

PRODUKTY ORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA	
	Aldehyd octowy techniczny	
	BN-77 6026-40 Zamiaśt BN-68/6026-40 Grupa katalogowa X 21	

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest aldehyd octowy techniczny otrzymywany syntetycznie — katalityczna hydratacja acetylenu.

Aldehyd octowy ma:

- wzór sumaryczny C_2H_4O ,
- wzór budowy CH_3CHO ,
- masę cząsteczkową 44,05 (1961 r.),
- nazwę systematyczną etanal.

Aldehyd octowy jest substancją łatwo palną i łatwo lotną o temperaturze samozapłonu $140^{\circ}C$, jego pary z powietrzem tworzą mieszanki wybuchowe przy stężeniu w zakresie $4,0 \div 57,0\%$.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Aldehyd octowy techniczny stosowany jest do produkcji kwasu octowego, bezwodnika octowego, octanu etylu, butanolu, oktanolu i innych syntez organicznych.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od procentowej zawartości rozróżnia się dwa gatunki aldehydu octowego technicznego oznaczone cyframi rzymskimi I i II.

2.2. Przykład oznaczenia aldehydu octowego technicznego gatunku I:

ALDEHYD OCTOWY TECHNICZNY I BN-77/6026-40

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Aldehyd octowy techniczny powinien być cieczą przezroczystą bez zanieczyszczeń mechanicznych o ostrym charakterystycznym zapachu.

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

Tablica 1

Wymagania	Gatunki	
	I	II
a) Barwa, Pt-Co — stopnie, nie więcej niż	10	15
b) Gęstość ρ_{20} , g/cm ³	$0,781 \div 0,783$	$0,781 \div 0,785$
c) Aldehydu octowego, %, nie mniej niż	99,0	98,0
d) Aldehydu krotonowego, %, nie więcej niż	0,04	0,10
e) Kwasów w przeliczeniu na kwas octowy, %, nie więcej niż	0,10	0,15
f) Acetylenu	nie zawiera	ślady
g) Rtęci, %, nie więcej niż	0,00020	0,00025
h) Nielotnej pozostałości, %, nie więcej niż	0,01	0,02

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Aldehyd octowy techniczny należy dostarczać w cysternach ciśnieniowych przeznaczonych do tego celu, dopuszczonych do eksploatacji przez Okręgowy Inspektorat Dozoru Technicznego. Dopuszcza się pakowanie aldehydu octowego do przenośnych zbiorników ciśnieniowych dostarczonych przez odbiorcę pod warunkiem, że zostały dopuszczone do eksploatacji przez Urząd Dozoru Technicznego i po przedłożeniu przez odbiorcę oświadczenia, że przenośny zbiornik ciśnieniowy jest czysty i nie zawiera innych mediów.

Aldehyd octowy techniczny należy przewozić pod poduszką azotu o ciśnieniu do 3 at (0,29 MPa) przy temperaturze $15^{\circ}C$. Przed napełnieniem cysternę należy przedmuchać azotem do zawartości tlenu poniżej 1%. W czasie napełniania i rozładunku cysterna powinna być uziemiona. Cysterny

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
 Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
 dnia 12 stycznia 1977 r.
 jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 października 1977 r.
 (Dz. Norm. i Miar nr 5/1977 poz. 14)

i przenośne zbiorniki ciśnieniowe należy napełniać najwyżej do 90% ich pojemności. Aldehyd octowy techniczny należy wytłaczać z cysterny azotem o ciśnieniu nie przekraczającym ciśnienia dopuszczonego. Po wyładowaniu cysternę należy szczelnie zamknąć. Ciśnienie w opróżnionej cysternie powinno wynosić co najmniej 0,5 at (0,05 MPa), lecz nie więcej niż 3 at (0,29 MPa).

Odbiorcom nie wolno płucać cystern wodą, otwierać włączników i wykonywać czynności nie związanych z rozładunkiem cysterny.

Na cysternach należy umieścić następujące oznakowanie:

- a) nazwę zakładu produkującego,
- b) nazwę produktu,
- c) znak niebezpieczeństwa dla substancji łatwo palnych wg PN-76/O-79252 p. 2.3.4.

