

PESTYCYDY

Herbicydy
Gramoxone

BN-87

6054-06

Zamiast
BN-79/6054-06

Grupa katalogowa 1016

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest Gramoxone, płynny środek chwastobójczy będący wodnym roztworem dichloru parakwatu. Czynnikiem aktywnym w Gramoxone jest parakwat — jon organiczny o dodatnim ładunku: 1,1'-dimetylo-4,4'-bipirydyniowy. Preparat zawiera środek wymiotny.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Gramoxone przeznaczony jest do zwalczania chwastów w uprawach rolniczych, sadowniczych, warzywnych, leśnych oraz do zwalczania zbędnej roślinności na użytkach zielonych i terenach nie użytkowanych rolniczo.

2. OZNACZENIE

GRAMOXONE BN-87/6054-06

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Gramoxone powinien być klarowną zielononiebieską ciemną cieczą. Dopuszcza się lekkie zmętnienie.

3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne — wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania

Wymagania	
a) Parakwat, g/l	195 ÷ 205
b) pH	6,5 ÷ 7,5
c) Gęstość, g/ml	1,07 ÷ 1,10
d) Kationowy środek powierzchniowo czynny, g/l	60 ÷ 66

3.3. Okres trwałości. Gramoxone opakowany i przechowywany zgodnie z rozdz. 4 powinien odpowiadać wymaganiom wg 3.1 i 3.2 w ciągu 3 lat licząc od daty wyprodukowania.

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Gramoxone należy pakować wg PN-85/C-04657 rozdz. 2:

— w ilości 1 l do butelek polietylenowych wg PN-77/O-79750 i BN-72/6412-02,

— w ilości 1 i 5 l do kanistrów polietylenowych wg PN-79/O-79801 i BN-71/6411-01,

— w ilości 120 l do bębnow polietylenowych wg BN-78/6411-05,

— w ilości 200 l do bębnow stalowych wg BN-76/5046-01 lub BN-76/5046-03, z umieszczoną wewnątrz wkładką polietylenową.

Opakowania jednostkowe pojemności 1,0 l należy ładować do pudeł tekturowych wg PN-73/O-79402, odpornych na narażenia mechaniczne grupy 1, klasy 3, odmiany 2 wg PN-86/O-79100 lub do skrzynek drewnianych wg BN-65/7161-23, lub do palet skrzyniowych drewnianych wg PN-82/M-78200, formując je wg PN-85/C-04657 p. 3.3.

Wymiary opakowań transportowych dobierać należy w zależności od stosowanego rodzaju opakowań jednostkowych, zgodnie z PN-78/O-79021 po uprzednim uzgodnieniu z odbiorcą i przewoźnikiem.

W przypadku paletyzacji pudeł tekturowych z Gramoxonem towar należy składować w ilości nie większej niż 3 warstwy pudeł.

Znakowanie opakowań jednostkowych wykonać zgodnie z PN-85/C-04657 rozdz. 4 umieszczając między innymi odpowiedni znak niebezpieczeństwa i napisy „Ostrożnie — trucizna klasa I” oraz „Przechowywać z dala od produktów spożywczych, pasz i naczyń na żywność, w miejscach niedostępnych dla dzieci i osób niepowołanych”.

Znakowanie opakowań transportowych wykonać zgodnie z PN-85/C-04657 rozdz. 4 umieszczając między innymi odpowiednią nalepkę ostrzegawczą dla środków szkodliwych nr 6.1A wg RID/ADR, oraz umieścić napisy „Przechowywać z dala od produktów spożywczych, pasz i naczyń na żywność, w miejscach niedostępnych dla dzieci i osób niepowołanych” oraz „Liczba warstw ładowania — 3 warstwy” i „Liczba warstw składowania do wysokości 1 warstwy”.

4.2. Formowanie jednostek ładunkowych — wg PN-85/C-04657 rozdz. 3 a znakowanie — wg PN-85/C-04657 p. 4.5.3.

4.3. Przechowywanie. Gramoxone należy przechowywać zgodnie z PN-85/C-04657 rozdz. 5 w opakowa-

Zgłoszona przez Instytut Przemysłu Organicznego w Warszawie
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 29 kwietnia 1987 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1988 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 10/1987, poz. 25)

niach wg 4.1 w suchych i przewiewnych pomieszczeniach magazynowych w temperaturze nie niższej niż -5°C , z dala od produktów spożywczych, pasz, naczyni na żywność, źródeł wody, materiału siewnego, nawozów sztucznych i innych chemikaliów rolniczych, w miejscach niedostępnych dla dzieci i osób niepełnoletnich.

