

PESTYCYDY	NORMA BRANŻOWA	BN-72
	Metody badań pochodnych związków fenoksyoctowych	6051-10 Arkusz 03
	Oznaczanie składu produktów technicznych kwasów chlorofenoksyoctowych i form użytkowych metodą chromatografii gazowej	
		Grupa katalogowa X 19

1. Zasada oznaczania i zakres stosowania metody. Zasada oznaczania polega na przeprowadzeniu kwasów lub ich soli w lotne estry metylowe przez estryfikację metanolem wobec jonitu, oraz na rozdzieleniu mieszaniny tych estrów metodą chromatografii gazowej.

Na podstawie otrzymanego chromatogramu metodą tzw. wewnętrznej normalizacji oblicza się zawartości oznaczanych składników względem ich sumy określonej wg BN-72/6051-10 ark. 02.

Metoda ma zastosowanie do analizy następujących produktów:

- technicznego kwasu MCPA,
- soli sodowej kwasu MCPA,
- 30-procentowego roztworu soli sodowej kwasu MCPA (Chwastox),
- soli sodowej kwasu 2,4-D (Pielik),
- technicznego kwasu 2,4,5-T.

2. Określenia

a) Kwas MCPA jest to produkt techniczny, którego głównym składnikiem jest kwas 2-metylo-4-chloro-fenoksyoctowy.

b) Kwas 2,4-D jest to produkt techniczny, którego głównym składnikiem jest kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy.

c) Kwas 2,4,5-T jest to produkt techniczny, którego głównym składnikiem jest kwas 2,4,5-trójklorofenoksyoctowy.

3. Aparatura i przyrządy

a) Chromatograf gazowy z detektorem jonizacyjno-płomieniowym i rejestratorem.

b) Mikrostrzykawką pojemności 10 mm³.

c) Kolumna szklana długości 1,5 ÷ 2 m, średnicy wewnętrznej 2 ÷ 4 mm.

4. Odczynniki i roztwory

a) Jonit — Amberlit IR-120 o średnicy 0,2 ÷ 0,8 mm przygotowany w następujący sposób: jonit należy namoczyć w wodzie w ciągu

godziny, przemyć kwasem solnym (1+1) do zaniku żółtego zabarwienia eluatu, następnie przemyć pięciokrotnie metanolem. Tak przygotowany jonit przechowywać pod metanolem w szczelnie zamkniętym naczyniu. Jonit po estryfikacji należy każdorazowo regenerować w podany sposób.

b) Metanol cz.d.a.

c) Kwas solny cz.d.a., roztwór 1+1 obj.

d) Siarczan sodowy bezwodny cz.d.a.

e) Wypełnienie kolumny — olej silikonowy na chromosorbie 60/100 mesh firmy Carl Roth lub inne o podobnych właściwościach.

f) Azot sprężony.

g) Wodór sprężony.

5. Wykonanie oznaczania

5.1. Estryfikacja próbki. Próbkę o masie 0,25 g w przeliczeniu na wolny kwas, odważoną z dokładnością do 0,01 g, umieścić w kolbie okrągłodennej ze szlifem pojemności 100 cm³, dodać 10 cm³ metanolu i 5 cm³ zawiesiny jonitu w metanolu. Zawartość kolby ogrzewać pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia w ciągu godziny. Po ochłodzeniu roztwór przesączyć przez lejek z warstwą 20 mm bezwodnego siarczanu sodowego. W przypadku analizy 30-procentowego roztworu soli sodowej MCPA odważyć próbkę o masie 10 g ogrzewać w parownicy na wrzącej łaźni wodnej do całkowitego odparowania wody, dodać 10 cm³ metanolu, przenieść do kolby okrągłodennej ze szlifem pojemności 100 cm³, dodać 5 cm³ zawiesiny jonitu i dalej postępować jak podano.

