5,56* (Labor 3)				
$\bar{x}$ :		5,78 ± 0,03% abs				
$s_R$ (% abs):		0,064 FG = 17				
$s_R$ (% rel):		1,10				
R (% abs):		0,19 (P = 95%)				

Tabelle 9. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Formulierung F 5 und Aufschluß 1

Labor j	Einzelwert		Mittelwert $\bar{x}_j$	Standardabweichung s (%)		VB (P = 95%) $\bar{x}_j$ (n = 2) ± (% abs)
	$x_{ij}$	$n_j$		% abs	% rel	
1	1,94 1,96 1,99 1,99	4	1,97	0,024	1,2	0,06
2	1,92 1,97 1,99 2,02	4	1,98	0,042	2,1	0,09
3	1,88 1,88 1,91 1,95	4	1,90	0,033	1,7	0,07
4	1,82 1,83 1,90 1,98	4	1,88	0,074	3,9	0,17
5	1,66 1,86					
Ausreißer:		keine Labor 5 nicht in die Auswertung einbezogen				
$\bar{x}$ :		1,93 ± 0,03% abs				
$s_R$ (% abs):		0,059 FG = 15				
$s_R$ (% rel):		3,07				
R (% abs):		0,18 (P = 95%)				

mäßig überzogen sind. Nach 20 bis 100 Titrationen muß der Silberjodidüberzug durch Einhalten in die Sparflamme erneut verteilt oder ganz erneuert werden.

3. Als Titriergefäß kann auch ein einfaches Becherglas mit käuflichen Elektroden (s. Anmerk. 1 und 2) benutzt werden.

## B. Ringanalyse des DAPA

### 1. Teilnehmer

C. H. Boehringer Sohn

Bayer AG

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft,  
Fachgruppe chem. Mittelprüfung, Braunschweig

Merck AG

Schering AG

### 2. Untersuchungssubstanzen

Wirkstoff:

W 1 Methoxyäthyl-Hg-chlorid + NaHCO<sub>3</sub>

W 2 Methoxyäthyl-Hg-silikat (Herkunft 1 – Bayer AG)

W 3 Methoxyäthyl-Hg-silikat (Herkunft 2 – Schering AG)

W 4 Phenylquecksilberacetat

F 1 Formulierung von Phenyl-Hg-acetat mit Eisenoxid,  
Talkum und Öl

F 2 Formulierung von Methoxy-äthyl-Hg-silikat mit Hexa-  
chlorbenzol, Lindan, Anthrachinon, CaCO<sub>3</sub>, Eisenoxid  
u. a.

F 3 Formulierung von Methoxy-äthyl-Hg-silikat mit Hexa-  
chlorbenzol, CaCO<sub>3</sub>, Eisenoxid, Talkum u. a.

Tabelle 10. Ergebnisse der DAPA-Ringanalyse mit Formulierung F 5 und Aufschluß 2

Labor j	Einzelwert		Mittelwert $\bar{x}_j$	Standardabweichung s (%)		VB (P = 95%) $\bar{x}_j$ (n = 2) ± (% abs)
	$x_{ij}$	$n_j$		% abs	% rel	
1	1,97 1,97 2,00 2,04	4	2,00	0,033	1,7	0,07
2	1,95 1,99 2,02 2,09	4	2,01	0,059	2,9	0,13
3	1,87 1,89 1,91 1,95	4	1,90	0,034	1,8	0,08
4	2,01 2,02 2,03 2,06	4	2,03	0,022	1,1	0,05
5	1,86 1,90					
Ausreißer:		keine Labor 5 nicht in die Auswertung einbezogen				
$\bar{x}$ :		1,99 ± 0,03% abs				
$s_R$ (% abs):		0,061 FG = 15				
$s_R$ (% rel):		3,07				
R (% abs):		0,18 (P = 95%)				