Podczas przechowywania opakowania transportowe należy składować do wysokości jednej warstwy.

4.4. Transport. Materiał niebezpieczny klasa 6.1, poz. 82c wg RID/ADR przewozić wg PN-85/C-04657 rozdz. 6 dowolnymi krytymi środkami transportu w opakowaniach wg 4.1, zgodnie z wymaganiami zawartymi w obowiązujących przepisach transportowych¹⁾ dotyczących przewozu materiałów niebezpiecznych.

Klasyfikacja materiału:

ADR kl. 6.1, Im 2601,

RID kl. 6.1, Im 601.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- sprawdzenie wymagań ogólnych (3.1),
- oznaczanie zawartości parakwatu (3.2a),
- oznaczanie pH (3.2b),
- oznaczanie gęstości (3.2c),
- oznaczanie kationowego środka powierzchniowo czynnego (3.2d).

5.2. Wielkość partii. Partia stanowi najwyżej 20 m³ preparatu.

5.3. Pobieranie próbek. Próbki do badań należy pobierać zgodnie z zasadami podanymi w PN-67/C-04500. Z każdej partii podlegającej odbiorowi wybrać w sposób losowy w zależności od liczności partii liczbę opakowań jednostkowych podaną w tabl. 2.

Tablica 2

Liczba opakowań jednostkowych w partii	Liczba opakowań jednostkowych, którą należy wybrać do pobierania próbek
do 5	wszystkie
6 ÷ 15	5
16 ÷ 25	7
26 ÷ 63	8
64 ÷ 160	9
powyżej 160	10

Zawartość opakowań przed pobraniem próbek należy dobrze wymieszać. Z każdego wylosowanego opakowania jednostkowego należy pobrać próbnikiem nr 1 wg PN-74/C-60008 taką samą liczbę próbek, aby po sporządzeniu próbki ogólnej i po wymieszanu jej można było wydzielić średnią próbkę laboratoryjną o objętości 500 ml. Próbkę tę podzielić na dwie równe części. Jedną część przekazać do badań, a drugą przeznaczyć do analiz rozjemczych, przechowując ją w ciągu 3 lat licząc od daty wysyłki produktu.

W przypadku eksportu próbkę rozjemczą należy przechowywać zgodnie z życzeniem odbiorcy zagranicznego.

5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzenie wymagań ogólnych wykonać organoleptycznie.

5.4.2. Oznaczanie zawartości parakwatu

5.4.2.1. Zasada metody. Metoda polega na redukcji parakwatu dichloru alkalicznym roztworem hydrosulfitu sodowego do niebieskiego zabarwienia wolnego rodnika i pomiarze ekstynkcji wolnego rodnika, przy długości fali 600 nm. Jako odnośnik stosuje się niebieskie szkło lub cienką metalową siatkę.

5.4.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Parakwatu dichlorek cz., roztwór wzorcowy. Odważyć 0,1728 g czystego uprzednio wysuszonego do stałej masy w temperaturze $100 \div 120^{\circ}\text{C}$ przez $2 \div 5$ h parakwatu dichloru z dokładnością do 0,0001 g, co odpowiada 0,125 g parakwatu. Przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 ml i dopełnić wodą do kreski. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,25 mg parakwatu. Roztwór ten należy przygotować świeżo przed oznaczaniem.

b) Hydrosulfit sodowy, roztwór alkaliczny przygotowany w następujący sposób: odważyć 1,0 g hydrosulfitu sodowego z dokładnością do 0,01 g przechowywanego w szczelnie zamkniętych butelkach, przetrzymywanych w eksykatorze próżniowym w obecności czynnego środka osuszającego, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić do kreski roztworem wodorotlenku sodowego o $c(\text{NaOH}) = 0,1$ mol/l. Roztwór jest nietrwały i powinien być użyty przed upływem 3 h od chwili sporządzenia.

5.4.2.3. Aparatura i przyrządy.

a) Spektrofotometr SP600 lub podobny umożliwiający przeprowadzenie pomiaru w zakresie około 600 nm.

b) Kuwety szklane o grubości warstwy 1 cm.

c) Niebieskie szkło (Chance B2A) lub cienka metalowa siatka dająca ekstynkcję około 1,5 przy 600 nm.

