

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-65
	Pestycydy Azotox techniczny	6053-06
		Zamiast RN-60/MPCh-1735
		Grupa katalogowa X 16

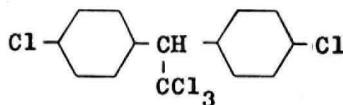
### 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest azotox techniczny - substancja czynna, stosowana do produkcji preparatów owadobójczych.

**1.2. Określenia.** Azotox techniczny jest to dwuchlorodwufenylotrójchloroetan, którego głównym składnikiem jest izomer pp' DDT. Azotox techniczny ma:

a) wzór sumaryczny  $C_{14}Cl_5H_9$

b) wzór budowy



c) ciężar cząsteczkowy - 354,5 (1956 r.),

d) inne nazwy - DDT techniczny, azotox koncentrat.

**1.3. Rodzaje.** W zależności od postaci rozróżnia się trzy rodzaje azotoku technicznego:

P - w proszku,

G - w granulkach,

B - w bryłach.

**1.4. Gatunki.** W zależności od zawartości izomeru pp' DDT rozróżnia się dwa gatunki azotoku technicznego w granulkach i w bryłach, oznaczone kolejnymi cyframi rzymskimi: I i II.

**1.5. Przykład oznaczenia azotoku technicznego w granulkach, gatunku I:**

AZOTOX TECHNICZNY GI BN-65/6053-06

### 1.6. Normy i dokumenty związane

- PN/C-04506 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne dla produktów sypkich
- PN/C-04507 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne ogólne
- PN/C-04508 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne dla produktów w kawałkach
- PN/C-04513 Oznaczanie granic temperatury topnienia lub temperatury rozkładu substancji organicznych
- PN-55/C-04523 Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną
- PN-61/C-04651 Środki ochrony roślin. Metoda oznaczania chloru hydrolizującego w środkach owadobójczych opartych o DDT i HCH

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”  
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”  
dnia 10 lutego 1965 r. jako norma obowiązująca w zakresie produkcji od dnia 1 lipca 1965 r.  
(Mon. Pol. nr 30/1965 poz. 169)

PN/C-06501 Odczynniki. Roztwory pomocnicze, mieszaniny i papierki wskaźnikowe stosowane w analizie odczynników nieorganicznych

PN/C-60010 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów sypkich i w kawałkach

Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 28 grudnia 1963 r. w sprawie oznaczania substancji trujących (Dz.U. nr 22 z 1963 poz. 116)

## 2. WYMAGANIA TECHNICZNE

Wymagania	Rodzaje				
	P	G		B	
		Gatunki			
		I	II	I	II
a) Wygląd zewnętrzny	proszek bez zbryleń, barwy białej do kremowej	granulki barwy białej do kremowej		bryły barwy białej do kremowej	
b) Temperatura krzepnięcia, °C, co najmniej	89	84	89	80	
c) Chloru organicznego, %, w granicach	49,0 ÷ 51,0 <sup>1)</sup>	nie oznacza się			
d) Chloru hydrolizującego, %, w granicach	9,5 ÷ 11,5 <sup>1)</sup>	nie oznacza się			
e) Izomeru pp' DDT, %, co najmniej	70 <sup>2)</sup>	65	70	62	
f) Temperatura topnienia wydzielonego izomeru pp' DDT, °C, co najmniej	104				
g) Wodzianu chloralu, %, najwyżej	0,025	nie oznacza się	0,025 <sup>1)</sup>	nie oznacza się	
h) Kwasowość w przeliczeniu na kwas siarkowy, %, najwyżej	0,2	0,3	0,2	0,3	
i) Substancji nierozpuszczalnych w acetonie, %, najwyżej	1,0	nie oznacza się	1,0 <sup>1)</sup>	nie oznacza się	
j) Wody, %, najwyżej	1,0	2,0	1,0	2,0	

<sup>1)</sup> Oznacza się tylko dla produktu przeznaczonego na eksport.  
<sup>2)</sup> Na specjalne żądanie eksportera - co najmniej 75%.

## 3. OPAKOWANIE I PRZECHOWYWANIE

**3.1. Opakowanie.** Azotox techniczny należy pakować po 50 kg w worki papierowe pięciowarstwowe w wkładką bitumiczną lub w inne opakowanie uzgodnione z odbiorcą.

W przesyłkach eksportowych worki papierowe z azotoxem powinny być dodatkowo pakowane w worki jutowe.

