

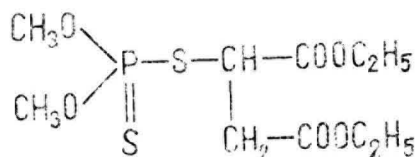
PESTYCYDY	NORMA BRANŻOWA	BN-72
	Pestycydy	6053-22
	Malation techniczny	
		Grupa katalogowa X 16 ¹⁾

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest techniczny dwutiofosforan S-(1,2-dwukarboetoksyetylo)-O,O-dwumetylowy o nazwie zwyczajowej malation, stosowany do produkcji preparatów owadobójczych.

Malation ma:

- wzór sumaryczny $C_{10}H_{19}O_6S_2P$,
- wzór budowy



- masę cząsteczkową — 330,36 (1966 r.).

1.2. Normy związane

PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowywania próbek

PN-67/C-04656 Pestycydy. Oznaczanie zawartości wody metodą K. Fischera

PN/C-60008 Chemiczne badania i próby. Przyrządy do pobierania próbek. Zgłębniki do produktów ciekłych

PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

¹⁾ Symbol wg SWW: 1246-175.

PN-67/O-79252 Produkty w opakowaniach transportowych. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. Dla malationu technicznego różni się, w zależności od zawartości substancji czynnej, dwa gatunki oznaczone kolejnymi cyframi rzymskimi: I i II.

2.2. Przykład oznaczenia malationu technicznego gatunku I:

MALATION TECHNICZNY I BN-72/6053-22
SWW 1246-175

3. WYMAGANIA

3.1. Wygląd zewnętrzny. Malation techniczny gatunku I jest oleistą cieczą o barwie żółtej, a gatunku II o barwie od jasno- do ciemnobrązowej.

3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne

Wymagania	Gatunek	
	I	II
a) Malationu, %, nie mniej niż	95	80
b) Kwasowość w przeliczeniu na kwas siarkowy, %, nie więcej niż	0,4	1
c) Substancji nierozpuszczalnych w acetonie, %, nie więcej niż	0,5	0,5
d) Wody, %, nie więcej niż	0,1	0,5

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego „Organika”

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

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

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Malation techniczny należy pakować do beczek polietylenowych pojemności nominalnej 60 dm³ typu Eb-45 K¹⁾. Stopień napełnienia opakowań nie powinien przekraczać 93% ich pojemności całkowitej.

Znakowanie opakowań transportowych wykonać wg PN-67/O-79252 umieszczając na każdym opakowaniu trwały napis zawierający co najmniej:

- nazwę i znak wytwórni,
- oznaczenie wg 2.2,
- masę netto,
- znak kontrolny, numer partii i datę produkcji,
- cenę detaliczną,
- ostrzeżenia: „Ostrożnie — środek szkodliwy — klasa III”;

„Przechowywać z dala od produktów spożywczych, pasz i naczyń na żywność w miejscach niedostępnych dla dzieci”.

Opakowanie i znakowanie opakowań eksportowych powinny być każdorazowo uzgodnione z eksporterem.

4.2. Przechowywanie. Malation techniczny opakowany wg 4.1 należy przechowywać w suchych i przewiewnych magazynach zamkniętych, przystosowanych do przechowywania pestycydów. Optymalną temperaturą przechowywania malationu jest temperatura w zakresie 12 ÷ 25°C. Malation należy chronić przed spadkiem temperatury otoczenia poniżej +5°C.

4.3. Transport. Malation można przewozić dowolnymi krytymi środkami transportu w opakowaniach wg 4.1. Przy przewozie koleją należy ładować do granic całkowitego wykorzystania wagonu. Opakowania należy zabezpieczyć przed przemieszczaniem się w czasie transportu wg przepisów transportowych²⁾.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- oznaczanie zawartości malationu metodą odmienną dla każdego gatunku (3.2 a),
- oznaczanie kwasowości (3.2 b),
- oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w acetonie (3.2 c),
- oznaczanie zawartości wody (3.2 d).

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 4.

²⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 5.

5.2. Wielkość partii powinna mieścić się w granicach 350 ÷ 500 kg.

5.3. Pobieranie próbek — wg PN-67/C-04500. Z każdej partii podlegającej odbiorowi pobrać w sposób losowy, w zależności od liczności partii, liczbę opakowań jednostkowych wg tablicy.