5.4.2.4. Wyznaczenie krzywej kalibracji. Do czystych pięciu kolb pomiarowych pojemności 100 ml odmierzyć kolejno biuretą: 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0 ml wzorcowego roztworu parakwatu dichloru wg 5.4.2.2a), co odpowiada: 2,25; 2,50; 2,75; 3,00; 3,25 mg parakwatu. Do każdej kolby dodać po 70 ml wody.

Jednocześnie przygotować spektrofotometr do pomiaru przez włączenie wg instrukcji obsługi i nastawienie na „O” ekstynkcji absorpcji i 100 transmisji (przepuszczalności) względem stałego wzorca odniesienia wg 5.4.2.3c).

Do kolby zawierającej 9,0 ml roztworu wzorcowego parakwatu dichloru i 70 ml wody dodać 10,0 ml roztworu hydrosulfitu sodowego przygotowanego wg 5.4.2.2b), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać przez trzykrotne odwrócenie kolby dnem do góry z taką prędkością, aby pęcherzyk powietrza swobodnie przebiegał się przez warstwę cieczy. Należy unikać energicznego wstrząsania kolbą, gdyż może to spowodować zanik zabarwienia na skutek wtórnego utleniania tlenem z powietrza. Tak wymieszany roztwór przenieść do kuwety i zmierzyć ekstynkcję przy 600 nm. Czas od dodania hydrosulfitu sodowego do pomiaru nie powinien przekroczyć 10 min.

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 3.

Identycznie postępować z dalszymi próbkami roztworu wzorcowego. Na podstawie wykonanych pomiarów narysować krzywą zależności ekstynkcyj od zawartości parakwatu w mg.

5.4.2.5. Wykonanie oznaczania. Badaną próbkę dokładnie wymieszać i odważyć z dokładnością do 0,0001 g taką jej ilość, aby odpowiadała $1,6 \div 1,8$ g parakwatu (około 9 ml Gramoxone). Odważkę przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, kolbę dopełnić do kreski wodą (roztwór A).

Odmierzyć 10,0 ml roztworu A do kolby pomiarowej pojemności 250 ml, kolbę dopełnić wodą do kreski (roztwór B).

Odmierzyć 10,0 ml roztworu B do kolby pomiarowej pojemności 100 ml, dodać 70 ml wody oraz 10,0 ml roztworu hydrosulfitu sodowego przygotowanego wg 5.4.2.2b), dopełnić wodą do kreski, wymieszać i natychmiast mierzyć ekstynkcję w takich samych warunkach i przy użyciu tego samego odnośnika, jak przy roztworach wzorcowych. Z krzywej kalibracji odczytać ilość parakwatu w mg odpowiadającą wartości zmierzonej ekstynkcyj.

5.4.2.6. Obliczanie wyników. Zawartość parakwatu (X_1) obliczyć w g/l wg wzoru

$$X_1 = \frac{250 \cdot 250 \cdot 100 \cdot Y \cdot 10 \cdot d}{10 \cdot 10 \cdot 1000 \cdot m} = \frac{625 \cdot Y \cdot d}{m} \quad (1)$$

w którym:

Y — zawartość parakwatu odczytana z krzywej kalibracji, mg,

d — gęstość badanej próbki, g/ml,

m — masa badanej próbki, g.

5.4.2.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o 3 g/l.

5.4.3. Oznaczanie pH należy wykonać wg PN-77/C-04963 za pomocą pehametru, stosując elektrodę szklaną i nasyconą elektrodę kalomelową jako elektrodę odniesienia.

5.4.4. Oznaczanie gęstości wykonać wg PN-81/C-04504, stosując areometr.

5.4.5. Oznaczanie zawartości kationowego środka powierzchniowo czynnego

5.4.5.1. Zasada metody. Metoda polega na ekstrakcji chloroformem środków powierzchniowo czynnych i miareczkowym oznaczaniu środków kationowo-aktywnych za pomocą wzorcowego roztworu 2,4,5-trichlorobenzenosulfonianu potasowego.

5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

a) Chlorek sodowy cz.d.a. wg BN-74/6191-129.

b) Chloroform cz.d.a. wg BN-74/6193-52.

c) 2,4,5-trichlorobenzenosulfonian potasowy ($C_6H_2O_3Cl_3SK$) roztwór mianowany o $c(C_6H_2O_3Cl_3SK) = 0,004$ mol/l.

