

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	N O R M A B R A N Ż O W A		BN-86
	Odczynniki Czterochlorek węgla		6193-14
			Zamiast BN-69/6193-14
			Grupa katalogowa 1052

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest czterochlorek węgla stosowany jako odczynnik chemiczny.

Jest substancją szkodliwą dla zdrowia.

Czterochlorek węgla ma:

- a) wzór chemiczny — CCl_4 ,
- b) masę molową — 153,82 g/mol,
- c) gęstość ρ_4^{20} — 1,595 g/ml.

1.2. Zakres stosowania normy. Normę należy stosować w zakresie produkcji i obrotu.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości zanieczyszczeń, rozróżnia się trzy gatunki czterochloru węgla oznaczone:

ch.cz. — chemicznie czysty,
cz.d.a. — czysty do analizy,
cz. — czysty.

2.2. Przykład oznaczenia czterochloru węgla chemicznie czystego:

CZTEROCHLOREK WĘGLA ch.cz. BN-86/6193-14

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Czterochlorek węgla powinien być cieczą bezbarwną, przezroczystą, nie mieszącą się z wodą, rozpuszczalną w rozpuszczalnikach organicznych.

3.2. Wymagania fizyczne i chemiczne — wg tablicy.

Wymagania	Gatunki		
	ch.cz.	cz.d.a.	cz.
a) Zawartość czterochloru węgla, $\%(m/m)$, nie mniej niż	99,8	99,6	99,6
b) Pozostałości nielotnej, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0005	0,0005	0,001
c) Wolnych kwasów i fosgenu (w przeliczeniu na HCl) $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0001	0,0002	0,0004
d) Aldehydów (w przeliczeniu na CH_2O) $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0001	0,0001	0,0005
e) Wolnego chloru (Cl_2), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,00003	0,00009	0,00018
f) Chlorków Cl^- , $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,00005	0,0001	0,0005
g) Wody, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,01	0,02	0,03
h) Substancji reagujących z jodem (w przeliczeniu na HCHO), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0002	0,0002	0,0004
i) Substancji ciemniejących pod wpływem kwasu siarkowego	wg 5.3.9	wg 5.3.9	wg 5.3.9
j) Dwusiarczku węgla (CS_2), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0002	0,0002	0,001
k) Przydatność do pracy, z ditizonem	wg 5.3.12	wg 5.3.12	nie normalizuje się

Zgłoszona przez Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 29 grudnia 1986 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 października 1987 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 6/1987, poz. 16)

4. PAKOWANIE, PRZECCHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Wytyczne ogólne. Czterochlorek węgla należy pakować, znakować, przechowywać i transportować zgodnie z PN-70/C-80001 oraz zgodnie z obowiązującymi przepisami w transporcie kolejowym, drogowym.

4.2. Pakowanie

4.2.1. Opakowania jednostkowe stanowią:

— butelki szklane wykonane zgodnie z BN-79/6831-13 z nakrętką z tworzywa sztucznego i polietylenową lub inną chemicznie odporną uszczelką. Pojemność: 100, 250, 500, 1000 ml, 25 l, 40 l,

— balony szklane wykonane zgodnie z PN-83/O-79710. „Balony szklane” pojemności 25 l i 40 l umieszczone w koszach metalowych wyłożonych wełną drzewną.

W uzgodnieniu z odbiorcą, dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania, jeżeli przeprowadzone próby wykazą, że zabezpiecza ono produkt w sposób nie gorszy od podanych opakowań i ma wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań.

4.2.2. Znakowanie opakowań jednostkowych należy wykonać zgodnie z PN-70/C-80001, umieszczając dodatkowo napis: „Ostrożnie środek szkodliwy” zgodnie z Rozporządzeniem MZiOS Wykaz B¹⁾.

4.2.3. Opakowania transportowe

— Skrzynki drewniane zamknięte wg BN-63/7161-06, odporne na uszkodzenie mechaniczne i sprawdzone wg PN-86/O-79100 odpowiednio dla grupy 2 klasy 3 i odmiany 1. Pojedyncze butelki w skrzynkach należy zabezpieczyć przed rozbięciem środkiem amortyzującym i układać w skrzynkach w 1 warstwie.

Opakowanie transportowe powinno być zgodne z obowiązującymi przepisami dla przewozu materiałów niebezpiecznych.

— Palety skrzynkowe z drutu typ UJC. Pojedyncze butelki na paletach należy zabezpieczyć przed rozbięciem środkiem amortyzującym i układać po 3 warstwy.