Liczba opakowań jednostkowych w partii	Liczba opakowań jednostkowych, którą należy pobrać do pobierania próbek
do 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 160	9
powyżej 160	10

Zawartość opakowań jednostkowych przed pobraniem próbki należy dobrze wymieszać. Próbkę pobierać zgłębnikiem wg PN/C-60008. Z każdego wylosowanego opakowania pobrać próbkę jednostkową w ilości 300 g. Średnią próbkę laboratoryjną o masie 2 kg przygotować wg PN-67/C-04500. Próbkę rozjemczą przechowywać 3 miesiące, a w przypadku eksportu 6 miesięcy od daty wysyłki z zakładu produkcyjnego.

5.4. Opis badań

5.4.1. Oznaczanie zawartości malationu gatunku I metodą kolorymetryczną

5.4.1.1. Zasada metody. Malation rozkłada się za pomocą wodorotlenku sodowego w alkoholu do O-O-dwumetylodwutiofosforanu sodowego, fumaranu sodowego i etanolu. Otrzymany O-O-dwumetylodwutiofosforan sodowy tworzy kompleks z miedzią (Cu²⁺), rozpuszczalny w cykloheksanie, o intensywnym żółtym zabarwieniu. Natężenie zabarwienia jest proporcjonalne do stężenia O,O-dwumetylodwutiofosforowego kwasu i mierzone jest metodą kolorymetryczną przy długości fali 420 nm.

5.4.1.2. Aparatura

Spektrofotometr lub fotokolorymetr pozwalający na wykonanie pomiaru przy długości fali 420 nm.

5.4.1.3. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy, bezwodny.
- Acetonitryl cz. odwodniony, o temperaturze wrzenia 80 ÷ 82°C: potrzebną ilość acetonitrylu pozostawić nad pięciotlenkiem fosforu przez 24 godz. Następnie oddestylować acetonitryl nad pięciotlenkiem fosforu, suszyć nad węglanem potasowym w ciągu 24 godz i ponownie destylować, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 80,0 ÷

81,5°C; w ten sposób odwodniony acetonitryl przechowywać w naczyniu z korkiem doszlifowanym i zalany parafiną; odczynnik może być używany nie dłużej niż w ciągu tygodnia.

c) Wodorotlenek sodowy cz.d.a. roztwór 0,5n.

d) Odczynnik żelazowy: 0,2 g chlorku żelazowego sześciowodnego rozpuścić w małej ilości wody, dodać 8 cm³ kwasu solnego cz.d.a. (1,19) i rozcieńczyć wodą do objętości 1 dm³.

e) Cykloheksan cz.

f) Siarczan miedziowy pięciowodny cz.d.a., roztwór 1-procentowy.

g) Malation wzorcowy, chromatograficznie czysty.

h) Kwas O,O-dwumetylodwutiofosforowy, wzorcowy.

5.4.1.4. Przygotowanie roztworu wzorcowego.

Odważyć 0,10 g malationu wzorcowego z dokładnością do 0,0002 g i rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ w etanolu bezwodnym (roztwór A). Uzupełnić do kreski, wymieszać, pobrać pipetą 5 cm³ i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dodać 1 cm³ acetonitrylu i uzupełnić do kreski bezwodnym etanolem i wymieszać (roztwór B). Wszystkie roztwory używane do oznaczeń przygotowywać w tych samych warunkach i uzupełniać kolejno trochę poniżej kreski. Po upływie 5 min dopełnić do kreski i wymieszać.

5.4.1.5. Przygotowanie roztworu próbki. Odważyć z dokładnością do 0,0002 g taką ilość badanej próbki, aby zawierała około 0,10 g malationu i rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³, w bezwodnym etanolu (roztwór C). Uzupełnić do kreski, wymieszać, pobrać 5 cm³ i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dodać 1 cm³ acetonitrylu, uzupełnić do kreski etanolem bezwodnym i wymieszać (roztwór D).

5.4.1.6. Wykonanie oznaczania kolorymetrycznego. Od tej chwili oznaczanie należy prowadzić bez przerwy. Pobrać pipetą kolejno po 5 cm³ roztworu wzorcowego (roztwór B) i badanej próbki (roztwór D) do rozdzielacza pojemności 100 cm³. Dodać 0,4 ± 0,02 cm³ 0,5n roztworu wodorotlenku sodowego, wymieszać w ciągu 5÷10 s i zostawić na 120 ± 10 s. Dodać 15 ± 0,2 cm³ odczynnika żelazowego, wymieszać w ciągu 10 s i zostawić na 5 min. Następnie dodać pipetą 10 cm³ cykloheksanu, 0,4 ± 0,02 cm³ siarczanu miedziowego i natychmiast wytrząsnąć dokładnie w ciągu 60 s (kompleks: sól sodowa kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego — miedź Cu²⁺ jest nietrwała w fazie wodnej) i po rozdzieleniu warstwy odrzucić warstwę wodną. Mierzyć absorpcję żółtego roztworu w ciągu 5 min, przy długości fali 420 nm, wobec

cykloheksanu jako odnośnika. Różnica między absorpcją roztworu próbki i roztworu wzorcowego nie powinna być większa niż 10%.