Odważyć 0,198 g 2,4,5-trichlorobenzenosulfonianu potasowego, uprzednio wysuszonego do stałej masy w temperaturze $110^\circ C$, rozpuścić w 300 ml ciepłej wody, schłodzić i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml. Dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

d) Błękit metylenowy — wskaźnik. Odważyć 0,03 g błękitu metylenowego oraz 50 g bezwodnego siarczanu sodowego. Obydwa odważki rozpuścić w 300 ml wody destylowanej dodając ostrożnie 6,5 ml stężonego kwasu siarkowego (1,84). Całość roztworu przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1000 ml i dopełnić wodą destylowaną do kreski.

e) Wodorotlenek potasowy cz.d.a., roztwór mianowany o $c(KOH) = 1$ mol/l.

5.4.5.3. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć 25,0 ml Gramoxone i przenieść do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, kolbę dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Z otrzymanego roztworu pobrać 25,0 ml tego roztworu do zlewki pojemności 250 ml, dodać 5 g chlorku sodowego i 1,0 ml roztworu wodorotlenku potasowego. Zawartość zlewki wymieszać do całkowitego rozpuszczenia. Otrzymany roztwór przenieść do rozdzielacza pojemności 250 ml i dodać 15,0 ml chloroformu. Całość wytrząsać przez 1 min. Następnie odczekać do rozdzielenia się faz — dolną fazę chloroformową spuścić do cylindra miarowego z doszlifowanym korkiem pojemności 250 ml. Ekstrakcję powtórzyć czterokrotnie używając każdorazowo po 15,0 ml chloroformu, a uzyskane ekstrakty zebrać razem w cylindrze z doszlifowanym korkiem. Górną wodną warstwę zachować do dalszego toku analiz. Do cylindra pomiarowego, w którym znajduje się pięć ekstraktów chloroformowych dodać 25,0 ml roztworu błękitu metylenowego i 50,0 ml wody, po czym zawartość wstrząsnąć w celu dokładnego wymieszania faz. Górna faza wodna powinna być ciemnoniebieska, podczas gdy dolna faza chloroformowa powinna być prawie bezbarwna. Zawartość cylindra miareczkować roztworem 2,4,5-trichlorobenzenosulfonianu potasowego, dokładnie wstrząsając między kolejnymi dodawanymi porcjami tego roztworu, pozwalając na rozdzielanie się faz między każdym dodaniem roztworu $C_6H_2O_3Cl_3SK$. Obserwować fazy na białym tle i w chwili gdy chloroform zacznie nabierać ciemniejszego niebieskiego koloru zmniejszyć dodawaną ilość roztworu $C_6H_2O_3Cl_3SK$ do 0,1 ml jednorazowo. Punkt końcowy jest osiągnięty w chwili, gdy obie fazy będą miały taką samą intensywność zabarwienia.

Fazę wodną po pięciu ekstrakcjach chloroformem poddać dodatkowej szóstej ekstrakcji używając 15,0 ml chloroformu. Ekstrakt pochodzący z szóstej ekstrakcji dodać do cylindra pomiarowego, w którym doprowadzono uprzednio do zrównania intensywności zabarwienia obu faz i starannie wytrząsać zawartość cylindra.

Jeżeli po dodaniu szóstego ekstraktu nastąpiły zauważalne zmiany barw w którejkolwiek z warstw, wówczas wynik oznaczania należy odrzucić i powtórzyć oznaczanie używając innej objętości roztworu próbki oraz czynić starania, aby rozdzielanie faz podczas ekstrakcji było możliwie jak najlepsze.

W przypadku gdy szósty ekstrakt chloroformowy nie zmienia intensywności zabarwienia w sposób widoczny żadnej z faz, oznaczanie przeprowadzono prawidłowo.

wo (całkowita ekstrakcja środków powierzchniowo czynnych próbki).

5.4.5.4. Obliczanie wyników. Zawartość środka kationowego powierzchniowo czynnego (X_2) obliczyć w g/l wg wzoru

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,004 \cdot M \cdot 500 \cdot 1000}{1000 \cdot 25 \cdot 25} = 0,0032 M \cdot V \quad (2)$$

w którym:

V — objętość roztworu 2,4,5-trichlorobenzenosulfonianu potasowego zużytego do miareczkowania, ml.