— Dopuszczalna liczba warstw składowania dla skrzynek drewnianych 4 warstwy, dla palet skrzynkowych 3 warstwy.

— Dopuszczalna liczba warstw ładowania dla skrzynek drewnianych — 3 warstwy, dla palet skrzynkowych — 2 warstwy.

— Dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania jednostkowego i transportowego po uprzednim uzgodnieniu z odbiorcą i przewoźnikiem oraz jeżeli zabezpiecza jakość produktu w sposób nie gorszy od ww. opakowań i ma wymiary zgodne z PN-78/O-79021.

— W przypadku stosowania paletyzacji, opakowania należy formować na paletach 800×1200 mm EUR wg PN-81/M-78216. Ładunek na palecie powinien tworzyć zwartą i stabilną jednostkę ładunkową i nie powinien być wyższy niż 1750 mm.

4.2.4. Znakowanie opakowań transportowych należy wykonać zgodnie z PN-70/C-80001, umieszczając dodatkowo:

— znaki manipulacyjne wg PN-85/O-79252 2.4.1, 2.4.3,

— dopuszczalną liczbę warstw składowania i ładowania wg 4.2.3 z uwzględnieniem pełnego wykorzystania granic obciążenia środka transportowego oraz zgodnie z obowiązującymi przepisami transportowymi dla materiałów niebezpiecznych¹⁾,

— nalepkę ostrzegawczą wg wzoru nr 6.1 „Materiał trujący” zgodnie z przepisami transportowymi dla materiałów niebezpiecznych klasy 6.1. RID/ADR.

4.3. Przechowywanie. Czterochlorek węgla należy przechowywać w pomieszczeniach suchych zgodnie z PN-70/C-80001. Okres gwarancji: 2 lata.

4.4. Transport. Czterochlorek węgla, materiał niebezpieczny kl. 6.1. p. 15 b wg RID/ADR, należy przewozić krytymi środkami transportu zgodnie z obowiązującymi przepisami przewozowymi dla materiałów niebezpiecznych w transporcie kolejowym i drogowym¹⁾. Wagony lub samochody powinny być zaopatrzone w znaki manipulacyjne, a samochody w tablice ostrzegawcze oraz mieć potwierdzenie o dopuszczeniu do eksploatacji. Ładowanie i wyładowywanie powinno odbywać się zgodnie z obowiązującymi Rozporządzeniami Ministra Komunikacji¹⁾.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- oznaczanie zawartości czterochlorku węgla (3.2a),
- oznaczanie pozostałości nietlonych (3.2b),
- oznaczanie zawartości wolnych kwasów i fosgenu (3.2c),
- oznaczanie zawartości aldehydów (3.2d),
- oznaczanie zawartości wolnego chloru (3.2e),
- oznaczanie zawartości chlorków (3.2f),
- oznaczanie zawartości wody (3.2g),
- oznaczanie zawartości substancji reagujących z jodem (3.2h),
- oznaczanie substancji ciemniejących pod wpływem kwasu siarkowego (3.2i),
- oznaczanie zawartości dwusiarczku węgla (3.2j),
- próba przydatności do pracy z ditizonem (3.2k).

5.2. Pobieranie próbek. Przy pobieraniu próbek w gatunku ch.cz. i cz.d.a. należy stosować wytyczne zgodnie z PN-70/C-80047, a w gatunku cz. — zgodnie z PN-67/C-04500.

Masa średniej próbki laboratoryjnej powinna wynosić 2 kg.

5.3. Opis badań

5.3.1. Oznaczanie zawartości czterochlorku węgla

5.3.1.1. Aparatura i materiały pomocnicze

a) Chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny.

b) Kolumna chromatograficzna długości 2 m, średnicy wewnętrznej 4 mm wypełniona Diatomitem C o średnicy ziarna 0,15 ÷ 0,20 mm (80 ÷ 100 mesh) pokrytym 10%(m/m) oleju silikonowego DC 200 (12500 cSt). Kolumnę świeżo napełnioną należy wygrzać w temperaturze 175°C w ciągu 24 h przy przepływie azotu 50 ÷ 70 ml/min.

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 3.

Graniczna temperatura stosowania 175°C.

Dopuszczalne jest stosowanie innej kolumny chromatograficznej zapewniającej rozdział głównego składnika od zanieczyszczeń i wzorca wewnętrznego.

c) Mikrostrzykawka pojemności 1 µl.

d) Planimetr biegunowy, lupka pomiarowa lub integrator.

e) Strzykawka pojemności 2 ml.