Oznakowanie cystern zawierających aldehyd octowy techniczny przeznaczony na eksport należy każdorazowo uzgodnić z eksporterem.

Na przenośnych zbiornikach ciśnieniowych należy umieścić następujące oznakowanie:

- a) nazwę produktu,
- b) znak niebezpieczeństwa dla substancji łatwo palnych wg PN-76/O-79252 p. 2.3.4,
- c) nazwę lub znak właściciela opakowania.

4.2. Przechowywanie. Aldehyd octowy techniczny należy przechowywać w zbiornikach ciśnieniowych dopuszczonych do eksploatacji przez Urząd Dozoru Technicznego. Zbiorniki te powinny być uziemione i umieszczone w ziemi lub w chłodnym i przewiewnym miejscu. Zbiorniki wolno stojące w porze letniej należy chłodzić wodą. Zbiorniki należy napełniać do 90% ich pojemności, stosując poduszkę azotową o ciśnieniu $0,5 \div 3$ at w zależności od ciśnienia technologicznego, dla którego przeznaczony jest aldehyd octowy i od temperatury otoczenia.

Azost stosowany jako gaz ochronny nie może zawierać więcej niż 1% tlenu.

4.3. Transport. Aldehyd octowy w przenośnych zbiornikach ciśnieniowych należy przewozić dowolnym środkiem transportowym zgodnie z obowiązującymi przepisami dla transportu kolejowego i drogowego materiałów niebezpiecznych¹⁾, chroniąc przed nagrzaniem.

Aldehyd octowy zaliczany jest do klasy niebezpieczeństwa III a. Zbiorniki powinny być zabezpieczone przed przemieszczaniem się w środku transportowym.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

5.1.1. Badania wykonywane dla każdej partii

- a) sprawdzanie wymagań ogólnych (3.1),
- b) oznaczanie barwy (3.2a),

- c) oznaczanie gęstości (3.2b),
- d) oznaczanie zawartości aldehydu octowego (3.2c),
- e) oznaczanie zawartości aldehydu krotonowego (3.2d),
- f) oznaczanie zawartości kwasów w przeliczeniu na kwas octowy (3.2e),
- g) sprawdzanie nieobecności acetyleny (3.2f),
- h) oznaczanie zawartości nietłocznej pozostałości (3.2h).

5.1.2. Badania wykonywane na żądanie — oznaczanie zawartości rtęci (3.2g).

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi zawartość jednej cysterny lub liczba przenośnych zbiorników ciśnieniowych napełnionych z jednego zbiornika magazynowego.

5.3. Pobieranie próbek

5.3.1. Pobieranie próbek u producenta. Próbki należy pobierać z każdej cysterny po jej napełnieniu. W przypadku pakowania produktu do przenośnych zbiorników ciśnieniowych, próbki należy pobierać ze zbiornika magazynowego przed napełnieniem opakowań.

Przy pobieraniu próbki z cysterny lub zbiornika magazynowego należy wytłoczyć ciśnieniem azotu około 5 dm³ aldehydu octowego dla przepłukania przewodów, a następnie co najmniej 1 dm³ dla wykonania analizy.

Próbkę należy pobrać do suchego czystego naczynia uprzednio przedmuchanego azotem.

5.3.2. Pobieranie próbek u odbiorcy. Próbki należy pobierać jak w 5.3.1 z każdej cysterny lub przenośnego zbiornika ciśnieniowego przed przystąpieniem do ich opróżniania. W przypadku partii produktu w przenośnych zbiornikach ciśnieniowych, należy z pobranych próbek sporządzić średnią próbkę laboratoryjną w ilości nie mniej niż 1 dm³.

5.4. Opis badań

5.4.1. Wytyczne dotyczące bezpieczeństwa pracy. Wszelkie prace z aldehydem octowym i aldehydem krotonowym należy wykonywać pod dyktando, z dala od otwartego ognia. Aldehydu octowego i substancji szkodliwych używanych do badań nie należy pobierać pipetą za pomocą ust.

