

|                                                        |                                                          |                                                    |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| ŚRODKI<br>OCHRONY<br>ROŚLIN<br>I IMPREGNACJI<br>DREWNA | NORMA BRANŻOWA                                           | BN-70<br>6051-06                                   |
|                                                        | Pestycydy<br><b>Kwintocen</b>                            | Zamiast<br>BN-66/6055-01<br>w zakresie metod badań |
|                                                        | Metody badań produktów technicznych<br>i form użytkowych | Grupa katalogowa X 19                              |

**1. WSTĘP**

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy są metody:

- a) sprawdzania czystości kwintocenu metodą chromatograficzną,
- b) oznaczania zawartości pięciochloronitrobenzenu (PCNB) w technicznych produktach i formach użytkowych pylistych metodą polarograficzną,
- c) oznaczania zawartości pięciochloronitrobenzenu (PCNB) i sześciochlorobenzenu (HCB) w produktach technicznych i formach użytkowych kwintocenu metodą chromatografii cienkowarstwowej i metodą polarograficzną,
- d) oznaczania temperatury topnienia kwintocenu,
- e) oznaczania zawartości wody,
- f) oznaczania pH.

**1.2. Normy związane**

PN/C-04513 Oznaczanie granic temperatury topnienia lub temperatury rozkładu substancji organicznych

PN-66/C-04523 Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną

**2. METODY OZNACZANIA****2.1. Sprawdzanie czystości kwintocenu metodą chromatograficzną**

**2.1.1. Zasada sprawdzania** polega na wizualnym stwierdzeniu na chromatogramie badanej próbki braku zanieczyszczeń, które mogą wpłynąć na wyniki oznaczania wykonanego wg 2.2.

**2.1.2. Przyrządy**

- a) Płytkę szklaną o wymiarach 170 × 200 mm.
- b) Komora szklana do chromatografii.
- c) Lampa kwarcowa z filtrem kobaltowym.
- d) Spryskiwacz.
- e) Pipeta pojemności 0,1 ml.

**2.1.3. Odczynniki i roztwory**

- a) Aceton cz.d.a.
- b) Heksan, odczynnik lub frakcja wrząca w temperaturze 68 ÷ 70°C.

c) Faza ruchoma, otrzymana przez zmieszanie heksanu z benzenem cz.d.a. w stosunku 9:1.

d) Żel krzemionkowy G firmy Merck lub inny do chromatografii cienkowarstwowej o podobnych właściwościach.

e) Sprężone powietrze, dwutlenek węgla lub azot do spryskiwania chromatogramów.

f) Rodamina B, roztwór etanolowy 0,1-procentowy.

**2.1.4. Przygotowanie płytki chromatograficznej.**

Powierzchnię płytki nośnej powlec równomiernie zawiesiną 10 g żelu krzemionkowego w 18 ml wody tak, aby otrzymać warstwę grubości około 0,3 mm. Płytkę wysuszyć w temperaturze pokojowej i aktywować przez 30 min w temperaturze 105°C. Przechowywać w eksykatorze.

**2.1.5. Przygotowanie roztworu badanej próbki technicznej.**

0,03 g badanego kwintocenu odważyć z dokładnością do 0,2 mg do kolby pomiarowej pojemności 10 ml, rozpuścić w acetonie i dopełnić acetonem do kreski.

**2.1.6. Przygotowanie roztworu badanej formy użytkowej.**

Badaną próbkę odważyć z dokładnością do 0,2 mg do kolby pojemności 25 ml, dodać pipetą 10 ml acetonu i wymieszać. Wielkość odważki powinna być tak dobrana, aby roztwór zawierał 0,003 g PCNB w 1 ml. Do nanoszenia na płytkę pobierać roztwór za pomocą szpilki.

**2.1.7. Wykonanie oznaczania.**

Nanieść ilościowo na płytkę chromatograficzną 0,01 ÷ 0,1 ml roztworu badanego, w zależności od wymagań normy przedmiotowej określających dopuszczalną ilość zanieczyszczeń. Rozwijać chromatogram w komorze do wysokości 18 cm.