5.3.1.2. Odczynniki

a) Azot techniczny sprężony gat. I wg PN-71/C-84912.

b) Chlorek metylenu o czystości powyżej 99,5%.

c) Powietrze techniczne sprężone wg PN-74/C-84913.

d) Wodór sprężony gat. I wg PN-61/C-84908.

5.3.1.3. Wykonanie oznaczenia

Uregulować:

a) przepływ azotu 40 ml/min,

b) przepływ wodoru w granicach 40÷50 ml/min lub wg instrukcji aparatu,

c) przepływ powietrza 15-krotnie wyższy od przepływu wodoru,

d) temperatura kolumny 60°C,

e) temperatura detektora 125°,

f) temperatura dozownika 90°.

Poczekać na ustabilizowanie się linii zerowej detektora. Za pomocą mikrostrzykawki wprowadzić do kolumny chromatograficznej 1 µl, badanego czterochloru węgla i zarejestrować chromatogram I, dobierając czułość rejestratora tak, by piki wszystkich zanieczyszczeń zapisane były przy maksymalnej czułości, przy której mieszczą się na skali papieru rejestracyjnego, a pik czterochloru węgla przy tak zmniejszonej czułości, aby również mieścił się na skali papieru rejestracyjnego. Obliczyć czasy retencji zanieczyszczeń względem czterochloru węgla. Na chromatogramie nie powinien występować pik wzorca wewnętrznego chlorku metylenu, tj. pik o czasie retencji liczonym względem czterochloru węgla wynoszącym 0,40. W przypadku obecności piku o tym czasie retencji, przeprowadzić analizę ilościową wg PN-79/C-04960 załącznik 2 p. 5. Następnie odważyć w dowolnym szczelnie zamkniętym naczyniu pojemności 25 ml około 20,0000 g czterochloru węgla, dodać strzykawką około 0,0500 g chlorku metylenu i ponownie zważyć. 1 µl otrzymanej mieszaniny wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki do kolumny chromatograficznej i zarejestrować chromatogram II przy maksymalnej czułości, by piki wszystkich zanieczyszczeń oraz wzorca wewnętrznego mieściły się na skali papieru rejestracyjnego. Zmierzyć za pomocą planimetru, lupki lub integratora powierzchnię pól pików poszczególnych zanieczyszczeń oraz powierzchnię piku chlorku metylenu na chromatogramie II i obliczyć zawartość czterochloru węgla wg wzoru

$$X_1 = 100 \left(1 - \frac{G_w \cdot A_i}{G_p - A_w} \right) - X_4 \quad (1)$$

w którym:

G_w — masa chlorku metylenu wprowadzona do badanej próbki, g,

A_i — suma powierzchni pików zanieczyszczeń,

G_p — masa badanego czterochloru węgla, g,

A_w — powierzchnia piku wzorca wewnętrznego chlorku metylenu,

X_4 — zawartość wody w czterochloru węgla oznaczona wg 5.3.7, %.

5.3.2. Oznaczanie pozostałości nielotnej. W parownicy platynowej lub kwarcowej pojemności 100 ml, uprzednio wysuszonej do stałej masy w temperaturze 105÷110°C i zważonej z dokładnością do 0,0002 g, odparować do sucha na łaźni wodnej w temperaturze 60÷70°C, dodając porcjami:

500 g (310 ml) badanego czterochloru węgla w gat. ch.cz.
lub

300 g (188 ml) w gat. cz.d.a. i cz. czynność tę wykonywać pod wyciągiem.

Pozostałość nielotną wysuszyć do stałej masy w temperaturze 105÷110°C zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Zawartość pozostałości nielotnej obliczyć w procentach (X_2) wg wzoru

$$X_2 = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

m_1 — masa pozostałości nielotnej, g,

m — odważka badanego czterochloru węgla, g.

5.3.3. Oznaczanie wolnych kwasów i fosgeny (w przeliczeniu na HCl)

5.3.3.1. Odczynniki i roztwory

a) Czerwień metylowa, 0,1-procentowy roztwór alkoholowy.

b) Wodorotlenek sodowy, roztwór o $c(\text{NaOH}) = 0,0200$ mol/l.

c) Woda destylowana nie zawierająca dwutlenku węgla, przygotowana wg PN-81/C-06500.