5.2. Wykonanie chromatogramu

5.2.1. Warunki chromatografowania. Kolumna po napełnieniu powinna być kondycjonowana w ciągu 24 godz w temperaturze 190°C. Szybkość przepływu gazu nośnego 50 cm³/min. Temperatura kolumny i temperatura dozownika w zależności od rodzaju kwasu — wg tabl. 1.

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego „Organika”

Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego „Organika” dnia 29 kwietnia 1972 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 kwietnia 1973 r.

(Dz. Norm. i Miar nr 4/1972, poz. 6)

Tablica 1

Rodzaj kwasu	Temperatura kolumny	Temperatura dozownika
Kwas MCPA i kwas 2,4-D	170 ± 2°	180 ± 2°
Kwas 2,4,5-T	185 ± 2°	200 ± 2°

5.2.2. Identyfikacja składników badanej próbki.

Wprowadzić na kolumnę 1 mm³ roztworu próbki przygotowanej wg 5.1 i tak dobrać czułość aparatu i przesuw taśmy rejestracyjnej, aby wysokość pików głównego składnika wynosiła 60 ÷ 75% szerokości taśmy rejestracyjnej, a szerokość pików w połowie wysokości — najwyżej 10 mm.

Identyfikację składnika wykonać obliczając względne czasy retencji poszczególnym pików, w stosunku do największego pików, który odpowiada głównemu składnikowi próbki. Rodzaj składników określić przez porównanie obliczonych czasów retencji z podanymi w tabl. 2. Różnice wartości względnych czasów retencji nie powinny przekraczać 10%.

Względne czasy retencji T_r i współczynniki korekcyjne k — wg tabl. 2.

Tablica 2

Lp.	Nazwa składnika	T_r	k
1	Kwas 2-metylofenoksyoctowy	0,47	1,50
2	Kwas 2-metylo-6-chlorofenoksyoctowy	0,85	1,79
3	Kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy	1,00	1,79
4	Kwas 2-metylo-4, 6-dwuchlorofenoksyoctowy	1,58	2,07
5	Kwas 2-chlorofenoksyoctowy	0,53	1,86
6	Kwas 4-chlorofenoksyoctowy	0,53	1,86
7	Kwas 2,6-dwuchlorofenoksyoctowy	0,87	2,17
8	Kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy	1,00	2,17
9	Kwas 2,4,6-trójklorofenoksyoctowy	1,45	2,49
10	Kwas x,x'-dwuchlorofenoksyoctowy	0,53	2,17
11	Kwas 2,4,5-trójklorofenoksyoctowy	1,00	2,49
11	Kwas metoksydwuchlorofenoksyoctowy	1,22	2,21

5.2.3. Oznaczenie ilościowe. Wykonać co najmniej dwa chromatogramy w warunkach określonych w 5.2.1 i 5.2.2.

Zanieczyszczenia towarzyszące głównemu składnikowi rejestrować przy zwiększonej czułości w przypadku, gdy wysokości ich pików są mniejsze od $1/10$ wysokości pików składnika głównego.

5.3. Obliczanie wyników. Powierzchnie pików należy rejestrować automatycznie za pomocą integratora lub obliczać mnożąc wysokość pików przez jego szerokość zmierzoną w połowie wysokości, uwzględniając zmiany czułości. W obliczeniach uwzględniać tylko piki zidentyfikowane wg 5.2.2.

Zawartość każdego składnika (X_x) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_x = \frac{k_x \cdot S_x \cdot X_1}{\sum_{i=1}^n k_i S_i}$$

w którym:

S_x — powierzchnia pików oznaczonego składnika, mm²,

k_x — współczynnik korekcyjny dla oznaczonego składnika wg tabl. 2,

X_1 — ogólna zawartość kwasów organicznych oznaczona wg BN-72/6051-10 ark. 02 p. 6,

$\sum_{i=1}^n k_i S_i$ — wg 5.2.2 przez współczynniki korekcyjne w zakresie $i = 1 \div n$.

Obliczyć średnią wartość (X_x) z co najmniej dwóch chromatogramów.

5.4. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń (dwóch estryfikacji) różniących się między sobą nie więcej niż o 0,5%.

KONIEC