Procentową zawartość malationu (X) w badanej próbce obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{A'_p}{A'_w} \cdot \frac{m'_w}{m_p} \cdot D - A$$

A'_p — absorpcja badanej próbki przy długości fali 420 nm i grubości warstwy 1 cm,

A'_w — absorpcja wzorcowej próbki, przy długości fali 420 nm i grubości warstwy 1 cm,

m'_w — odważka próbki wzorcowej, g,

m_p — odważka próbki badanej, g,

D — zawartość procentowa malationu w próbce wzorcowej,

A — ilość dwutiofosforanu odpowiadająca zawartości wolnego kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego w badanej próbce w procentach, $A = X \cdot 0,48$.

5.4.1.7. Wykonanie oznaczania wolnego kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego. W rozdzielaczu pojemności 100 cm³ umieścić 0,4 cm³ 0,5n roztworu wodorotlenku sodowego, 15 cm³ odczynnika żelazowego i 5 cm³ roztworu badanego (roztwór C). Pozostawić na 5 min, dodać 10 cm³ cykloheksanu, 0,4 cm³ roztworu siarczanu miedziowego, wytrząsnąć w ciągu 1 min, a po rozdzieleniu się warstw i odrzuceniu fazy wodnej, mierzyć absorpcję przy długości fali 420 nm. Równolegle z próbką badaną wykonać oznaczanie próbki wzorcowej z roztworem zawierającym w 1 cm³ 0,5 mg czystego kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego.

Procentową zawartość wolnego kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego (X) w próbce badanej obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{A_p}{A_w} \cdot \frac{m_w}{m_p} \cdot C$$

w którym

A_p — absorpcja próbki badanej, przy długości fali 420 nm i grubości warstwy 1 cm,

A_w — absorpcja próbki wzorcowej, przy długości fali 420 nm i grubości warstwy 1 cm,

m_w — odważka próbki wzorcowej, g,

m_p — odważka próbki badanej, g,

C — zawartość procentowa kwasu O,O-dwumetylodwutiofosforowego w próbce wzorcowej.

5.4.1.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną z trzech równoległych oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 1%.

5.4.2. Oznaczanie malionu gatunku II metodą jodometryczną po uprzednim rozdzielaniu za pomocą chromatografii cienkowarstwowej

5.4.2.1. Zasada metody. Próbkę badanej substancji rozdziela się metodą chromatografii cienkowarstwowej preparatywnej. Pasma zawierające substancję czynną w cienkiej warstwie ekstrahuje się, a po odparowaniu rozpuszczalnika, poddaje się hydrolizie w środowisku alkalicznym i następnie wykonuje się oznaczenie jodometryczne.

5.4.2.2. Aparatura

a) Aparat do nakładania cienkich warstw nośników stosowanych w chromatografii cienkowarstwowej.

b) Komora szklana o wymiarach $10 \times 25 \times 20$ cm zakrywana płytą szklaną przylegającą szczelnie do górnych brzegów komory.

c) Płytki szklane ze szkła fotograficznego o wymiarach 20×15 cm.

d) Pipeta pojemności $0,5 \text{ cm}^3$ z podziałką co $0,01 \text{ cm}^3$.

e) Lampa kwarcowa, laboratoryjna.

5.4.2.3. Odczynniki i roztwory

a) Żel krzemionkowy chromatograficzny o średnicy ziarna $0,05 \text{ mm}$ (np. Kieselgel HF firmy Merck).

b) Aceton cz.d.a.

c) Eter naftowy cz.d.a.

d) Alkohol metylowy cz.d.a.

e) Benzen cz.d.a.

f) Jod cz.d.a., roztwór $0,1n$.

g) Skrobia cz., roztwór 1-procentowy.

h) Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór $0,1n$.

i) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór $0,1n$.

j) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór $1,0n$.

k) Kwas solny cz.d.a., roztwór $1,0n$.