5.3.3.2. Wykonanie oznaczania. 100 ml badanego czterochloru węgla umieścić w rozdzielaczu pojemności 200 ml, dodać 40 ml wody i wytrząsać zawartość rozdzielacza w ciągu 1 min.

Po rozdzieleniu się warstw, warstwę wodną oddzielić, dodać 1÷3 kropel roztworu czerwieni metylowej i miareczkować z mikrobiurety roztworem wodorotlenku sodowego do zmiany zabarwienia na żółte.

Zawartość wolnych kwasów i fosgeny w przeliczeniu na HCl obliczyć w procentach (X_3) wg wzoru

$$X_3 = \frac{V \cdot 0,00073 \cdot 100}{100 \cdot g} \quad (3)$$

w którym:

V — objętość roztworu wodorotlenku sodowego o $c(\text{NaOH}) = 0,0200$ mol/l zużytego do miareczkowania, ml,

g — gęstość czterochloru węgla, g/ml,

0,00073 — ilość kwasu solnego odpowiadająca 1 ml roztworu wodorotlenku sodowego o $c(\text{NaOH}) = 0,0200$ mol/l, g,

5.3.4. Oznaczanie zawartości aldehydów

5.3.4.1. Odczynniki i roztwory

a) Odczynnik fuksynosiarkowy przygotowany wg PN-81/C-06500 p. 2.2.45.

b) Roztwór wzorcowy zawierający CH_2O przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.2.5 i rozcieńczony wodą w stosunku 10+990. 1 ml rozcieńczonego roztworu zawiera 0,01 mg CH_2O .

5.3.4.2. Wykonanie oznaczania. 40,00 g (25,0 ml) badanego czterochlorku węgla dla odczynników ch.cz. i cz.d.a. lub 20,00 g (12,5 ml) dla odczynnika cz. wytrząsać w rozdzielaczu z 20 ml wody w ciągu 2 min. Po rozdzieleniu się warstw, warstwę wodną oddzielić i przesączyć do kolby stożkowej pojemności 50 ml. Przesącz rozcieńczyć wodą do objętości 23 ml, dodać 2 ml odczynnika fuksynosiarkowego i pozostawić w ciemności na 30 min. Badany czterochlorek węgla odpowiada wymaganiom normy, jeżeli powstałe różowe zabarwienie nie będzie intensywniejsze niż zabarwienie roztworu porównawczego przygotowanego jednocześnie i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz

dla odczynnika ch.cz. i cz.d.a. — 0,04 mg CH_2O ,
dla odczynnika cz. — 0,1 mg CH_2O .

Zabarwienie porównać w przechodzącym świetle na białym tle.

5.3.5. Oznaczanie zawartości wolnego chloru (Cl_2)

5.3.5.1. Odczynniki i roztwory

a) Czterochlorek węgla nie zawierający wolnego chloru przygotowany w następujący sposób: 50 ml czterochlorku węgla wytrząsać w rozdzielaczu z 5 g wodorotlenku potasowego w ciągu 5 min, a następnie przesączyć.

b) Jodek potasowy roztwór 10% (m/m), świeżo przygotowany.

c) Kwas solny, roztwór 25% (m/m).

d) Roztwór wzorcowy zawierający chlor, przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.15 i rozcieńczony wodą w stosunku 10+990. 1 ml rozcieńczonego roztworu zawiera 0,01 mg Cl_2 .

e) Wodorotlenek potasowy.

5.3.5.2. Wykonanie oznaczania. 120,00 g (75 ml) badanego czterochlorku węgla dla odczynnika ch.cz. lub 80,00 g (50 ml) dla odczynnika cz.d.a. i 40,00 g (25 ml) cz. umieścić w cylindrze pomiarowym pojemności 100 ml z bezbarwnego szkła z doszlifowanym korkiem.

Następnie dodać 1 ml roztworu jodku potasowego, 9 ml wody i 0,1 ml roztworu kwasu solnego i wytrząsać w ciągu 2 min. Badany czterochlorek węgla odpowiada wymaganiom normy, jeżeli po rozdzieleniu się warstw, zabarwienie warstwy czterochlorku węgla, obserwowane w przechodzącym świetle na białym tle, nie będzie intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego, przygotowanego jednocześnie i zawierającego w tej samej objętości taką samą ilość czterochlorku węgla, nie zawierającego wolnego chloru, te same ilości odczynników oraz:

dla odczynnika ch.cz. — 0,036 mg Cl_2 ;

dla odczynnika cz.d.a. i cz. — 0,072 mg Cl_2 .