Płytkę wysuszyć na powietrzu pod wyciągiem i po wysuszeniu spryskać roztworem rodminy. Gotowy chromatogram naświetlać lampą kwarcową bez filtru przez około 3 min. Następnie obserwować w świetle lampy kwarcowej, przechodzącym przez filtr kobaltowy, występowanie plamek poniżej plamki głównego składnika, bez uwzględniania plamki w miejscu naniesienia próbki. Brak plamek wskazuje, że ilość

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego dnia 10 lipca 1970 r.  
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 kwietnia 1971 r.

(Mon. Pol. nr 44/1970 poz. 354)

poszczególnych zanieczyszczeń przy naniesieniu 0,1 ml nie przekracza 0,5% i proporcjonalnie więcej przy mniejszych nanoszonych objętościach.

## 2.2. Oznaczanie zawartości PCNB w technicznych produktach i formach użytkowych pylistych metoda polarograficzna

2.2.1. Zasada oznaczania polega na oznaczaniu sumy nitrozwiązków metodą polarograficzną - w przeliczeniu na PCNB.

2.2.2. Zakres stosowania. Metodę można stosować do oznaczania PCNB w technicznych produktach i formach użytkowych, w przypadku gdy nie wykryto w nich zanieczyszczeń wg 2.1.

### 2.2.3. Aparatura

- Polarograf z anodą rtęciową.
- Ultratermostat.

### 2.2.4. Odczynniki i roztwory

- Żelatyna spożywcza, roztwór 0,25-procentowy.
- Roztwór podstawowy I, przygotowany w następujący sposób: zmieszać 400 ml 0,1n roztworu chlorku litowego, 400 ml 1n roztworu trójetanolaminy i 28 ml kwasu octowego lodowatego.
- Azot.
- Aceton cz.d.a.
- Pięćchloronitrobenzen, wzorec chromatograficznie czysty, o temperaturze topnienia nie niższej niż 143°C, otrzymany z technicznego produktu przez krystalizację kolejno z etanolu i benzenu, a następnie wykrystalizowany z ługu macierzystego po krystalizacji w benzenie.
- Roztwór wzorcowy PCNB, przygotowany w następujący sposób: odważyć 0,02 g wzorcowego pięćchloronitrobenzenu z dokładnością do 0,2 mg, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 50 ml, rozpuścić w acetonie i dopełnić acetonem do kreski.

### 2.2.5. Przygotowanie do oznaczania

2.2.5.1. Przygotowanie roztworu badanej próbki technicznej. Odważyć 0,02 g badanej próbki z dokładnością do 0,2 mg, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 50 ml, rozpuścić w acetonie i dopełnić acetonem do kreski. Do naczynka polarograficznego odmierzyć 3,0 ml roztworu, dodać 2,0 ml roztworu podstawowego i 3 krople żelatyny.

2.2.5.2. Przygotowanie roztworu badanej formy użytkowej. Odważyć badaną próbkę z dokładnością do 0,2 mg do kolby pojemności 100 ml, dodać pipetą 50 ml acetonu i wymieszać. Wielkość odważki powinna być tak dobrana, aby roztwór zawierał 0,0004 g PCNB w 1 ml roztworu. Pobrać z nad osadu nośnika do naczynka polarograficznego 3,0 ml roztworu, dodać 2,0 ml roztworu podstawowego i 2 krople roztworu żelatyny.

2.2.6. Wykonanie oznaczania. Naczynko polarograficzne z badanym roztworem umieścić w termostacie o stałej temperaturze  $22 \pm 0,2^\circ\text{C}$  i przepuszczać

przez roztwór azot w ciągu 10 min. Rejestrować krzywą polarograficzną w zakresie potencjałów -Q2V do -0,9 V, stosując taką czułość polarografu, aby wysokość fali polarograficznej wynosiła nie mniej niż  $\frac{3}{4}$  szerokości taśmy papieru.

Wykreślić styczne do odcinka krzywej między -Q2V a -0,4 V do odcinka prądu granicznego oraz do grzbietu fali. W punktach przecięcia dwóch stycznych wykreślić proste równoległe do odciętej. Odległość między prostymi zmierzyć z dokładnością do 0,5 mm. Odległość ta jest wysokością fali polarograficznej próbki.

W ten sam sposób postępować z roztworem wzorcowym.