5.4.2. Sprawdzanie wyglądu. Do cylindra z bezbarwnego szkła o średnicy 20 mm wlać tyle badanego aldehydu octowego, aby wysokość słupa cieczy wynosiła 100 mm. Aldehyd octowy oglądany w świetle dziennym nieuzbrojonym okiem powinien być klarowny i nie powinien zawierać zanieczyszczeń mechanicznych.

5.4.3. Oznaczanie barwy — wg BN-71/6020-02 p. 2.5.1, biorąc do oznaczania 100 cm³ badanego aldehydu octowego. W przypadku braku komparatora, można porównywać barwę bezpośrednio w cylindrach.

¹⁾ Patrz informacje dodatkowe p. 4.

5.4.4. Oznaczanie gęstości — wg PN-66/C-04004 p. 2.1.3 w temperaturze 15°C, a następnie otrzymaną wartość przeliczyć dla temperatury 20°C.

5.4.5. Oznaczanie zawartości aldehydu octowego

5.4.5.1. Zasada metody oparta jest na tworzeniu się oksymu w wyniku kondensacji aldehydu octowego z chlorowodorkiem hydroksyloaminy. Wydzielony w tej reakcji kwas solny należy miareczkować mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego.

5.4.5.2. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy cz.
- Błękit bromofenolowy, wskaźnik. Roztwór: w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ rozpuścić 0,2 g błękitu bromofenolowego w 3 cm³ 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego i uzupełnić do kreski alkoholem etylowym.
- Chlorowodorek hydroksyloaminy cz. Roztwór: 25 g chlorowodoru hydroksyloaminy rozpuścić w 1000 cm³ wody i zobojętnić roztworem wodorotlenku sodowego wobec błękitu bromofenolowego.

d) Wodorotlenek sodowy cz. Roztwory: 0,5 i 0,1N.

5.4.5.3. Wykonanie oznaczania. Do trzech kolb stożkowych pojemności 500 cm³ z doszlifowanym korkiem odmierzyć po 100 cm³ roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy. Kolby stożkowe umieścić w lodówce na 15 min. Do dwóch kolb odważyć badany aldehyd octowy, trzecią zachować jako wzorzec barwny. W dwóch cienkościennych fiolkach o średnicy 8 mm i długości około 50 mm ze szczelnym korkiem gumowym odważyć po 0,5 ÷ 1,0 g badanej próbki z dokładnością 0,0002 g, fiolki wrzucić do kolb, rozbić przez energiczne wstrząsanie, następnie wstawić na 15 min do lodówki o temperaturze najwyżej +5°C. Miareczkować 0,5N roztworem wodorotlenku sodowego do zrównania się barwy z barwą wzorca.

Zawartość aldehydu octowego (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,022026 \cdot 100}{m} - (X_2 + X_3) \quad (1)$$

w którym:

- V — objętość ściśle 0,5N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania próbki, cm³,
 0,022026 — masa aldehydu octowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,5N roztworu wodorotlenku sodowego, g,
 m — odważka badanego aldehydu octowego, g,
 X_2 — zawartość aldehydu krotonowego oznaczona wg 5.4.6, %/
 X_3 — zawartość kwasów oznaczona wg 5.4.7, %/.

5.4.5.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o 0,4 wartości bezwzględnej.

5.4.6. Oznaczanie zawartości aldehydu krotonowego

5.4.6.1. Zasada metody polega na polarograficznym oznaczaniu zawartości aldehydu krotonowego przy zastosowaniu krzywej kalibracji.

5.4.6.2. Aparatura i przyrządy

- Kapilara o charakterystyce: czas trwania kropli 3 ÷ 4 s.
- Mikrobiureta pojemności 1 cm³.
- Naczynko polarograficzne typu Heyrowskiego lub Novaka.
- Pipeta pojemności 5 cm³ z działką elementarną 0,1 cm³.
- Polarograf dowolnego typu o czułości galwanometru co najmniej (10⁻⁸ A/mm)/m.
- Trzy płuczki Drechsla lub płuczki z bełkotką.