5.3.6. Oznaczanie zawartości chlorków (Cl^-)

5.3.6.1. Odczynniki i roztwory przygotowane wg PN-82/C-04518 p. 2.3.1.

5.3.6.2. Wykonanie oznaczania. 40,00 g (25 ml) badanego czterochlorku węgla dla odczynnika ch.cz. lub

20,00 g (12,5 ml) dla odczynnika cz.d.a. i cz. umieścić w rozdzielaczu pojemności 100 ml, dodać 25 ml wody i energicznie wytrząsać w ciągu 3 ÷ 5 min. Po rozdzieleniu się warstw, warstwę wodną oddzielić i przesączyć przez sączek uprzednio przemyty trzykrotnie gorącym roztworem 1% (m/m) kwasu azotowego. Przesącz umieścić w kolbie stożkowej pojemności 100 ml i dalej wykonać oznaczanie wg PN-82/C-04518 p. 2.3.3. Badany czterochlorek węgla odpowiada wymaganiom normy, jeżeli otrzymane po 15 min zmętnienie roztworu badanego jest mniejsze lub równe zmętnieniu roztworu porównawczego przygotowanego jednocześnie i zawierającego w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz:

dla odczynnika ch.cz. i cz.d.a. — 0,02 mg Cl^- ,

dla odczynnika cz. — 0,1 mg Cl^- .

5.3.7. Oznaczanie zawartości wody

5.3.7.1. Odczynniki i roztwory

a) Metanol odwodniony wg PN-81/C-04959 p. 2.5.1.2.

b) Odczynnik Karola Fischera lub odczynnik von der Meulena, zmianowany wg PN-81/C-04959 p. 2.5.9.

5.3.7.2. Wykonanie oznaczania. Oznaczanie zawartości wody wykonać wg PN-81/C-04959 p. 2.6.2 z odważki 16,00 g (10 ml) badanego czterochlorku węgla.

Zawartość wody obliczyć w procentach (X_4) wg wzoru

$$X_4 = \frac{T \cdot V}{10m} \quad (4)$$

w którym:

T — miano odczynnika Fischera, mg/ml,

V — objętość odczynnika Fischera zużytego do miareczkowania badanej próby, ml,

m — odważka badanego czterochlorku węgla, g.

5.3.8. Oznaczanie zawartości substancji reagujących z jodem (w przeliczeniu na CH_2O)

5.3.8.1. Odczynniki i roztwory. Jod, roztwór o $c(^{1/2} \text{J}_2) = 0,1000 \text{ mol/l}$ przygotowany wg PN-81/C-04530/02 p. 27.

5.3.8.2. Wykonanie oznaczania. 80,00 g (50 ml) badanego czterochlorku węgla dla odczynnika ch.cz. i cz.d.a. lub 40,00 g (25 ml) dla odczynnika cz. umieścić w kolbie stożkowej lub w cylindrze pomiarowym z doszlifowanymi korkami, dodać 0,05 ml roztworu jodu o stężeniu ściśle $c(^{1/2} \text{J}_2) = 0,1000 \text{ mol/l}$ i energicznie wytrząsnąć. Badany czterochlorek węgla odpowiada wymaganiom normy, jeżeli fioletowe zabarwienie badanego roztworu nie zniknie w ciągu 30 min.

5.3.9. Oznaczanie zawartości substancji ciemniejących pod wpływem kwasu siarkowego

5.3.9.1. Odczynniki i roztwory

a) Chlorek kobaltawy, roztwór zawierający 5,95 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 2,5 ml kwasu solnego w objętości 100 ml,

b) Chlorek żelazowy, roztwór zawierający 4,50 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 2,5 ml kwasu solnego w objętości 100 ml.

c) Kwas siarkowy o $\rho_4^{20} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,83 \text{ g/ml}$.

d) Kwas solny o $\rho_4^{20} (\text{HCl}) = 1,19 \text{ g/ml}$.

e) Siarczan miedziowy, roztwór zawierający 6,24 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 2,5 ml kwasu solnego w objętości 100 ml.

5.3.9.2. Wykonanie oznaczania. 20,00 ml badanego czterochlorku węgla umieścić w cylindrze z doszlifowanym korkiem. Cylinder wraz z korkiem uprzednio przepłukać kwasem siarkowym używanym do wykonania oznaczania, następnie ostrożnie dodać 5 ml kwasu siarkowego i wytrząsnąć w ciągu 5 min.