2.2.7. Obliczanie wyników. Zawartość związków nitrowych (nitrozwiązków) w przeliczeniu na PCNB w badanej próbce ( $X_1$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{h_2 \cdot m}{h \cdot m_1} \cdot 100$$

w którym:

- $h$  - wysokość fali polarograficznej roztworu wzorcowego, mm,
- $h_1$  - wysokość fali polarograficznej roztworu badanego, mm,
- $m$  - odważka wzorca, g,
- $m_1$  - odważka badanej próbki, g.

2.2.8. Wynik. Za wynik oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej 2 oznaczeń nie różniących się więcej niż o 4% od wyniku mniejszego.

## 2.3. Oznaczanie PCNB i HCB w produktach technicznych i formach użytkowych kwintocenu metoda chromatografii cienkowarstwowej i metoda polarograficzna

2.3.1. Zasada oznaczania opiera się na rozdziale badanej próbki techniką chromatografii cienkowarstwowej i polarograficznym oznaczaniu PCNB i HCB.

2.3.2. Zakres stosowania. Metodę należy stosować do oznaczania PCNB w przypadku, gdy w badaniach wg 2.1.7 wykryto zanieczyszczenia, oraz do oznaczania HCB.

### 2.3.3. Przyrządy

- Przyrządy wg 2.1.2 a) ÷ d) oraz 2.2.3.
- Pipeta pojemności 0,2 ml z działką 0,01 ml.

### 2.3.4. Odczynniki i roztwory

- Odczynniki i roztwory wg 2.1.3 oraz 2.2.4.
- Etanol 96-procentowy.
- Roztwór podstawowy II: 0,5n roztwór chlorku czterometyloaminowego w 80-procentowym etanolu.
- Sześćchlorobenzen, wzorec chromatograficznie czysty o temperaturze topnienia nie niższej niż 226°C, otrzymany z produktu technicznego przez wielokrotną krystalizację z benzenu.
- Roztwór wzorcowy HCB przygotowany w następujący sposób: odważyć 0,015 g sześćchlorobenzenu cz.d.a. z dokładnością do 0,2 mg do kolby pomia-

rowej pojemności 25 ml, rozpuścić w etanolu i dopełnić etanolem do kreski.

f) Roztwór wzorcowy PCNB przygotowany w następujący sposób: odważyć 0,04 g wzorcowego pięciochloronitrobenzenu z dokładnością do 0,1 mg do kolby pomiarowej pojemności 10 ml, rozpuścić w acetonie i dopełnić acetonem do kreski.

### 2.3.5. Przygotowanie do oznaczania

2.3.5.1. Przygotowanie płytki chromatograficznej - wg 2.1.4.

2.3.5.2. Przygotowanie roztworu badanej próbki technicznej. Odważyć 0,05 g badanej próbki z dokładnością do 0,2 mg do kolby pomiarowej pojemności 10 ml, rozpuścić w acetonie i dopełnić acetonem do kreski.

2.3.5.3. Przygotowanie roztworu badanej formy użytkowej. Badaną próbkę odważyć z dokładnością do 0,2 mg do kolby pojemności 25 ml. Dodać pipetą 10 ml acetonu. Wymieszać. Wielkość odważki powinna być tak dobrana, aby roztwór zawierał 0,005 g PCNB w 1 ml.

Do nanoszenia na płytkę chromatograficzną pobierać roztwór z nad osadu.

### 2.3.6. Wykonanie oznaczania

2.3.6.1. Rozdział chromatograficzny. Na płytkę chromatograficzną świeżo aktywowaną nanieść kolejno ilościowo w 2 punktach po 0,2 ml roztworu wzorcowego PCNB, łącznie z 0,1 ml roztworu wzorcowego HCB i w 2 punktach po 0,2 ml roztworu próbki badanej. Rozwijać chromatogram w komorze do wysokości 18 cm. Płytkę wysuszyć na powietrzu pod wyciągiem, po czym spryskać ją roztworem rodaminu. W przypadku niedostatecznego rozdziału powtórzyć rozwijanie. Gotowy chromatogram naświetlać lampą kwarcową bez filtru przez około 3 min do momentu ukazania się plamek HCB. Następnie w świetle lampy kwarcowej, przechodzącym przez filtr kobaltowy, zaznaczyć (z marginesem szerokości 3 mm) kontury plamek wzorców i plamek substancji badanych, leżących na tej samej wysokości (patrz chromatogram).

