

N O R M A B R A N Ż O W A

WYROBY
PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGOProdukty organiczne
AkrylonitrylBN-90
6022-02Zamiast
BN-70/6022-02

Grupa katalogowa 1021

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest akrylonitryl otrzymywany na drodze syntezy acetylenu i cyjanowodoru.

Akrylonitryl ma:

- a) wzór sumaryczny — C_3H_3N ,
- b) wzór strukturalny — $CH_2 = CH - CN$,
- c) masę molową — 53,06 g/mol,
- d) inne nazwy — nitril kwasu akrylowego, cyjanek winylu, 2-propenenitryl etenokarbonitryl,
- e) silne własności toksyczne¹⁾.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Akrylonitryl stosowany jest do produkcji włókien akrylonitrylowych oraz kaucuków syntetycznych i tworzyw sztucznych typu SAN i ABS.

2. OZNACZENIE

AKRYLONITRYL BN-90/6022-02

3. WYMAGANIA

3.1. Wygląd zewnętrzny. Akrylonitryl powinien być cieczą bezbarwną, przezroczystą, wolną od zawiesin.

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

Tablica 1

Wymagania	
a) Barwa w skali Hazena, stopni, nie więcej niż	10
b) Współczynnik załamania światła, n_D^{25}	$1,3877 \div 1,3895$
c) Cyjanowodoru, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0015
d) Cyjanobutadienu, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0014
e) Diwinyloacetyleny, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0010
f) Metylowinyloketonu, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,10
g) Wody, $\%(m/m)$	$0,2 \div 0,3$
h) p-metoksyfenolu jako inhibitora, $\%(m/m)$	$0,003 \div 0,005$
i) Aldehydów, w przeliczeniu na CH_3CHO , $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0050

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 4.

cd. tabl. 1

Wymagania	
j) Nadtlenków, w przeliczeniu na H_2O_2 , $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0003
k) Żelaza rozpuszczonego, w przeliczeniu na Fe^{3+} , $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0001
l) Akrylonitrylu, $\%(m/m)$, nie więcej niż	99,0

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE
I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Akrylonitryl należy pakować w cysterny stalowe bez dolnych spustów, z załadunkiem i wyładunkiem górnym, w atmosferze azotu lub w bębny stalowe ocynkowane pojemności 200 l wg BN-87/5046-01 lub BN-87/5046-03 również w atmosferze azotu.

Po uzgodnieniu między odbiorcą, przewoźnikiem i dostawcą dopuszcza się stosowanie innych opakowań, jeżeli zabezpieczą one produkt w takim samym stopniu jak ww.

Znakowanie opakowań powinno być zgodne z PN-85/O-79252.

Na cysternach należy umieścić oznakowanie zawierające co najmniej:

- a) nazwę lub znak zakładu produkcyjnego,
- b) oznaczenie wg rozdz. 2,
- c) nalepki ostrzegawcze wg wzorów 3 i 6.1 wg RID/ADR¹⁾,
- d) tablicę ostrzegawczą z numerami rozpoznawczymi

336
1093

Na każdym bębnie należy umieścić w sposób trwały oznakowanie wg a), b), c) oraz dodatkowo:

- e) numer partii,
- f) masę brutto i netto,
- g) znak manipulacyjny „Chronić przed nagraniem” wg PN-85/O-79252,
- h) liczbę warstw składowania i ładowania — 1.

Zgłoszona przez Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 19 grudnia 1990 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1991 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 5/1991, poz. 13)

4.2. Przechowywanie. Akrylonitryl należy przechowywać w atmosferze azotu w zbiornikach stalowych, pomalowanych na jasny kolor i zraszanych w dni upalne wodą.

Tak przechowywany produkt ma okres gwarantowanej użyteczności 3 miesiące od daty wysyłki, pod warunkiem kontroli poziomu inhibitora i ewentualnego jego uzupełnienia.

4.3. Transport. Akrylonitryl jest materiałem niebezpiecznym kl. 3 lm. 301, p. 11a) RID i kl. 3, lm. 2301, p. 11a) ADR¹⁾.

Akrylonitryl opakowany wg 4.1 należy przewozić zgodnie z przepisami dotyczącymi przewozów kolejowych i drogowych¹⁾.

Bębny należy ładować w środku transportowym w 1 warstwie tak, by tworzyły zwartą całość zabezpieczając je przed przesuwaniem i uszkodzeniem w czasie transportu.