Badany czterochlorek węgla ch.cz. i cz.d.a. odpowiada wymaganiom normy, jeżeli po rozdzieleniu się warstw, warstwa kwasu siarkowego, porównana z taką samą objętością kwasu siarkowego, pozostanie bezbarwna. Dla odczynnika cz. zabarwienie kwasu siarkowego nie powinno być intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego zawierającego 0,4 ml roztworu chlorku kobaltu, 0,7 ml roztworu chlorku żelazowego 0,4 ml roztworu siarczanu miedzi i 3,5 ml wody.

5.3.10. Oznaczanie zawartości dwusiarczku węgla (CS_2) dla odczynnika ch.cz. i cz.d.a.

5.3.10.1. Aparatura i przyrządy

- Fotokolorymetr lub spektrofotometr.
- Kuwety o grubości warstwy pochłaniającej 50 mm.

5.3.10.2. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy, roztwór 96% (V/V).
- Dwusiarek węgla.
- Fenoloftaleina (wskaźnik), roztwór alkoholowy 1% (m/m).
- Jod, roztwór o $c(^{1/2} \text{J}_2) = 0,1 \text{ mol/l}$ przygotowany wg PN-81/C-04530/02 p. 2.7.
- Ksantegenian potasowy.
- Kwas octowy ch.cz. lodowaty i roztwór 10% (V/V).

g) Roztwór wzorcowy, zawierający 10 mg CS_2 w 1 ml roztworu, przygotowany wg PN-81/C-06503, przez odpowiednie rozcieńczenie alkoholem etylowym przygotować roztwór wzorcowy roboczy, zawierający 0,02 mg CS_2 w 1 ml roztworu lub roztwór wzorcowy przygotowany w następujący sposób: 1,0530 ksantogenianu potasowego (w przeliczeniu na 100% (m/m), co odpowiada 0,5 g CS_2) rozpuścić w 500 ml wodnego roztworu wodorotlenku potasowego. Przez odpowiednie rozcieńczenie wodą przygotować roztwór zawierający w 1 ml 0,02 mg CS_2 .

Zawartość procentową stosowanego ksantogenianu potasowego oznaczyć w następujący sposób: około 0,500 g preparatu rozpuścić w 50 ml wody w kolbie stożkowej z doszlifowanym korkiem. Dodać 50 ml roztworu jodu, zamknąć kolbę korkiem i odstawić na 5 min.

Następnie dodać do roztworu 2 ml lodowatego kwasu octowego i odmiareczkować nadmiar jodu roztworem tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania roztwór skrobi.

1 ml roztworu jodu o stężeniu $c(^{1/2} \text{J}_2) = 0,1000 \text{ mol/l}$ odpowiada 0,01603 g ksantogenianu potasowego.

h) Siarczan miedziowy 5 wodny, roztwór 0,1% (m/m).

i) Tiosiarczan sodowy, roztwór o stężeniu $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ mol/l}$ przygotowany wg PN-81/C-04530/02 p. 2.11.

j) Wodorotlenek potasowy, roztwór wodny o stężeniu $c(\text{KOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ i roztwór alkoholu 10% (m/m).

5.3.10.3. Przygotowanie skali wzorców i krzywej wzorcowej. Do kolb pomiarowych pojemności 25 ml odmierzyć kolejno: 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ml roztworu wzorcowego roboczego co odpowiada 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 i 0,10 mg CS_2 , dodać 5 ml alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego, wymieszać i odstawić na 5 min.

Jednocześnie przygotować w ten sam sposób ślełą próbę, nie zawierającą CS_2 .

Do każdego z roztworów dodać 10 ml wody, 1 kroplę roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić dodając kroplami roztwór 10% (V/V) kwasu octowego. Następnie dodać 0,1 ml nadmiaru tego kwasu, 0,5 ml roztworu siarczanu miedziowego, uzupełnić alkoholem do kreski, dokładnie wymieszać i odstawić w ciemne miejsce. Po upływie 15 min zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych względem ślepej próby jako odnośnika w kuwetach o grubości warstwy pochłaniającej 50 mm przy długości fali 400 nm. Z otrzymanych danych sporządzić krzywą wzorcową odkładając na osi odciętych ilości CS_2 w miligramach zawarte w roztworach wzorcowych, a na osi rzędnych odpowiadające im wielkości absorbancji.