5.4.2.4. Przygotowanie cienkiej warstwy nośnika. Dla powleczenia 1 płytki szklanej odważyć 40 g żelu krzemionkowego, dodać 90 cm^3 wody, a następnie starannie wymieszać. Uzyskaną zawiesinę napęlić aparat do powlekania warstw. Po nastawieniu szczeliny w aparacie na szerokość około $1,5 \text{ mm}$, pokryć płytkę szklaną zawiesiną żelu w wodzie. Płytkę wysuszyć na powietrzu przez około 12 godz (na noc). Aktywować bezpośrednio przed użyciem w temperaturze 125°C w ciągu godziny.

5.4.2.5. Przygotowanie próbki. Odważyć $5,0 \text{ g}$ próbki malionu z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$ i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 50 cm^3 , dodać 30 cm^3 benzenu i wytrząsnąć do rozpuszczenia próbki. Gdyby w kolbie pozostawała warstwa oleista, dodać 10 cm^3 eteru naftowego, wymieszać do rozpuszczenia próbki, uzupełnić do kreski benzenem i wymieszać.

5.4.2.6. Rozwijanie chromatogramu. Badany roztwór w ilości $0,2 \text{ cm}^3$ nanieść w postaci pasma na warstwę żelu krzemionkowego w odległości około $1,5 \text{ cm}$ od dolnego brzegu płytki, pozostawiając wolne miejsca szerokości po około $0,5 \text{ cm}$ od obu bocznych brzegów. Tak przygotowaną płytkę wstawić do komory szklanej, zawierającej warstwę grubości około 1 cm mieszaniny eteru naftowego i acetonu ($4+1 \text{ obj.}$). Chromatogram rozwijać do wysokości około 16 cm , następnie wyjąć z komory i pozostawić na powietrzu do odparowania rozpuszczalnika. Następnie płytkę powtórnie umieścić w komorze w celu powtórnego rozwinięcia chromatogramu. Płytkę po wyjęciu z komory wysuszyć na powietrzu przez $5 \div 10 \text{ min}$, a następnie umieścić w suszarce w temperaturze 60°C przez $5 \div 10 \text{ min}$. Położenie plam na rozwiniętym chromatogramie ustalić w świetle UV. Malion ukaże się w postaci najintensywniejszego pasma o wartości współczynnika $R_f = 0,3 \div 0,4$.

5.4.2.7. Ekstrakcja próbki. Stalową łopatką ostrożnie i starannie usunąć żel wokół malionu, pozostały żel zawierający malion przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 100 cm^3 . Zawartość kolby zadać 20 cm^3 alkoholu metylowego i energicznie wytrząsnąć. Po opadnięciu zawiesiny żelu, ekstrakt przesączyć przez twardy sączek do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 . Ekstrakcję powtórzyć 5-krotnie, używając za każdym razem po 10 cm^3 alkoholu metylowego. Z otrzymanego ekstraktu odparować alkohol na łaźni wodnej pod zmniejszonym ciśnieniem.

5.4.2.8. Wykonanie oznaczenia jodometrycznego. Do pozostałości w kolbie, po odparowaniu alkoholu metylowego, dodać 10 cm^3 $0,1n$ roztworu wodorotlenku sodowego i całość gotować pod chłodnicą zwrotną dokładnie w ciągu 5 min . Przemyc chłodnicę 15 cm^3 wody, dodać $10,0 \text{ cm}^3$ $1n$ roztworu wodorotlenku sodowego i jeszcze 10 cm^3 wody. Następnie dodać kroplami, w ciągu 5 min $45,0 \text{ cm}^3$ $0,1n$ roztworu jodu; w czasie dodawania jodu dokładnie mieszać. Pozostawić na 5 min , następnie dodać $22,0 \text{ cm}^3$ $1n$ roztworu kwasu solnego. Nadmiar jodu odmiareczkować $0,1n$ roztworem tiosiarczanu sodowego wobec skrobi jako wskaźnika. Wykonać ślepą próbę stosując mieszaninę 10 cm^3 $0,1n$ roztworu wodorotlenku sodowego i 15 cm^3 wody zamiast roztworu badanego.

Zawartość malionu w badanej próbce (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{0,0020625 (V_1 - V_2) \cdot 100,50}{m \cdot 0,2}$$

w którym:

V_1 — objętość $0,1n$ roztworu tiosiarczanu sodowego

wego zużyta do zmiareczkowania ślepej próby, cm^3 ,

V_2 — objętość 0,1n roztworu tiosiarczynu sodowego zużyta do zmiareczkowania próbki badanej, cm^3 ,

m — odważka próbki, g,

0,0020625 — ilość malationu odpowiadająca 1 cm^3 0,1n roztworu jodu, g.

5.4.2.9. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną z trzech równoległych oznaczeń, nie różniących się między sobą więcej niż o 3%.