5.4.6.3. Odczynniki i roztwory

a) Aldehyd octowy techniczny gatunek I nie zawierający aldehydu krotonowego. Nieobecność aldehydu krotonowego należy sprawdzić polarograficznie (nie powinna ukazać się żadna fala przy czułości galwanometru 4 · 10⁻⁸ lub innej — w zależności od typu polarografu). W przypadku obecności aldehydu krotonowego należy aldehyd octowy przedestylować.

b) Aldehyd krotonowy (o współczynniku załamania światła $n_D^{20,5} = 1,4362$ i gęstości $\rho_4^{20,5} = 0,8477$ g/cm³).

c) Azot sprężony techniczny wg PN-71/C-84912 gatunek I,

d) Chlorek litowy lub chlorek potasowy cz. roztwór 0,25N.

e) Dwutlenek węgla skroplony techniczny wg PN-72/C-84909 gatunek I.

f) Kwas solny cz. roztwór 0,25N.

g) Nadmanganian potasowy cz. roztwór około 0,1N.

h) Pirogallol cz. Roztwór: w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ rozpuścić 5 g pirogallolu i uzupełnić do kreski 25-procentowym roztworem wodorotlenku potasowego.

i) Roztwór podstawowy: zmieszać w stosunku objętościowym 1:1 roztwory chlorku litowego i kwasu solnego.

j) Żelatyna, roztwór 1-procentowy.

k) Wodorotlenek potasowy cz. roztwór 25-procentowy.

5.4.6.4. Sporządzanie roztworów wzorcowych aldehydu krotonowego

Roztwór A. Do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³ wlać 50 cm³ aldehydu octowego wg 5.4.6.3a), następnie odmierzyć 0,95 cm³ aldehydu krotonowego wg 5.4.6.3b), co odpowiada masie

0,805 g. Całość uzupełnić aldehydem octowym prawie do kreski i kolbę z zawartością oziębic do temperatury 0°C. Po ustaleniu się temperatury zawartość kolby uzupełnić aldehydem octowym do kreski i wymieszać.

Roztwór A jest 1-procentowy.

Roztwory wzorcowe. Do 6 kolb pomiarowych pojemności po 100 cm³ zawierających po 50 cm³ aldehydu octowego odmierzyć kolejno: 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 cm³ roztworu A. Przy uzupełnieniu do kreski postępować tak samo jak przy sporządzaniu roztworu A. Zawartość aldehydu krotonowego w poszczególnych roztworach wzorcowych wynosi: 0,010%, 0,020%, 0,030%, 0,050%, 0,070%, 0,100%.

Przy wyznaczaniu lub sprawdzaniu krzywej kalibrowania należy każdorazowo przygotować świeży roztwór A oraz roztwory wzorcowe.

5.4.6.5. Sporządzanie krzywej kalibracji. Naczynko polarograficzne umieścić w termostacie (o temperaturze 15 ± 1°C) i podłączyć do polarografu. Do naczynka polarograficznego odmierzyć 5 cm³ roztworu podstawowego, 0,3 cm³ roztworu żelatyny i z mikrobiurety 0,5 cm³ roztworu wzorcowego 0,01-procentowego przygotowanego wg 5.4.6.4. Przed naczynkiem polarograficznym z przygotowanym roztworem umieścić trzy płuczki, z których pierwsza (licząc od strony naczynka polarograficznego) zawiera roztwór podstawowy z żelatyną i odpowiednim roztworem wzorcowym o tym samym stężeniu co w naczynku polarograficznym, druga — roztwór nadmanganianu potasowego i trzecia — roztwór pirogallolu. Przez podłączone trzy płuczki i roztwór w naczynku polarograficznym przepuszczać azot przez około 10 min z szybkością 4 banieczek na sekundę. Zamiast azotu można stosować również dwutlenek węgla, wówczas należy pominąć drugą i trzecią płuczkę. Następnie przeprowadzić rejestrację polarograficzną, zaczynając od potencjału 0,9 (względem elektrody wewnętrznej, tj. rtęci na dnie naczynka polarograficznego) aż do całkowitego wychylenia się krzywej za skalę pomiaru. Czułość galvanometru należy tak dobrać, aby fale rejestrowane zmieściły się na papierze polarograficznym. W powyższy sposób zbadać kolejno każdy z przygotowanych roztworów wzorcowych, stosując tę samą czułość galvanometru i tę samą szybkość kroplenia.