5. BADANIA

5.1. Rodzaj badań

- sprawdzanie wymagań ogólnych 3.1,
- oznaczanie barwy 3.2a),
- oznaczanie współczynnika załamania światła 3.2b),
- oznaczanie zawartości cyjanowodoru 3.2c),
- oznaczanie zawartości cyjanobutadienu 3.2d),
- oznaczanie zawartości diwinyloacetyleny 3.2e),
- oznaczanie zawartości metylovinylketonu 3.2f),
- oznaczanie zawartości wody 3.2g),
- oznaczanie zawartości *p*-metoksyfenolu 3.2h),
- oznaczanie zawartości aldehydów 3.2i),
- oznaczanie zawartości nadtlenków 3.2j),
- oznaczanie zawartości żelaza 3.2k),
- oznaczanie zawartości akrylonitrylu 3.2l).

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi zawartość jednej cysterny lub 50 opakowań jednostkowych napełnionych jednorazowo z jednego zbiornika magazynowego.

5.3. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Próbki akrylonitrylu należy pobierać stosując wytyczne wg PN-73/C-04333 używając do tego celu próbnika wg rys. 1 tej normy.

U producenta z każdej cysterny lub zbiornika magazynowego, z którego napełnia się opakowania jednostkowe należy pobrać taką ilość próbek pierwotnych, aby uzyskać próbkę ogólną o objętości 1000 ml.

U odbiorcy próbkę ogólną należy pobrać z każdej cysterny, lub w przypadku opakowań jednostkowych z 10 bębnow.

Z próbki ogólnej należy przygotować średnią próbkę laboratoryjną o objętości 1000 ml rozdzielić ją na dwie równe części. Jedną z nich przeznaczyć do badań, a drugą opakowaną w butelkę ze szkła oranżowego, przechowywać do badań kontrolnych przez 3 tygodnie od daty wysyłki, a w przypadku partii eksportowej — przez 3 miesiące.

Ze względu na toksyczne własności akrylonitrylu¹⁾ należy zachować wszelkie środki ostrożności zarówno przy pobieraniu próbek, jak i przy wykonywaniu badań.

5.4. Opis badań

5.4.1. Wytyczne ogólne. Przy prowadzeniu badań należy przestrzegać wymagań wg PN-81/C-01055.

5.4.2. Sprawdzenie wyglądu zewnętrznego. Do cylindra z bezbarwnego szkła o średnicy $20 \div 30$ mm wlać tyle badanego akrylonitrylu, aby wysokość słupa cieczy wynosiła 100 mm. Akrylonitryl oglądany w świetle przechodzącym, w dobrze oświetlonym pomieszczeniu powinien odpowiadać wymaganiom wg p. 3.1.

5.4.3. Oznaczanie barwy należy wykonać wg PN-81/C-04534/01 p. 2.1.

5.4.4. Wyznaczanie współczynnika załamania światła należy przeprowadzić wg PN-81/C-04952.

5.4.5. Oznaczanie zawartości cyjanowodoru

5.4.5.1. Zasada metody. Oznaczanie polega na miareczkowaniu wolnego jonu CN^- roztworem azotanu rtęciowego wobec difenylokarbazonu jako wskaźnika.

5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy 96%(V/V).

b) Azotan rtęciowy $Hg(NO_3)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, roztwór

mianowany o $c[\frac{1}{2} Hg(NO_3)_2] = 0,02$ mol/l, przygotowany w następujący sposób:

— w naczynku wagowym odważyć z dokładnością do 0,01 g 1,67 g azotanu rtęciowego, dodać 10 ml roztworu kwasu azotowego o $c(HNO_3) = 5$ mol/l, całość przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 ml, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Dla tak przygotowanego roztworu wyznaczyć miano:

— do kolby pomiarowej pojemności 100 ml odważyć dokładnie 0,1169 g chlorku sodowego wyprażonego uprzednio do stałej masy w temperaturze $500 \div 600^\circ C$, rozpuścić w niewielkiej ilości wody, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

10,0 ml tego roztworu przenieść do kolby stożkowej pojemności 250 $\div$ 300 ml, rozcieńczyć wodą do objętości około 100 ml i miareczkować przygotowanym roztworem azotanu rtęciowego wobec roztworu dwufenylokarbazonu do zmiany barwy z różowej na fioletową. Miano roztworu azotanu rtęciowego (X) obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{m \cdot 1000}{58,454 \cdot V \cdot 10} \quad (1)$$

w którym:

V — objętość roztworu azotanu rtęciowego zużytego do miareczkowania, ml,

m — masa odważki chlorku sodowego, g,

58,454 — masa molowa chlorku sodu, g/mol.

c) Difenylokarbazon, roztwór przygotowany wg PN-81/C-06501 p. 2.5, poz. 5.

5.4.5.3. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 300 ml odmierzyć 100 ml badanego akrylonitrylu, dodać 25 ml alkoholu etylowego i 5 ml wody.

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe.

Zawartość kolby wymieszać, dodać do niej 1 ml roztworu dwufenylokarbazonu i miareczkować z mikrobiurety roztworem azotanu rtęciowego do zmiany barwy z różowej na fioletową.