Na opakowaniu należy umieścić trwały napis zawierający co najmniej: nazwę i znak wytwórni, oznaczenie wg 1.5, nazwę substancji trującej (dwuchlorodwufenylotrójchloroetan), wagę netto, znak kontrolny zawierający numer szarzy i datę produkcji oraz napisy ostrzegawcze: „Ostrożnie - środek szkodliwy”, „Przechowywać z dala od produktów żywnościowych, pasz i naczyń na żywność”. Znakowanie opakowania powinno spełniać

warunki ustalone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 28 grudnia 1963 r.

Opakowanie i znakowanie opakowania eksportowego powinno być każdorazowo uzgodnione z eksporterem.

**3.2. Przechowywanie.** Azotox techniczny należy przechowywać w suchych i przewiewnych magazynach, z dala od środków spożywczych, pasz i naczyń na żywność.

#### 4. BADANIA TECHNICZNE

**4.1. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej.** Należy stosować zasady PN/C-04507. Z każdej partii podlegającej odbiorowi należy wybrać w sposób losowy, w zależności od liczby opakowań w partii, następujące liczby opakowań jednostkowych.

Liczba opakowań jednostkowych w partii	Liczba opakowań jednostkowych, które należy wybrać do pobierania próbek
do 15	6
16 ÷ 25	9
26 ÷ 63	12
64 ÷ 160	14
powyżej 160	15

Próbki pobierać zgłębnikiem 5 wg PN/C-60010 wprowadzając go co najmniej do  $\frac{3}{4}$  głębokości opakowania. Średnią próbkę laboratoryjną o masie 2 kg przygotować wg PN/C-04506 dla azotoxu w proszku i wg PN/C-04508 dla azotoxu w granulach i w bryłach. Próbkę rozjemczą przechowywać w ciągu 3 miesięcy, a w przypadku towaru przeznaczonego na eksport - w ciągu 6 miesięcy od daty wysyłki z zakładu produkującego.

Z partii przeznaczonej do zużycia wewnętrznego w zakładzie produkującym próbki należy pobierać podczas opróżniania kondensatora bezpośrednio po napełnieniu tac. Każda taca stanowi opakowanie jednostkowe.

#### 4.2. Opis badań

**4.2.1. Sprawdzanie wyglądu zewnętrznego.** Na białą kartkę papieru nasypać niewielką ilość badanego azotoxu technicznego i określić wzrokowo jego wygląd.

**4.2.2. Oznaczanie temperatury krzepnięcia.** W próbówce o rozmiarach 20×2,5 cm umieścić taką ilość produktu, aby po jego roztopieniu wysokość warstwy cieczy wynosiła około 7,5 cm. Topnienie przeprowadzić ostrożnie zanurzając próbkę na głębokość 10 cm do łaźni olejowej o temperaturze 110 ÷ 115°C. Jeżeli w czasie topnienia wydzieła się chlorowódz, topnienie powtórzyć stosując niższą temperaturę łaźni i nową odważkę produktu.

Próbkę z roztopionym produktem (próbówka wewnętrzna) umocować za pomocą zwykłego korka w odległości 1,3 cm od dna drugiej próbki (próbówka zewnętrzna) o rozmiarach 15×4 cm, zanurzonej na głębokość 10 cm w łaźni wodnej o temperaturze 70°C. Do wewnętrznej próbki włożyć mieszadło szklane wygięte w kształcie pierścienia oraz termometr o działce elementarnej 0,1°C. Termometr umieścić w środku próbki tak, aby jego kulka znajdowała się w odległości 2,5 cm od dna. Temperatura roztopionego produktu powinna być wyższa o około 10°C od spodziewanej temperatury krzepnięcia.

Roztopiony produkt mieszać przesuwając mieszadło w górę i w dół z szybkością 2 razy na sekundę do czasu gęstnienia produktu. Mając na uwadze, że krzepnięcie następuje przede wszystkim przy ściankach próbki, należy zwiększyć szybkość mieszania w niezgęstniałej części cieczy.

Mieszanie przerwać, kiedy temperatura przestanie obniżać się i utrzyma przez pewien czas na określonym poziomie. Tę temperaturę przyjąć za temperaturę krzepnięcia.

Jeżeli w czasie opadania słupa rtęci zaobserwuje się nie tylko zatrzymanie, ale także podniesienie się słupa rtęci, za temperaturę krzepnięcia należy przyjąć najwyższą zaobserwowaną podczas krzepnięcia temperaturę.