Zmierzone wysokości fal aldehydu krotonowego dla poszczególnych roztworów wzorcowych nanieść na osi rzędnych, a stężenie procentowe tych roztworów na osi odciętych. Prawidłowa zależność tych wielkości przedstawia się w postaci linii prostej przechodzącej przez początek układu współrzędnych.

5.4.6.6. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć mikrobiuretą 0,5 cm³ oziębnego badanego aldehydu octowego, umieścić w naczynku polarograficznym

i dalej postępować wg 5.4.6.5, z pominięciem roztworów wzorcowych. Na podstawie wysokości fali aldehydu krotonowego, zmierzonej dla badanej próbki, odczytać z krzywej kalibracji procentową zawartość aldehydu krotonowego.

5.4.7. Oznaczania zawartości kwasów w przeliczeniu na kwas octowy

5.4.7.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na zmiareczkowaniu badanej próbki aldehydu octowego 0,1N roztworem wodorotlenku sodowego i obliczeniu procentowej zawartości kwasów w przeliczeniu na kwas octowy.

5.4.7.2. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy cz.

b) Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy: 0,5 g fenoloftaleiny rozpuścić w 100 cm³ alkoholu etylowego i dodać roztworu wodorotlenku sodowego do uzyskania lekko różowego zabarwienia.

c) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 0,1N.

5.4.7.3. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ odmierzyć 50 cm³ wody ochłodzonej do temperatury 0°C, dodać 50 cm³ badanej próbki ochłodzonej do temperatury 15°C, wymieszać i natychmiast zmiareczkować roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny do słabo różowego zabarwienia.

Zawartość kwasów w przeliczeniu na kwas octowy (X₂) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,006005 \cdot 100}{50 \cdot \rho} = \frac{V \cdot 0,012}{\rho} \quad (2)$$

w którym:

V — objętość ściśle 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego zużyta do zmiareczkowania badanej próbki, cm³,

0,006005 — ilość kwasu octowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

ρ — gęstość aldehydu octowego w temperaturze 15°C oznaczona wg 5.4.4, g/cm³.

5.4.7.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,01 wartości bezwzględnej.

5.4.8. Sprawdzanie nieobecności acetyleny

5.4.8.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na wytworzeniu czerwono zabarwionego acetylenku miedzi w wyniku reakcji odczynnika Ilosvaya z acetylenem. W przypadku nieobecności acetyleny roztwór pozostaje bezbarwny.

5.4.8.2. Odczynniki i roztwory

a) Azotan miedziowy cz. Roztwór: w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³ rozpuścić 20 g azotanu miedziowego w 500 cm³ wody, dodać 100 cm³ wody amoniakalnej i dopełnić wodą do kreski. (Roztwór A).

b) Chlorowodorek hydroksyloaminy cz. Roztwór: 60 g chlorowodoru hydroksyloaminy rozpuścić w 1000 cm³ ciepłej wody. (Roztwór B).

c) Odczynnik Ilosvaya — odczynnik ten sporządzić przed wykonaniem oznaczania przez zmieszanie równych objętości roztworów A i B. Odczynnik powinien być bezbarwny.

5.4.8.3. Wykonanie oznaczania. Do 10 cm³ odczynnika Ilosvaya należy dodać 3 cm³ badanego aldehydu octowego i dobrze wytrząsnąć. Aldehyd octowy nie zawiera acetyleny, jeżeli po dodaniu odczynnika Ilosvaya badana próbka nie zabarwi się na różowo.

Nieznaczne różowe zabarwienie wskazuje na ślady acetyleny. Należy wykonać co najmniej dwa oznaczania.