5.4.3. Oznaczanie kwasowości

5.4.3.1. Odczynniki i roztwory

a) Aceton cz.d.a.

b) Czerwień metylowa, wskaźnik, roztwór 0,1-procentowy.

c) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,02n.

5.4.3.2. Wykonanie oznaczania. 10 g preparatu odważyć z dokładnością do 0,01 g, rozpuścić w 25 cm^3 acetonu i lekko podgrzać. Dodać 75 cm^3 wody i natychmiast miareczkować 0,02n roztworem wodorotlenku sodowego, stosując jako wskaźnik czerwień metylową. Wykonać próbę kontrolną z 25 cm^3 acetonu i 75 cm^3 wody, stosując 0,02n roztwór wodorotlenku sodowego.

Kwasowość (X) obliczyć w przeliczeniu na kwas siarkowy w procentach wg wzoru

$$X = \frac{0,00098 \cdot (V - V_1) \cdot 100}{m}$$

w którym:

V — objętość 0,02n roztworu wodorotlenku sodowego, zużyta do zmiareczkowania preparatu, cm^3 ,

V_1 — objętość 0,02n roztworu wodorotlenku sodowego, zużyta do zmiareczkowania w próbie kontrolnej, cm^3 ,

m — masa odważki preparatu, g,

0,00098 — ilość kwasu siarkowego odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,02n roztworu wodorotlenku sodowego.

5.4.3.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych ozna-

czeń, nie różniących się między sobą więcej niż o 0,2%.

5.4.4. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w acetonie

5.4.4.1. Odczynniki i roztwory

Aceton bezwodny.

5.4.4.2. Wykonanie oznaczania. 10 g preparatu umieścić w suchej kolbie stożkowej pojemności 250 cm^3 ze szlifem, dodać 150 cm^3 bezwodnego acetonu, ogrzewać pod chłodnicą zwrotną do całkowitego rozpuszczenia wszystkich substancji rozpuszczalnych w acetonie. Roztwór przesączyć przez tygiel z sączkiem ze szkła spiekanego G-3, uprzednio wysuszony w temperaturze 110°C do stałej masy i zważony z dokładnością do 0,0002 g. Pozostałość przemyć dobrze dużą ilością acetonu i suszyć w temperaturze 110°C przez 30 min, następnie ostudzić i zważyć.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w acetonie (X) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}$$

w którym:

m_1 — masa tygla z pozostałością, g,

m_2 — masa tygla bez pozostałości, g,

m — masa odważki preparatu, g.

5.4.4.3. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników trzech równoległych oznaczeń, nie różniących się między sobą więcej niż o 0,05%.

5.4.5. Oznaczanie zawartości wody — wg PN-67/C-04656.

5.5. Zaświadczenie o wynikach badań stwierdzające zgodność z wymaganiami normy należy dołączyć do każdej wysyłki produktu.

5.6. Zaokrąglanie i zapisywanie liczb dotyczących końcowych wyników oznaczeń parametrów wg 3.2 należy dokonywać wg PN-70/N-02120.

K O N I E C

1. Dotychczasowe normy. Niniejsza norma zastępuje ZN-66/MPCh/OE-3326.

2. Zalecenia międzynarodowe

RWPG PC 2354-70 Pestycydy Malation techniczny — norma zgodna w zakresie wymagań technicznych tylko dla gatunku I, w zakresie metod badań dla wszystkich gatunków z wyjątkiem metody oznaczania zawartości malationu dla gatunku II; dla oznaczania zawartości malationu w produktach gatunku II podano metodę jodometryczną jako bardziej specyficzną dla danej produkcji.

3. Inna nazwa — Karbofos.

4. WT 10/67 Wyroby z poliolefin. Beczki. Warszawska Fabryka Tworzyw Sztucznych.

5. Przepisy transportowe

— Przepisy o przewozie koleją materiałów i przedmiotów niebezpiecznych (PMN) z dnia 15 września 1968 r.,

— Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 27 listopada 1971 w sprawie bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych (Dz. U. PRL Nr 35 poz. 310 z dnia 17 grudnia 1971 r.),

— Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej stanowiące załącznik nr 4 do Umowy SMGS,

— Regulamin międzynarodowy dla przewozu koleją towarów niebezpiecznych (RID), stanowiący załącznik 1 do Konwencji (CIM),

— Przepisy o ładowaniu i wyładowywaniu wagonów towarowych w komunikacji wewnętrznej. Załącznik nr 10 (do art. 27 ust. 4 pkt. 4 DKP).