Równocześnie wykonać ślepą próbę miareczkując w ten sam sposób roztwór złożony z 25 ml alkoholu etylowego i 5 ml wody.

Zawartość cyjanowodoru (X_1) obliczyć wg wzoru, $\%(m/m)$

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 0,0005406 \cdot 100}{V \cdot 0,806} \quad (2)$$

w którym:

V_2 — objętość roztworu azotanu rtęciowego o $c\left[\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2\right] = 0,0200 \text{ mol/l}$

zużytego do zmiareczkowania badanej próby, ml,

V_1 — objętość roztworu azotanu rtęciowego o $c\left[\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2\right] = 0,0200 \text{ mol/l}$

zużytego do miareczkowania ślepej próby, ml,

V — objętość akrylonitrylu pobrana do miareczkowania, ml,

0,0005406 — ilość cyjanowodoru odpowiadająca 1 ml roztworu azotanu rtęciowego o $c\left[\frac{1}{2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2\right] = 0,0200 \text{ mol/l}$, g/ml,

0,806 — gęstość akrylonitrylu, g/ml.

5.4.5.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 0,0003%(m/m).

5.4.6. Oznaczanie zawartości cyjanobutadienu, diwinyloacetyleny i metylowinyloketonu

5.4.6.1. Zasada metody. Oznaczanie polega na pomiarze absorbancji badanego akrylonitrylu przy długości fali: 241 nm dla cyjanobutadienu, 266 nm dla diwinyloacetyleny oraz 325 nm dla metylowinyloketonu i obliczeniu zawartości tych zanieczyszczeń proporcjonalnych do wielkości wyznaczonych absorbancji.

5.4.6.2. Odczynniki

Metanol, dla którego transmitancja mierzona w zakresie długości fali 241 ÷ 325 nm w kuwecie kwarcowej o długości drogi optycznej 1 cm względem pustej kuwety jest nie mniejsza niż 95% i nie większa niż 105% (absorbancja $-0,022 \div +0,022$).

5.4.6.3. Aparatura

a) Spektrofotometr o możliwości pomiaru absorbancji w zakresie długości fali 241 ÷ 325 nm,

b) Kuwety kwarcowe o długości drogi optycznej 1 cm lub 4 cm.

5.4.6.4. Wykonanie oznaczania. Do kolby pomiarowej pojemności 100 ml odmierzyć 25,0 ml badanego akrylonitrylu, uzupełnić do kreski metanolem wg

5.4.6.2 i wymieszać. Po upływie 30 min zmierzyć absorbancję tego roztworu:

— dla cyjanobutadienu przy długości fali 241 nm w kuwecie o długości drogi optycznej 1 cm,

— dla diwinyloacetyleny przy długości fali 266 nm w kuwecie o długości optycznej 1 cm,

— dla metylowinyloketonu przy długości fali 325 nm w kuwecie o długości drogi optycznej 4 cm stosując metanol jako odnośnik.

Zawartość cyjanobutadienu (X_2), diwinyloacetyleny (X_3) i metylowinyloketonu (X_4) obliczyć wg wzorów, $\%(m/m)$

$$X_2 = \frac{A_1 \cdot 0,00000483 \cdot 100 \cdot 100}{L_1 \cdot 25} \quad (3)$$

$$X_3 = \frac{A_2 \cdot 0,00000654 \cdot 100 \cdot 100}{L_2 \cdot 25} \quad (4)$$

$$X_4 = \frac{A_3 \cdot 0,00329 \cdot 100 \cdot 100}{L_3 \cdot 25} \quad (5)$$

w których:

A_1 — wartość absorbancji przy długości fali 241 nm,

A_2 — wartość absorbancji przy długości fali 266 nm,

A_3 — wartość absorbancji przy długości fali 325 nm,

L_1, L_2, L_3 — długość drogi optycznej kuwet dla poszczególnych pomiarów, cm,

0,00000483 — współczynnik absorbancji dla cyjanobutadienu przy długości fali 241 nm,

0,00000654 — współczynnik absorbancji dla diwinyloacetyleny przy długości fali 266 nm,

0,00329 — współczynnik absorbancji dla metylowinyloketonu przy długości fali 325 nm.

5.4.6.5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 0,0004%(m/m) dla cyjanobutadienu, 0,0001%(m/m) dla diwinyloacetyleny i 0,01%(m/m) dla metylowinyloketonu.

5.4.7. Oznaczanie zawartości wody należy wykonać odczynnikami K. Fischera wg PN-81/C-04959 p. 2.6.2.

Do oznaczania należy pobrać 10 ml metanolu i odważyć 10 ml akrylonitrylu.

Dopuszcza się, jako równorzędny, wizualny sposób określania punktu końcowego miareczkowania.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 0,02%(m/m).