Tabelle 11. Zusammenfassende Auswertung der Ergebnisse aller Ringversuche

Untersuchungssubstanz Aufschluß	W 1 1	W 2 1	W 3 1	W 4 1	F 1 1	F 2 2	F 3 2	F 4 1	F 5 1	F 5 2
Anzahl der Laboratorien	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
Gesamt-Daten	20	20	20	20	16	20	20	20	18	18
Eliminierte Daten:										
Einzeldaten	2			1		1		2		
Datengruppen			1	1			1		1	1
Ausreißerfreie Daten	18	20	16	15	16	19	16	18	16	16
Resultate:										
Mittelwerte $\bar{x}$ (%Hg)	10,60	32,75	31,22	59,44	1,61	1,71	1,80	5,78	1,93	1,99
Wiederholbarkeit										
$s_r$ (% abs)	0,088	0,121	0,120	0,077	0,048	0,059	0,046	0,029	0,047	0,039
$s_r$ (% rel)	0,83	0,37	0,38	0,13	2,98	3,40	2,57	0,51	2,45	1,98
Vergleichbarkeit										
$s_R$ (% abs)	0,097	0,319	0,253	0,222	0,063	0,096	0,058	0,064	0,059	0,061
$s_R$ (% rel)	0,91	0,97	0,81	0,37	3,94	5,63	3,15	1,10	3,07	3,07
R (% abs)	0,29	0,94	0,76	0,67	0,19	0,29	0,17	0,19	0,18	0,18

Anmerkung:  $s_r$  = durchschnittliche Standardabweichung  $s_d$  innerhalb der Laboratorien

F 4 Formulierung von Methoxy-äthyl-Hg-silikat mit  $\text{NaHCO}_3$  u. a.

F 5 Formulierung von Methoxy-äthyl-Hg-silikat mit Hexachlorbenzol, Kreide, Talkum, Eisenoxid u. a.

### 3. Ergebnisse und statistische Auswertung

Die Ergebnisse der Ringanalyse mit den angeführten 9 Untersuchungsmaterialien sind in den Tab. 1–11 wiedergegeben. Berechnet wurden Mittelwert und Standardabweichungen (absolut und relativ) innerhalb der einzelnen Labors – für jedes einzelne Untersuchungsmaterial – sowie Mittelwert und Standardabweichung insgesamt für alle Labors, einschließlich der maximal zulässigen absoluten Differenz zweier Einzelwerte einer Ringanalyse [R (% abs)].

In Tab. 11 erfolgt eine Zusammenstellung aller Ergebnisse. Es ist zu erkennen, daß mit der Methode alle Wirkstoffe quecksilberhaltiger Pflanzenbehandlungsmittel mit einer relativen Standardabweichung von 0,4–1,0 bestimmt werden können. Für die Formulierungen mit verschiedenen organischen und anorganischen Formulierungshilfsmitteln sowie die Kombinationen mit anderen Wirkstoffen wie Lindan, Hexachlor-

#### Symbole für die statistische Auswertung

$x_i$	= Einzelmeßwert
$n_j$	= Anzahl der Einzelmeßwerte $x_i$ in der j-ten Gruppe
$\bar{x}_j$	= Arithmetisches Mittel der Einzelmeßwerte $x_{ij}$ der j-ten Gruppe
$\bar{\bar{x}}$	= Arithmetisches Mittel aller Einzelmeßwerte $x_{ij}$ über kGruppen
$S_R, \text{ abs}$	= absolute Vergleichsstandardabweichung der Ringanalyse
$S_R, \text{ rel}$	= relative Vergleichsstandardabweichung der Ringanalyse
P %	= statistische Sicherheit einer Aussage in Prozent
VB (P %)	= Vertrauensbereich, statistische Sicherheit P %
R (% abs)	= Maximal zulässige absolute Differenz zweier beliebiger Einzelwerte $x_{ij}$ einer Ringanalyse

benzol und Anthrachinon konnte eine so kleine Standardabweichung natürlich nicht erwartet werden. Sie liegt zwischen 1,1 und 3,9 bei Aufschluß 1 und zwischen 1,0 und 6,0 bei Anwendung des Aufschlusses 2. Da der Quecksilbergehalt dieser Formulierungen zwischen 1 und 3 % liegt, können die genannten Standardabweichungen als gut bezeichnet werden.