Do odczytanej na termometrze temperatury należy wprowadzić poprawkę na skalę termometru i wystający słup rtęci. Poprawkę obliczyć wg wzoru

$$\Delta t = N \cdot 0,00015 \cdot (T - t)$$

w którym:

$N$  - wysokość słupa rtęci wystającego ponad górną krawędź probówki wewnętrznej, stopnie wg skali termometru,

$T$  - odczytana temperatura krzepnięcia,

$t$  - temperatura otaczającego powietrza mierzona na poziomie średniego punktu wystającego słupa rtęci.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się najwyżej o  $0,3^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.3. Oznaczanie chloru organicznego

##### 4.2.3.1. Odczynniki i roztwory

a) Benzen wolny od chloru i tiofenu.

b) Sód metaliczny cz.d.a.

c) Alkohol izopropylowy cz.d.a., roztwór 99- i 50-procentowy.

d) Fenoloftaleina cz., alkoholowy roztwór 0,1-procentowy.

e) Ałun żelazowy cz., roztwór 10-procentowy.

f) Kwas azotowy cz.d.a., roztwór 50-procentowy.

g) Azotan srebra cz.d.a., roztwór 0,1n.

h) Rodanek potasowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

4.2.3.2. Wykonanie oznaczania chloru całkowitego. 1 g badanego azotoku technicznego odważonego z dokładnością do 0,0002 g umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml, rozpuścić w 10 ml benzenu nie zawierającego chloru i tiofenu i dopełnić do kreski alkoholem izopropylowym 99-procentowym. 25 ml tak przygotowanej próbki przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 250 ml i dodać 2,5 g sodu metalicznego. Kolbę umieścić na wrzącej łaźni wodnej, połączyć z chłodnicą zwrotną i łagodnie gotować w ciągu 1 godz mieszając od czasu do czasu.

Usunąć z roztworu nadmiar sodu metalicznego wkraplając przez chłodnicę 10 ml 50-procentowego wodnego roztworu alkoholu izopropylowego, z szybkością 1÷2 kropel/sek. Całość dodatkowo gotować w ciągu 10 min, po czym dodać 60 ml wody destylowanej. Zawartość kolby po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zobojętnić wobec 2 ÷ 3 kropel roztworu fenoloftaleiny wkraplając kwas azotowy 50-procentowy i dodać nadmiar kwasu azotowego o objętości 10 ml.

Jeżeli jest to konieczne, zawartość kolby ochłodzić do temperatury pokojowej, dodać z biurety 30 ml (nadmiar) 0,1n roztworu azotanu srebra, 5 ml 10-procentowego ałunu żelazowego i miareczkować 0,1n roztworem rodanku potasowego.

Od objętości dodanego w nadmiarze 0,1n roztworu azotanu srebra odjąć objętość zużytego do miareczkowania 0,1n roztworu rodanku potasowego. Różnica będzie stanowić objętość 0,1n azotanu srebra potrzebną do zmiareczkowania chloru całkowitego w badanej próbce.

Końcowy punkt miareczkowania można oznaczać potencjometrycznie.

4.2.3.3. Wykonanie oznaczania chloru nieorganicznego. 1 g badanego azotoku technicznego odważonego z dokładnością do 0,0002 g umieścić w kolbie stożkowej pojemności

250 ml, rozpuścić w 10 ml acetonu, dodać 100 ml wody destylowanej i utrzymywać w temperaturze pokojowej przez 10 min. Zawartość kolby zakwasić 50-procentowym kwasem azotowym, dodać z biurety 10 ml (nadmiar) 0,1n roztworu azotanu srebra, 5 ml 10-procentowego alunu żelazowego i miareczkować 0,1n roztworem rodanku potasowego.

Od objętości dodanego w nadmiarze 0,1n roztworu azotanu srebra odjąć objętość zużytego do miareczkowania 0,1n roztworu rodanku potasowego. Różnica będzie stanowić objętość 0,1n azotanu srebra potrzebną do zmiareczkowania chloru nieorganicznego w badanej próbce.

Końcowy punkt miareczkowania można oznaczyć potencjometrycznie.

4.2.3.4. Obliczanie zawartości chloru organicznego. Zawartość chloru organicznego ( $X_1$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \left( \frac{V_1 \cdot 10}{G_1} - \frac{V_2}{G_2} \right) 0,003546 \cdot 100$$

w którym:

$V_1$  - objętość ściśle 0,1n roztworu azotanu srebra zużytego do miareczkowania przy oznaczaniu zawartości chloru całkowitego, ml,

$V_2$  - objętość ściśle 0,1n roztworu azotanu srebra zużytego do miareczkowania przy oznaczaniu zawartości chloru nieorganicznego, ml,

$G_1$  - odważka azotoku technicznego użytego do oznaczania chloru całkowitego, g,

$G_2$  - odważka azotoku technicznego użytego do oznaczania chloru nieorganicznego, g,

0,003546 - ilość chloru odpowiadająca 1 ml ściśle 0,1n roztworu azotanu srebra, g.