5.4.8. Oznaczanie zawartości p-metoksyfenolu

5.4.8.1. Zasada metody. Oznaczanie polega na reakcji p-metoksyfenolu ze stężonym kwasem azotowym. Intensywność zabarwienia powstałego, żółtego kompleksu, proporcjonalna do jego zawartości jest określana spektrofotometrycznie przy długości fali 400 nm.

5.4.8.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy stężony, ($d = 1,4 \text{ g/ml}$).
- Metanol.
- Akrylonitryl nie zawierający p -metoksyfenolu.
- p -Metoksyfenol, roztwór wzorcowy, przygotowany przez rozpuszczenie $0,193 \text{ g}$ p -metoksyfenolu w 1000 ml wody.

1 ml tego roztworu zawiera $0,000193 \text{ g}$ p -metoksyfenolu.

5.4.8.3. Aparatura i przyrządy

- Spektrofotometr lub fotokolorymetr z filtrem o maksymalnej przepuszczalności przy długości fali 400 nm .
- Kuwety szklane o długości drogi optycznej 4 cm lub 5 cm .

5.4.8.4. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej. Do trzech suchych kolb pomiarowych pojemności 50 ml odmierzyć po $6,0 \text{ ml}$ akrylonitrylu wg p. 5.4.8.2c) oraz kolejno: $0,5$; $1,0$; $1,5 \text{ ml}$ roztworu wzorcowego p -metoksyfenolu. Zawartość kolb wymieszać, a następnie do każdej dodać po $7,0 \text{ ml}$ kwasu azotowego i dokładnie wytrząsać w ciągu $2 \div 3 \text{ min}$, po czym uzupełnić metanolem do kreski i ponownie wymieszać.

Tak przygotowane roztwory zawierają odpowiednio: $0,0020$; $0,0040$; $0,0060\%(m/m)$ p -metoksyfenolu w akrylonitrylu. Po 30 min zmierzyć absorbancję roztworów przy długości fali 400 nm stosując jako odnośnik roztwór złożony z $7,0 \text{ ml}$ kwasu azotowego i 43 ml metanolu.

Z otrzymanych wyników wykreślić krzywą zależności absorbancji roztworów od zawartości p -metoksyfenolu w akrylonitrylu obliczonej w $\%(m/m)$ wg wzoru (krzywą wzorcową sprawdza się raz na kwartał)

$$C_1 = \frac{V \cdot 0,000193 \cdot 100}{6 \cdot 0,806} \quad (6)$$

w którym:

- V — objętość roztworu wzorcowego p -metoksyfenolu wg 5.4.8.2d) zużytego do sporządzenia odpowiedniego wzorca, ml ,
- $0,000193$ — ilość p -metoksyfenolu zawarta w 1 ml roztworu wzorcowego, g/ml ,
- 6 — objętość akrylonitrylu zużyta do sporządzania wzorców, ml ,
- $0,806$ — gęstość akrylonitrylu, g/ml .

5.4.8.5. Wykonanie oznaczania. Do suchej kolby pomiarowej pojemności 50 ml odmierzyć $6,0 \text{ ml}$ badanego akrylonitrylu oraz $7,0 \text{ ml}$ kwasu azotowego. Zawartość kolby dokładnie wytrząsnąć w ciągu $2 \div 3 \text{ min}$, a następnie uzupełnić metanolem do kreski i wymieszać. Po 30 min zmierzyć absorbancję roztworu przy długości fali 400 nm stosując jako odnośnik roztwór złożony z $7,0 \text{ ml}$ kwasu azotowego i 43 ml metanolu.

Zawartość p -metoksyfenolu w badanym akrylonitrylu w $\%(m/m)$ odczytać z krzywej wzorcowej.

5.4.8.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń

różniących się między sobą nie więcej niż o $0,0002\%(m/m)$.

5.4.9. Oznaczanie zawartości aldehydu w przeliczeniu na CH_3CHO

5.4.9.1. Zasada metody. Oznaczanie polega na reakcji aldehydów z odczynnikiem Schiffa. Intensywność zabarwienia powstałego związku, proporcjonalna do jego zawartości jest określana spektrofotometrycznie przy długości fali 555 nm lub wizualnie przez porównanie ze skalą wzorców.

5.4.9.2. Odczynniki i roztwory

- Akrylonitryl nie zawierający aldehydów (w razie potrzeby należy go kilkakrotnie przedestylować).
- Odczynnik fuksynosiarkowy (odczynnik Schiffa do oznaczania aldehydów) przygotowany wg PN-89/C-06500 p. 2.2.106.

c) Aldehyd octowy, podstawowy roztwór o stężeniu $0,0004 \text{ g/ml}$ otrzymany w następujący sposób: do kolby pomiarowej pojemności 500 ml , zawierającej około 100 ml wody — odmierzyć pipetą $2,5 \text{ ml}$ (2 g) aldehydu octowego, trzymając przy tym koniec pipety tuż nad powierzchnią wody. Zawartość kolby dopełnić do kreski wodą. Otrzymany roztwór ma stężenie $0,004 \text{ g/ml}$. Następnie do kolby pomiarowej pojemności 100 ml odmierzyć pipetą 10 ml tego roztworu i uzupełnić do kreski wodą.