M — masa cząsteczkowa technicznego kationowego środka powierzchniowo czynnego (przeciętnie 910).

5.4.5.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 1 g/l.

5.5. Zaokrąglanie i zapisywanie liczb dotyczących końcowych wyników oznaczeń parametrów należy wykonać wg PN-70/N-02120 p. 3.3.2.

5.6. Ocena wyników badań. Dana partia jest uznana za dobrą, jeżeli wyniki badań średniej próbki laboratoryjnej reprezentującej tę partię są zgodne z wymaganiami podanymi w rozdz. 3.

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

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Zakłady Chemiczne ORGANIKA-SARZYNA, Nowa Sarzyna.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-79/6054-06

- a) poszerzono wymagania ogólne,
- b) zweryfikowano parametr gęstości,
- c) wprowadzono oznaczanie kationowego środka powierzchniowo czynnego,
- d) podwyższono wielkość partii,
- e) wprowadzono klasę niebezpieczeństwa w transporcie.

3. Normy i dokumenty związane

- PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowania próbek
- PN-81/C-04504 Oznaczanie gęstości (masy właściwej) produktów chemicznych ciekłych
- PN-85/C-04657 Pestycydy. Pakowanie, przechowywanie i transport
- PN-77/C-04963 Analiza chemiczna. Oznaczanie pH wodnych roztworów produktów chemicznych
- PN-74/C-60008 Próbniki do pobierania próbek produktów bezkształtnych
- PN-82/M-78200 Palety ładunkowe. Nazwy, określenia, podział i oznaczenie
- PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb
- PN-78/O-79021 Opakowania. System wymiarowy
- PN-86/O-79100 Opakowania transportowe. Odporność na narażenia mechaniczne. Wymagania i badania
- PN-73/O-79402 Opakowania transportowe tekturowe. Pudełka
- PN-77/O-79750 Opakowania jednostkowe z tworzyw sztucznych. Butelki. Podział i określenia
- PN-79/O-79801 Opakowania z tworzyw sztucznych. Kanistry. Szeroki wymiarowy
- BN-76/5046-01 Opakowania transportowe metalowe. Bębny ciężkie z obrczami wytłaczanymi
- BN-76/5046-03 Opakowania transportowe metalowe. Bębny ciężkie z obrczami nasadzanymi

BN-74/6191-129 Odczynniki. Chlorek sodowy

BN-74/6193-52 Odczynniki. Chloroform

BN-71/6411-01 Opakowania z tworzyw sztucznych. Kanistry z polietylenu. Wymagania i badania

BN-78/6411-05 Opakowania transportowe z tworzyw sztucznych. Bębny

BN-72/6412-02 Opakowania jednostkowe z tworzyw sztucznych. Butelki. Ogólne wymagania i badania

BN-65/7161-23 Skrzynki z tarcicy do produktów w butelkach zwykłych

Przepisy transportowe wg PN-85/C-04657 wraz z późniejszymi zmianami

Przepisy o ładowaniu wagonów towarowych. Załącznik II do Umowy o wzajemnym użytkowaniu wagonów towarowych w komunikacji międzynarodowej (RIV) (Dz. TiZK nr 15, poz. 119 z 1981 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Zarządzenie Ministra Komunikacji z dnia 7 marca 1963 r. w sprawie ładowania samochodów ciężarowych i przyczep (Mon. Pol. nr 24, poz. 123 z 1963 r. i nr 35, poz. 250 z 1968 r.)

Regulamin dla międzynarodowego przewozu kolejami towarów niebezpiecznych (RID). Załącznik B do konwencji o międzynarodowym przewozie kolejami (COTIF) (Dz. TiZK nr 7, poz. 44 z 1985 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Załącznik A i B do umowy europejskiej z 30 września 1957 r. dotyczący międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych (ADR) (Dz. U. nr 35, poz. 189 z 1975 r.) wraz z późniejszymi zmianami

4. Symbol wg SWW — 1246-551.

5. Dokumenty wykorzystane przy opracowywaniu normy

MISC 125 Metoda oznaczania kationowych środków powierzchniowo czynnych w preparacie Gramoxone

ICI Plant Protection Division

6. Autor projektu normy — Janina Zembroń — Zakłady Chemiczne ORGANIKA-SARZYNA, Nowa Sarzyna.