4.2.3.5. Wynik. Za wynik oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń różniących się najwyżej o 0,5%.

4.2.4. Oznaczanie zawartości chloru hydrolizującego wykonać wg PN-61/C-04651. Do oznaczania należy odważyć 0,5 g badanego azotoku technicznego z dokładnością do 0,0002g.

#### 4.2.5. Oznaczanie zawartości izomeru pp' DDT

4.2.5.1. Przygotowanie nasyconego roztworu izomeru pp' DDT. Około 15 g krystalicznego izomeru pp' DDT o temperaturze topnienia powyżej 108°C rozpuścić w 1 l 75-procentowego alkoholu etylowego (% obj.). Rozpuszczanie prowadzić na wrzącej łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną.

Po całkowitym rozpuszczeniu się kryształów izomeru pp' DDT zawartość kolby ochłodzić na powietrzu do temperatury 26 ÷ 30°C, a następnie umieścić na 4 godz w termostacie w temperaturze 25 ± 0,5°C. Pozostałe kryształy izomeru pp' DDT szybko odsączyć przez lejek z filtrem ze szkła spiekanego G3, a przesącz stosować jako roztwór nasycony. Roztwór przechowywać w termostacie w temperaturze 25 ± 0,5°C.

4.2.5.2. Wykonanie oznaczania. Około 2 g badanego azotoku technicznego odważonego z dokładnością do 0,0002 g przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 300 ml i dodać 150 ml nasyconego roztworu izomeru pp' DDT. Kolbę umieścić na wrzącej łaźni wodnej, połączyć z chłodnicą zwrotną i ogrzewać do rozpuszczenia odważki azotoku. Po całkowitym rozpuszczeniu odważki przerwać ogrzewanie, zawartość kolby ochłodzić na powietrzu do temperatury 26 ÷ 30°C, odłączyć chłodnicę, kolbę zamknąć korkiem i umieścić w termostacie w temperaturze 25 ± 0,5°C na 4 godz.

Jeżeli w czasie ochładzania wydzieli się oleista ciecz, zawartość kolby ponownie rozpuścić i ochłodzić postępując jak poprzednio z tym, że w czasie ochładzania zaszczyć ciecz kryształkiem izomeru pp' DDT.



Wydzielone kryształy izomeru pp' DDT odsączyć przez wysuszony do stałej masy i zważony z dokładnością do 0,0002 g lejek z filtrem ze szkła spiekanego G3. Lejek z zawartością wysuszyć w temperaturze  $78 \pm 80^{\circ}\text{C}$  do stałej masy i zważyć z dokładnością do 0,0002 g. Wydzielone kryształy zachować do oznaczania wg 4.2.6.

Zawartość izomeru pp' DDT ( $X_2$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{b \cdot 100}{a} - 1,4$$

w którym:

- a - odważka, g,
- b - masa wydzielonych kryształów, g,
- 1,4 - doświadczalna poprawka, %.

4.2.5.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń różniących się najwyżej o 0,5%.

4.2.6. Oznaczanie temperatury topnienia wydzielonego izomeru pp' DDT wykonać wg PN/C-04513 stosując izomer pp' wydzielony przy oznaczaniu wg 4.2.5.2.

#### 4.2.7. Oznaczanie zawartości wodzianu chloralu

##### 4.2.7.1. Odczynniki i roztwory

- a) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 40 g w 100 ml wody destylowanej.
- b) Wodzian chloralu, roztwór wzorcowy przygotowany w następujący sposób. 50 mg wodzianu chloralu rozpuścić w 1000 ml wody destylowanej nie zawierającej dwutlenku węgla. Roztwór przechowywać w butelce z doszlifowanym korkiem.
- c) Pirydyna cz.d.a.
- d) Woda destylowana nie zawierająca dwutlenku węgla, przygotowana wg PN/C-06501.

4.2.7.2. Wykonanie oznaczania. Około 20 g badanego azotoku technicznego zważonego z dokładnością do 0,02 g umieścić w kolbie kulistej pojemności 500 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne z zamknięciem rtęciowym, i dodać 200 ml wody destylowanej nie zawierającej dwutlenku węgla. Zawartość kolby ogrzewać w łaźni olejowej o temperaturze  $140 \pm 160^{\circ}\text{C}$  energicznie mieszając, aby zapobiec przegrzaniu i oddestylować przez dobrze chłodzącą chłodnicę, z taką szybkością, aby 100 ml destylatu otrzymać w czasie nie krótszym niż 3 min i nie dłuższym niż 60 min. Destylat z odbieralnika przesączyć do czystej zlewki. Do próbówki wlać 2 ml roztworu wodorotlenku sodowego, dodać 1 ml pirydyny i 4 ml przesączonego destylatu. W drugiej próbówce do 4 ml wzorcowego roztworu wodzianu chloralu dodać 2 ml roztworu wodorotlenku sodowego i 1 ml pirydyny. Obie próbówki ogrzewać w ciągu 1 min na wrzącej łaźni wodnej stale wstrząsając.