5.4.9.3. Aparatura i przyrządy

- Cylindry kolorymetryczne pojemności 50 ml z doszlifowanymi korkami.
- Spektrofotometr lub fotokolorymetr z filtrem o maksymalnej przepuszczalności przy długości fali 555 nm .
- Kuwety szklane o długości drogi optycznej 1 cm lub 2 cm .

5.4.9.4. Wykonanie oznaczania. Ze względu na zmieniające się w czasie czułość odczynnika Schiffa i wynikającą stąd konieczność wyznaczania krzywej wzorcowej każdorazowo przed pomiarem, dopuszcza się dwa sposoby oznaczania aldehydów w akrylonitrylu:

A — Szybki sposób wizualny.

B — Sposób spektrofotometryczny, stosowany przy zawartościach aldehydów bliskich dopuszczalnej granicy i w analizach rozjemczych.

Sposób A. W zależności od spodziewanej ilości aldehydów w badanym akrylonitrylu przygotować jeden z poniższych roztworów wzorcowych odpowiadających zawartości: $0,0010$; $0,0020$; $0,0030$; $0,0040$; $0,0050$ lub $0,0060\%(m/m)$ aldehydu octowego, względem którego będzie się oceniać, czy zawartość aldehydów w badanym akrylonitrylu (w przeliczeniu na aldehyd octowy) jest niższa od zawartości aldehydu octowego odpowiadającej temu wzorcowi. Dla przygotowania wzorca o zawartości aldehydów kolejno jak podano wyżej, należy do cylindra pomiarowego odmierzyć 25 ml akrylonitrylu wg 5.4.9.2a) oraz $0,5$; $1,0$; $1,5$; $2,0$; $2,5$ lub $3,0 \text{ ml}$ podstawowego roztworu aldehydu octowego. Roztwór dokładnie wymieszać. Równocześnie do takiego samego cylindra pomiarowego odmierzyć 25 ml akrylonitrylu badanego. Do obu cylindrów pomiarowych dodać po

2 ml odczynnika Schiffa, uzupełnić wodą do 30 ml i ich zawartość wytrząsać przez 5 min.

Po dalszych 15 min porównać w obu cylindrach zabarwienie warstwy wodnej i na tej podstawie ocenić, czy zawartość aldehydów w badanym akrylonitrylu jest niższa od zawartości aldehydów odpowiadającej przygotowanemu wzorcowi. W przeciwnym wypadku należy wzorec odpowiednio zmienić. Należy wykonać co najmniej dwa równoległe oznaczenia dla danego wzorca.

Zawartość aldehydów w przeliczeniu na aldehyd octowy (X_5) obliczyć wg wzoru, $\%(m/m)$

$$X_5 = \frac{V \cdot 0,0004 \cdot 100}{25 \cdot 0,806} \quad (7)$$

w którym:

- V — objętość podstawowego roztworu aldehydu octowego użytego do sporządzenia odpowiedniego roztworu wzorcowego, ml,
- 0,0004 — ilość aldehydu octowego zawarta w 1 ml roztworu podstawowego, g/ml,
- 25 — objętość akrylonitrylu użytego do sporządzenia roztworu wzorcowego, ml,
- 0,806 — gęstość akrylonitrylu, g/ml.

Sposób B. Dla wykreślenia krzywej wzorcowej należy sporządzić jak w sposobie A wzorce dla: 0,0020; 0,0040 i 0,0060 $\%(m/m)$ aldehydu octowego w akrylonitrylu. Po 15 min od momentu wytrząśnięcia roztworów oddzielić w rozdzielaczu zabarwione warstwy wodne i zmierzyć ich absorbancję przy długości fali 555 nm. Jako odnośnik stosować warstwę wodną analogicznej próby bez podstawowego roztworu aldehydu octowego. Wykreślić krzywą wzorcową odkładając na jednej z osi współrzędnych otrzymane wartości absorbancji roztworów wzorcowych, na drugiej osi odpowiadające tym roztworom procentowe zawartości aldehydu octowego w akrylonitrylu.

Podobnie przygotować próbę z akrylonitrylem badanym, stosując jako odnośnik analogiczny roztwór jak przy krzywej wzorcowej. Z wykresu odczytać w procentach zawartość aldehydów (w przeliczeniu na aldehyd octowy) w badanym akrylonitrylu.

5.4.9.5. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,0005 $\%(m/m)$.