Do wyznaczenia każdego punktu krzywej należy obliczyć średnią arytmetyczną wielkość absorbancji trzech równoległych oznaczeń. Krzywa powinna być sprawdzana raz na trzy miesiące, a także przy zmianie odczynników i aparatu.

5.3.10.4. Wykonanie oznaczania. 40,00 g badanego czterochlorku węgla umieścić w rozdzielaczu, dodać 5 ml alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego i energicznie wytrząsnąć.

Po 5 min dodać 10 ml wody, ponownie wytrząsnąć i odstawić na 5 ÷ 10 min do rozdzielenia się warstw. Warstwę wodną umieścić w kolbie pomiarowej pojemności 25 ml i dalej wykonać oznaczania wg 5.3.10.3.

Z otrzymanej wielkości absorbancji, posługując się krzywą wzorcową, odczytać zawartość CS_2 w badanym roztworze w miligramach.

Zawartość dwusiarczku węgla obliczyć w procentach (X_5) wg wzoru

$$X_5 = \frac{m_1 \cdot 100}{m \cdot 1000} = \frac{m_1}{m \cdot 10} \quad (5)$$

w którym:

m_1 — zawartość dwusiarczku węgla odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

m — odważka badanego czterochlorku węgla, g. Dopuszcza się wizualne zakończenie oznaczania.

5.3.11. Oznaczanie zawartości dwusiarczku węgla dla odczynnika cz.

5.3.11.1. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy.
- Cytrynian potasowy.
- Ołowin potasowy, roztwór 1,7% (m/m) przygotowany w następujący sposób: 2,5 g octanu ołowiowego $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 5 g cytrynianu trójpotasowego $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 25 g wodorotlenku potasowego

rozpuścić w 100 ml wody, rozcieńczyć wodą do objętości około 150 ml i wymieszać.

d) Wodorotlenek potasowy.

5.3.11.2. Wykonanie oznaczania. 40,00 g (25 ml) badanego czterochlorku węgla, 1 ml alkoholu etylowego i 3 ml roztworu ołowinu potasowego umieścić w kolbie pod chłodnicą zwrotną i gotować w ciągu 15 min.

Badany czterochlorek węgla odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zabarwienie wodnej warstwy badanego roztworu nie różni się od zabarwienia roztworu porównawczego, zawierającego te same ilości odczynników, a przygotowanego jednocześnie bez ogrzewania.

5.3.12. Próba przydatności do pracy z ditizonem

5.3.12.1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny roztwór o $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Oczyszczyć roztwór od śladów metali przez wytrząsanie z małymi porcjami ditizonu w chloroformie do uzyskania niezmięnionej warstwy ditizonowej.

b) Roztwór wzorcowy zawierający jony Cd^{+2} przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.34 i rozcieńczony wodą w stosunku 10+990.

c) Roztwór wzorcowy zawierający jony Hg^{+2} przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.52 i rozcieńczony wodą w stosunku 10+90. 1 ml rozcieńczonego roztworu zawiera 0,1 mg Hg^{+2} .

d) Wodorotlenek sodowy, roztwór 5% (m/m). Oczyszczyć roztwór od śladów metali przez wytrząsanie z małymi porcjami ditizonu w chloroformie.

5.3.12.2. Wykonanie oznaczania. 0,004 g ditizonu rozpuścić w 200 ml badanego czterochlorku węgla. Roztwór powinien mieć kolor zielony (Roztwór A).

Próba ekstrakcji alkalicznej. W kolbie stożkowej z doszlifowanym korkiem pojemności 200 ml umieścić 50 ml roztworu wodorotlenku sodowego 0,025 mg Cd^{+2} (2,5 ml roztworu rozcieńczonego) i 25 ml roztworu A wg 5.3.12.2 wstrząsnąć i pozostawić na 10 min.

Zabarwienie różowe roztworu po 10 min powinno być identyczne w odcieniu i intensywności jak zabarwienie roztworu świeżo otrzymanego w ten sam sposób.

Próba ekstrakcji kwaśnej. 25 ml roztworu A wg 5.3.12.2 rozcieńczyć badanym czterochlorkiem węgla do objętości 100 ml (Roztwór B). Roztwór powinien mieć kolor zielony.

W dwóch kolbach stożkowych na szlif pojemności 200 ml umieścić po 25 ml roztworu B. Do jednej kolby dodać 25 ml kwasu solnego, a do drugiej 25 ml wody.