Zawartość wodzianu chloralu jest zgodna z wymaganiami normy, jeżeli czerwone zabarwienie warstwy pirydyny, powstałe w próbówce z roztworem badanym, nie jest ciemniejsze od zabarwienia warstwy pirydyny w próbówce zawierającej roztwór wzorcowy.

#### 4.2.8. Oznaczanie kwasowości

##### 4.2.8.1. Odczynniki i roztwory

- a) Aceton cz.d.a.
- b) Czerwień metylowa, roztwór 0,1-procentowy.
- c) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,02n.

4.2.8.2. Wykonanie oznaczania. 10 g badanego azotoku technicznego odważyć z dokładnością do 0,02 g, umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 ml i rozpuścić w 25 ml acetonu, ogrzewając powoli, jeżeli to jest konieczne. Dodać 75 ml wody destylowanej i natychmiast miareczkować 0,02n roztworem wodorotlenku sodowego wobec czerwieni metylowej.

W taki sam sposób przeprowadzić miareczkowanie kontrolne mieszaniny 25 ml acetonu i 75 ml wody destylowanej.

Kwasowość ( $X_3$ ) w przeliczeniu na kwas siarkowy obliczyć w procentach wg wzoru:

$$X_3 = \frac{0,00098(a-b) \cdot 100}{g}$$

w którym:

a - objętość 0,02n wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania badanej próbki, ml,

b - objętość 0,02n wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania kontrolnego, ml,

0,00098 - ilość kwasu siarkowego odpowiadająca 1 ml 0,02n wodorotlenku sodowego, g,

g - odważka, g.

4.2.8.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń różniących się najwyżej o 0,1%.

4.2.9. Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w acetonie. Około 10 g badanego azotoku technicznego odważonego z dokładnością do 0,02 g umieścić w kolbie stożkowej pojemności 250 ml, dodać 150 ml bezwodnego acetonu, kolbę połączyć z chłodnicą zwrotną i ogrzewać na łąźni wodnej o temperaturze 60°C w ciągu 20 min. Po tym czasie zawartość kolby przesączyć przez wysuszony i zważony z dokładnością do 0,0002 g lejek z filtrem ze szkła spiekanego G3.

Osad na lejku przemyć czterokrotnie 10 ml acetonu. Lejek umieścić w suszarce i suszyć w temperaturze 110°C w ciągu 30 min, oziębnić w eksykatorze i zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w acetonie ( $X_4$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{b \cdot 100}{a}$$

w którym:

a - odważka, g,

b - masa pozostałości nierozpuszczalnej w acetonie, g.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń różniących się najwyżej o 0,2%.

4.2.10. Oznaczanie zawartości wody wykonać metodą destylacyjną wg PN-55/C-04523. W przypadkach spornych oznaczanie wykonywać metodą Fischera podaną w rozdz. 5.

## 5. POSTANOWIENIA PRZEJŚCIOWE

Do czasu opracowania i wejścia w życie PN „Pestycydy. Oznaczanie zawartości wody metodą Fischera” oznaczanie wykonywać wg zalecenia unifikacyjnego „Metoda elektrometrycznego miareczkowania Karola Fischera w celu oznaczania zawartości wody”, podanego w załączniku nr 15 do protokołu XVIII posiedzenia Stałej Komisji Przemysłu Chemicznego RWPG (Berlin 1964 r.).

K O N I E C

### INFORMACJE DODATKOWE do BN-65/6053-06

WHO/SIT/1.R2 - norma zgodna w zakresie wymagań i metod badań azotoku technicznego P i GI, przeznaczonych na eksport.

Zalecenie unifikacyjne RWPG „DDT techniczny” wg załącznika 15 do protokołu XVIII posiedzenia Stałej Komisji Przemysłu Chemicznego RWPG (Berlin 1964 r.) - norma zgodna w zakresie wspólnych wymagań i metod badań azotoku technicznego BI przeznaczonego na eksport oraz P i GI; niezgodna w zakresie znakowania jako substancji trującej.

Norma przyjęta przez MHZ (CIS, znak III-631-14/7 z dnia 22 kwietnia 1965 r.).