5.4.10. Oznaczanie zawartości nadtlenków w przeliczeniu na H_2O_2

5.4.10.1. Zasada metody. Oznaczanie polega na wydzieleniu przez nadtlenki jodu z jodku potasowego i porównaniu barwy próbki badanej z roztworami wzorcowymi sporządzonymi za pomocą roztworu jodu.

5.4.10.2. Odczynniki i roztwory

- a) Aceton.
- b) Jod, roztwór o $c(J) = 0,003$ mol/l.
- c) Jodek potasowy, roztwór nasycony w acetonie, przechowywany w ciemnej butelce.

5.4.10.3. Aparatura

Cylindry kolorymetryczne pojemności 50 ml, z doszlifowanymi korkami.

5.4.10.4. Wykonanie oznaczania. Skalę wzorców sporządzić bezpośrednio przed pomiarem w następujący sposób: do trzech cylindrów odmierzyć po 25 ml badanego akrylonitrylu oraz kolejno 0,8; 1,6 i 2,4 ml roztworu jodu, dopełnić cylindry acetonem do objętości 50 ml i całość wymieszać. Następnie odmierzyć do cylindra kolorymetrycznego 25 ml badanego akrylonitrylu i 25 ml roztworu jodku potasowego. Wymieszać i pozostawić w ciemnym miejscu na 30 min. po czym barwę próbki porównać ze skalą wzorców odpowiadającą zawartości: 0,0002; 0,0004; 0,0006 $\%(m/m)$ nadtlenków w badanym akrylonitrylu.

Zawartość nadtlenków w przeliczeniu na H_2O_2 (X_6) obliczyć wg wzoru, $\%(m/m)$

$$X_6 = \frac{V \cdot 0,000051 \cdot 100}{25 \cdot 0,806} \quad (8)$$

w którym:

- V — objętość roztworu jodu o $c(J) = 0,003$ mol/l użytego do sporządzenia wzorca, którego barwa jest równa barwie próbki badanej, ml,
- 25 — objętość akrylonitrylu użytego do sporządzenia roztworów wzorcowych, ml,
- 0,806 — gęstość akrylonitrylu, g/ml,
- 0,000051 — ilość H_2O_2 odpowiadająca 1 ml roztworu jodu o $c(J) = 0,003$ mol/l, g/ml.

5.4.10.5. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,0002 $\%(m/m)$.

5.4.11. Oznaczanie zawartości rozpuszczonego żelaza

5.4.11.1. Zasada metody. Oznaczanie polega na przeprowadzeniu dwuwartościowego żelaza w barwny związek z *o*-fenantroliną i pomiarze absorbancji otrzymanego roztworu przy długości fali 510 nm.

5.4.11.2. Odczynniki i roztwory

- a) Akrylonitryl nie zawierający żelaza (destylowany w szkło).
- b) Alkohol etylowy 96 $\%(V/V)$.
- c) Chlorowodorek hydroksyloaminy, roztwór 10 $\%(m/m)$, przygotowany wg PN-89/C-06500 p. 2.2.38.
- d) *o*-Fenantrolina, roztwór przygotowany przez rozpuszczenie 0,1 g *o*-fenantroliny w 100 ml wody.
- e) Żelazo (Fe^{3+}), roztwór podstawowy przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.75 i rozcieńczony 50-krotnie. 1 ml tego roztworu zawiera 0,00002 g żelaza.

5.4.11.3. Aparatura i przyrządy

- a) Spektrofotometr lub fotokolorymetr z filtrem o maksymalnej przepuszczalności przy długości fali 510 nm.
- b) Kuwety szklane o długości drogi optycznej 4 cm i 5 cm.

5.4.11.4. Sporządzanie krzywej wzorcowej. Dla sporządzenia krzywej wzorcowej należy przygotować trzy roztwory wzorcowe odpowiadające zawartości 0,00005; 0,00010; 0,00015 $\%(m/m)$ żelaza w akrylonitrylu. W tym celu do czterech kolb pomiarowych pojemności 50 ml odmierzyć po 25 ml destylowanego akrylonitrylu oraz

kolejno 0,0 (próbka zerowa); 0,5; 1,0; 1,5 ml, podstawowego roztworu żelaza. Po wymieszaniu roztworów dodać do nich po 2 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy oraz po 2 ml roztworu *o*-fenantroliny, po czym uzupełnić alkoholem etylowym do kreski. Roztwory dokładnie wymieszać i po 30 min. zmierzyć ich absorbancję przy długości fali 510 nm, stosując jako odnośnik ślełą próbę.