Obie wytrząsać w ciągu 10 min. Po rozdzieleniu warstw, zielone zabarwienie warstwy czterochlorkowej w obu kolbach powinno być identyczne.

Do kolby zawierającej kwas solny dodać 0,5 mg Hg^{+2} , wstrząsnąć i pozostawić na 10 min.

Odcień i intensywność zabarwienia pomarańczowego powinny być identyczne z zabarwieniem roztworu świeżo przygotowanego w ten sam sposób i pozostawionego tylko na 1 min.

15 s przed porównaniem wstrząsnąć.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę. Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne” Gliwice.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-69/6193-14

a) wprowadzono oznaczanie zawartości procentowej podstawowego składnika metodą chromatografii gazowej, eliminując oznaczanie gęstości współczynnika załamania światła i zakresu temperatur wrzenia,

b) wprowadzono oznaczanie zawartości wody,

c) zastrzeżono wymagania zawartości wolnych kwasów dla gatunków ch.cz.,

d) zastrzeżono wymagania zawartości chlorków dla gatunku ch.cz.,

e) wprowadzono oznaczanie przydatności do pracy z ditizonem dla gatunków ch.cz. i cz.d.a.,

f) wyeliminowano odrębne oznaczanie fosgeny oznaczając go wraz z wolnym kwasem (j. HCl).

3. Normy i dokumenty związane

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

PN-82/C-04518 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości chlorków metodą turbidymetryczną

PN-81/C-04530/02 Analiza chemiczna. Przygotowanie titrantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach utleniająco redukujących (redoks)

PN-81/C-04959 Oznaczanie zawartości wody metodą Karola Fischera w produktach organicznych i nieorganicznych

PN-79/C-04960 Analiza chemiczna. Chromatografia gazowa. Wytyczne ogólne opisu metody

PN-81/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników i roztworów pomocniczych

PN-81/C-06503 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów do kolorymetrii i nefelometrii

PN-70/C-80001 Odczynniki. Pakowanie, przechowywanie i transport

PN-70/C-80047 Odczynniki. Wytyczne pobierania próbek i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej

PN-61/C-84908 Wodór techniczny sprężony

PN-71/C-84912 Azot sprężony techniczny

PN-74/C-84913 Powietrze sprężone

PN-81/M-78216 Palety ładunkowe płaskie jednopłytowe czterowieściowe bez skrzydeł drewniane 800×1200 — EUR

PN-78/O-79021 Opakowania. System wymiarowy

PN-86/O-79100 Opakowania transportowe. Odporność na narażenia mechaniczne. Wymagania i badania

PN-85/O-79252 Opakowania transportowe z zawartością. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

PN-83/O-79710 Balony szklane

BN-63/7161-06 Skrzynki i komplety skrzynkowe z tarcicy do odczynników chemicznych

BN-79/6831-13 Opakowania jednostkowe szklane. Butelki typu „POCH” do odczynników chemicznych

Ustawa z dnia 15 listopada 1984 r. Prawo Przewozowe (Dz. U nr 53 poz. 272).

Regulamin Przedsiębiorstwa PKP o ładowaniu i zabezpieczeniu przesyłek towarowych (Dz. TiZK z 1985 r. nr 9 poz. 68).

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 1968 r. nr 35 poz. 250)

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

Ustawa z 21 maja 1963 r. Substancje trujące (Dz. U. nr 22, poz. 116).

Rozporządzenie MZiOS z dnia 28 grudnia 1963 r. w sprawie oznaczania substancji (Dz. U. 1964 r. nr 2 poz. 8)

Rozporządzenie MZiOS zaliczając daną substancję do wykazu B (Dz. U. 1964 r. nr 2 poz. 9)

Przepisy o przewozie koleją materiałów i przedmiotów niebezpiecznych (PMN), obowiązuje od 15 września 1968 r. (Dz. TiZK nr 20 poz. 84 z 1968 r.) wraz z późniejszymi zmianami

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

Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 2 grudnia 1983 r. w sprawie warunków i kontroli przewozu drogowego materiałów niebezpiecznych (Dz. Ustaw nr 67, poz. 301 z 1983 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Regulamin dla międzynarodowego przewozu kolajami 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

4. Symbol wg SWW

dla gatunku ch.cz. — 1331-43,

dla gatunku cz.d.a. — 1331-11,

dla gatunku cz. — 1331-42.

5. Autorzy projektu normy — inż. Jadwiga Mateusiak, mgr Ewa

Kotowicz, Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne“, Gliwice.