2.3.6.2. Oznaczanie polarograficzne PCNB. Ostłą metalową łopatką zeszkobać plamkę badanej substancji z płytki chromatograficznej i przenieść ją ilościowo do naczynka polarograficznego. Dodać 3,00 ml acetonu, 2,00 ml roztworu podstawowego I i 2 krople żelatyny. Dalej postępować jak w 2.2.6.

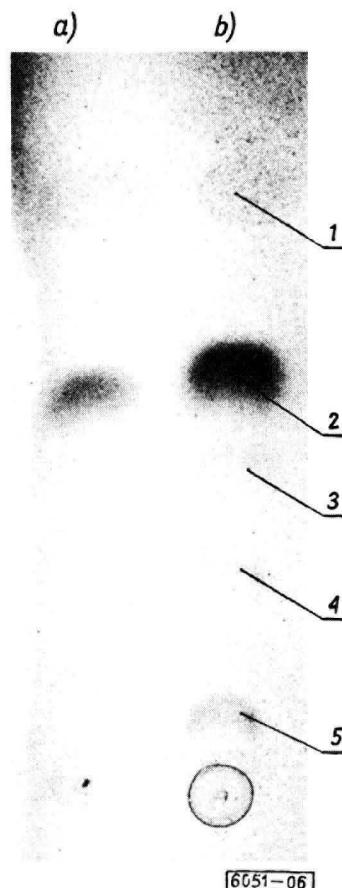
W ten sam sposób postępować z plamką substancji wzorcowej.

2.3.6.3. Oznaczanie polarograficzne HCB. Zeszkobać plamkę badanej substancji z płytki chromatograficznej i przenieść ją ilościowo do naczynka polarograficznego. Dodać 4,00 ml etanolu i 1,00 ml roztworu podstawowego II.

Wstawić naczynko do termostatu o stałej temperaturze  $22 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Przepuszczać przez roztwór azot w ciągu 20 min. Wykonać pomiar polarograficzny w granicach potencjału  $-1,2\text{ V}$  do  $-1,7\text{ V}$ , przy takiej

ozułości polarografu, aby wysokość fali polarograficznej nie była mniejsza od  $3/4$  szerokości taśmy papieru. Wykreślić styczne do odcinka krzywej między  $-1,10\text{ V}$  a  $-1,25\text{ V}$ , do odcinka prądu granicznego oraz do grzbietu fali. W punktach dwóch stycznych wykreślić proste równoległe do odciętej. Odległość między prostymi zmierzyć z dokładnością do 0,5 mm. Odległość ta jest wysokością fali polarograficznej próbki.

W ten sam sposób postępować z plamką wzorcowego sześciochlorobenzenu.



Chromatogram cienkowarstwowy: a) kwintocenu, b) mieszaniny wzorcowej

1 - sześciochlorobenzen, 2 - pięciochloronitrobenzen, 3 - czterochloronitrobenzen, 4 - trójchloronitrobenzen, 5 - chloranil

2.3.7. Obliczanie wyników. Zawartość PCNB ( $X_2$ ) i HCB ( $X_3$ ) w badanej próbce obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 \text{ lub } X_3 = \frac{h_1 \cdot m}{h \cdot m_1} \cdot 100$$

w którym:

- $h$  - wysokość fali polarograficznej roztworu z plamki substancji wzorcowej, mm,
- $h_1$  - wysokość fali polarograficznej roztworu z plamki substancji badanej, mm,
- $m$  - masa substancji wzorcowej w objętości naniesionej na płytkę chromatograficzną, g,
- $m_1$  - masa próbki badanej w objętości naniesionej na płytkę chromatograficzną, g.

2.3.8. Wynik. Za wynik oznaczania PCNB przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej 2 oznaczeń nie różniących się od siebie więcej niż o 5% względem wyniku mniejszego.

Za wynik oznaczania HCB przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej 2 oznaczeń nie różniących się od siebie więcej niż o 10% względem wyniku mniejszego.

2.4. Oznaczenie temperatury topnienia należy wykonać wg PN/C-04513.

2.5. Oznaczenie zawartości wody należy wykonać wg PN-66/C-04523.

2.6. Oznaczenie pH. Do kolby stożkowej odważyć 10 g kwintocenu z dokładnością do  $\pm 0,1$  g i wstrząsać przez 10 min ze 100 ml wody destylowanej.

Odczyn wyciągu wodnego oznaczać za pomocą pehametru.

K O N I E C