Z uzyskanych danych wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na jednej z osi współrzędnych otrzymane wartości absorbancji roztworów wzorcowych, na drugiej osi odpowiadające tym roztworom zawartości żelaza w akrylonitrylu w przeliczeniu na Fe^{3+} obliczone wg wzoru $\%(m/m)$.

$$C_2 = \frac{V \cdot 0,00002 \cdot 100}{25 \cdot 0,806} \quad (9)$$

w którym:

V — objętość podstawowego roztworu żelaza użytego do sporządzenia odpowiedniego roztworu wzorcowego, ml,

0,00002 — ilość żelaza zawarta w 1 ml podstawowego roztworu, g/ml,

25 — objętość akrylonitrylu użyta do sporządzenia roztworów wzorcowych, ml,

0,806 — gęstość akrylonitrylu, g/ml.

5.4.11.5. Wykonanie oznaczania. Do kolby pomiarowej pojemności 50 ml odmierzyć pipetą 25 ml badanego akrylonitrylu, przesączonego w razie potrzeby przez lejek 63 z dnem ze spiekanego szkła, dodać 2 ml roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 2 ml roztworu *o*-fenantroliny, wymieszać i uzupełnić do kreski alkoholem etylowym. Roztwór ponownie wymieszać i po 30 min zmierzyć jego absorbancję przy długości fali 510 nm wobec przygotowanego równocześnie analogicznego roztworu, zawierającego akrylonitryl destylowany zamiast akrylonitrylu badanego. Z krzywej wzorcowej odczytać procentową zawartość żelaza w badanym akrylonitrylu.

5.4.11.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,00002%(m/m).

5.4.12. Oznaczanie zawartości akrylonitrylu

5.4.12.1. Zasada metody. Oznaczanie polega na odmiareczkowaniu roztworem kwasu solnego ługu sodowego wydzielonego podczas reakcji akrylonitrylu z siarczynem sodowym wobec tymoloftaleiny jako wskaźnika.

5.4.12.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny, roztwór mianowany o $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/l}$.

b) Siarczyn sodowy, roztwór o $c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_3\right) = 1 \text{ mol/l}$.

c) Tymoloftaleina, roztwór przygotowany wg PN-81/C-06501 p. 2.2.39.

5.4.12.3. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 100 ml odmierzyć biuretą 30 ml roztworu siarczynu sodowego, po czym kolbę zatkać korkiem i zważyć całość z dokładnością do 0,0002 g. Następnie wkropić $0,4 \div 0,5 \text{ g}$ badanego akrylonitrylu oziębionego uprzednio do temperatury około 5°C . Kolbę zamknąć korkiem, roztwór lekko zamieszać i pozostawić na 1 h. W tym czasie zawartość kolby kilkakrotnie lekko zamieszać, otwierając przy tym korek w celu odpowietrzenia niezaabsorbowanych par akrylonitrylu. Po upływie 1 h kolbę z roztworem ponownie odpowietrzyć i zważyć z dokładnością do 0,0002 g. Następnie roztwór zmiareczkować roztworem kwasu solnego wobec roztworu tymoloftaleiny, do momentu pierwszego odbarwienia się roztworu. Wykonać równoległe ślełą próbę z roztworem siarczynu sodowego.

Zawartość akrylonitrylu (X_7) obliczyć wg wzoru $\%(m/m)$.

$$X_7 = \frac{(V - V_1) \cdot 0,02653 \cdot 100}{m} \quad (10)$$

w którym:

V — objętość roztworu kwasu solnego o $c(\text{HCl}) = 0,5000 \text{ mol/l}$ zużytego do zmiareczkowania badanej próby, ml,

V_1 — objętość roztworu kwasu solnego o $c(\text{HCl}) = 0,5000 \text{ mol/l}$ zużytego do zmiareczkowania ślepej próby, ml,

m — odważka badanego akrylonitrylu, g,

0,02653 — ilość akrylonitrylu odpowiadająca 1 ml roztworu kwasu solnego o $c(\text{HCl}) = 0,5000 \text{ mol/l}$, g/ml.

5.4.12.4. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,4%(m/m).

5.5. Interpretacja wyników. Wartości liczbowe występujące w normie oraz wyniki obliczeń należy interpretować zgodnie z PN-70/N-02120 p. 3.3.2 (metoda Z).

5.6. Ocena wyników badań. Partię akrylonitrylu należy uznać za zgodną z normą, jeżeli wyniki badań wg 5.1 odpowiadają wymaganiom wg 3.

5.7. Zaświadczenie o wynikach badań. Do każdej partii produktu wytwórca jest zobowiązany wystawić i przesłać odbiorcy zaświadczenie stwierdzające zgodność produktu z wymaganiami normy.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Zakłady Azotowe w Tarnowie.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-70/6022-02

- a) zmniejszono dopuszczalną zawartość cyjanobutadienu,
- b) następujące parametry: zawartość akrylonitrylu, zawartość aldehydów, zawartość nadtlenków, zawartość żelaza oznaczane dotychczas w każdej partii akrylonitrylu pozostawiono w normie jako gwarantowane, oznaczane tylko w przypadku reklamacji,
- c) uaktualniono powołane normy i przepisy transportowe.

3. Normy i dokumenty związane

- PN-81/C-01055 Analiza chemiczna. Wytyczne wykonania badań
- PN-73/C-04333 Produkty węglowod. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej
- PN-81/C-04534-01 Analiza chemiczna. Oznaczanie barwy produktów chemicznych za pomocą skali Hazena (skala platynowo-kobaltowa)
- PN-81/C-04952 Analiza chemiczna. Oznaczanie współczynnika załamania światła produktów organicznych ciekłych
- PN-81/C-04959 Oznaczanie zawartości wody metodą Karola Fischera w produktach organicznych i nieorganicznych
- PN-89/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników i roztworów pomocniczych
- PN-81/C-06501 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów wskaźników
- PN-81/C-06503 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów do kolorymetrii i nefelometrii
- PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb
- PN-85/O-79252 Opakowania transportowe z zawartością. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe
- BN-87/5046-01 Opakowania transportowe metalowe. Bębny z obręczami wytłaczanymi
- BN-90/6020-01 Potencjometryczne oznaczanie zawartości wody w związkach organicznych odczynnikami van der Meulena
- Ustawa z dnia 15 listopada 1984 r. — Prawo przewozowe (Dz. U. nr 53, poz. 272 z 1984 r.)
- Regulamin przedsiębiorstwa PKP o ładowaniu i zabezpieczeniu przesyłek towarowych (Dz. TiZK nr 9, poz. 68 z 1985 r.)
- 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. nr 35, poz. 250 z 1968 r.)
- Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw wewnętrznych z dnia 2 grudnia 1983 r. w sprawie warunków i kontroli przewozu drogowego materiałów niebezpiecznych (Dz. U. nr 67, poz. 301 z 1983 r.) wraz z późniejszymi zmianami
- 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
- Ustawa z dnia 1 lutego 1983 r. — Prawo o ruchu drogowym (Dz. U. nr 6, poz. 35 z 1983 r.)

Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej. Załącznik nr 4 do umowy o międzynarodowej komunikacji towarowej (SMGS). (Dz. TiZK nr 7, poz. 35 z 1966 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministra Komunikacji z dnia 6 października 1987 r. w sprawie wykazu rzeczy niebezpiecznych wyłączonych z przewozu koleją oraz szczególnych warunków przewozu rzeczy niebezpiecznych dopuszczonych do przewozu (Dz. U. nr 32, poz. 169 z 1987 r.)

4. Informacje o własnościach palnych i toksycznych akrylonitrylu, objawach zatrucia i ratownictwie

Akrylonitryl jest cieczą palną, tworzącą z powietrzem mieszaniny wybuchowe. Posiada silne własności toksyczne. Jego działanie na ustrój polega na silnym działaniu na enzymy oddechowe. Blokując te enzymy akrylonitryl czyni komórki i tkanki niezdolnymi do pobrania tlenu. Zatrucie może nastąpić przez układ oddechowy, przewód pokarmowy oraz skórę.

Objawy zatrucia:

- a) lekkie
 - nudności,
 - bóle i zawroty głowy,
 - łzawienie,
 - pobudzenie sprawiające wrażenie upojenia alkoholowego;
- b) ciężkie
 - ataki konwulsyjne typu epileptycznego,
 - utrata przytomności.

Pierwsza pomoc:

- a) zatrucie lekkie
 - usunąć poszkodowanego z zagrożonego terenu,
 - obserwacja chorego przez 48 h w warunkach szpitalnych, inhalacja tlenem, leczenie objawowe;
 - b) zatrucie ciężkie
 - usunąć poszkodowanego z zagrożonego terenu,
 - natychmiastowa inhalacja tlenem 100%,
 - dalsze leczenie przez służbę medyczną;
 - c) oparzenia skóry
 - obficie zmyć powierzchnię skóry 3% roztworem kwaśnego węgla sodowego lub słabym roztworem wody mydlanej,
 - gdy po 24 — 48 h występują oparzenia I lub II stopnia należy je leczyć jak zwykłe oparzenie;
 - d) oparzenia oczu
 - obficie bez przerw przez 20 min. zmywać letnią wodą, a następnie przestać do kontroli okulistycznej. Konieczna kontrola rogówki przez 48 h;
 - e) zatrucie drogą pokarmową
 - natychmiast płukać 1% roztworem podsiarczyny sodowego.
- 5. Symbol wg SWW — 1241-872.**

6. Autorzy projektu normy — mgr inż. Krystyna Kruszevska, mgr Magdalena Izydorczyk — Zakłady Azotowe w Tarnowie.