5.4.9. Oznaczanie zawartości rtęci

5.4.9.1. Zasada metody oparta jest na reakcji rtęci z ditizonem w ściśle określonym środowisku. Powstały ditizonian rtęci łatwo rozpuszcza się w chloroformie, dając pomarańczowo-żółte zabarwienie. Intensywność zabarwienia uzależniona jest od ilości rozpuszczonego ditizonianu rtęci; określa się ją za pomocą spektrofotometru. W zależności od wartości zmierzonej absorbancji odczytać z poprzednio sporządzonej krzywej wzorcowej zawartości rtęci w badanej próbce w miligramach i przeliczyć na procentową zawartość rtęci.

5.4.9.2. Aparatura i sprzęt

- Dwie kувety o grubości warstwy 10 mm.
- Sześć kolb pomiarowych pojemności 250 cm³.
- Osiem kolb pomiarowych pojemności 1000 cm³.
- Kolba stożkowa z szeroką szyjką, pojemności 250 cm³.
- Rozdzielacz pojemności 500 cm³.
- Trzy rozdzielacze pojemności 250 cm³.
- Spektrofotokolorymetr typu „Spekol” lub inny o tej samej dokładności.

5.4.9.3. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy cz.d.a.
- Woda amoniakalna cz.d.a. oraz roztwór 5-procentowy: Do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³ odmierzyć 200 cm³ wody amoniakalnej i dopełnić wodą do kreski.
- Azotan rtęciowy $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ cz.d.a. — roztwór 0,05N i roztwór A.

Roztwór 0,05N. Odważyć 8,34 g azotanu rtęciowego, zwilżyć 1 cm³ stężonego kwasu azotowego, rozpuścić w niewielkiej ilości wody, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. W celu wyznaczenia współczynnika przeliczeniowego (F) dla tego roztworu należy do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ odmierzyć 20 cm³ roztworu chlorku sodowego wg d), doprowadzić roztwór do około 2,5 pH za pomocą 2N roztworu kwasu azotowego wg poz. g), rozcieńczyć wodą do 100 cm³ i miareczkować wyżej przygotowanym roztworem azo-

tanu rtęciowego do pojawienia się niebiesko-fioletowego zabarwienia wobec 1 cm³ roztworu wskaźnika wg poz. p).

Współczynnik przeliczeniowy (F) obliczyć wg wzoru

$$F = \frac{20 \cdot 1000}{V} \quad (3)$$

w którym:

V — objętość roztworu azotanu rtęciowego zużyta do miareczkowania roztworu chlorku sodowego, cm³,

1 cm³ — ściśle 0,05N roztworu azotanu rtęciowego zawiera 5,0152 mg rtęci.

Roztwór A. Do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³ odmierzyć biuretą 1 cm³ ściśle 0,05N roztworu azotanu rtęciowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

1 cm³ roztworu A zawiera 0,005 mg rtęci.

Roztwór A należy sporządzać każdorazowo świeżo.

d) Chlorek sodowy cz.d.a. — roztwór 0,05N. Odważyć 2,9227 g chlorku sodowego wyprażonego w temperaturze około 400°C, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³ i dopełnić wodą do kreski.

e) Chloroform cz.d.a. lub oczyszczony za pomocą destylacji.

f) Ditizon — roztwory: podstawowy i B. Roztwór podstawowy. Odważyć 50 mg ditizonu, rozpuścić w rozdzielniku w 100 cm³ chloroformu, dodać 200 cm³ wody oraz 5 ÷ 10 cm³ wody amoniakalnej. Mieszaninę dobrze wytrząsnąć w ciągu 2 min. Po rozdzielaniu się warstw usunąć warstwę chloroformową. Powtórnie do rozdzielacza dodać 20 cm³ chloroformu, zawartość lekko wymieszać i po rozwarstwieniu znowu usunąć warstwę chloroformową. Następnie rurkę rozdzielacza wysuszyć bibułą, do rozdzielacza odmierzyć 200 cm³ chloroformu i dodawać roztworu kwasu solnego wg poz. j) aż do reakcji wyraźnie kwaśnej. Mieszaninę wytrząsnąć aż wydzielony ditizon przejdzie do chloroformu. Warstwę chloroformową przelać do drugiego rozdzielacza i przemyć trzykrotnie za pomocą 500 cm³ wody. Otrzymany podstawowy roztwór ditizonu przelać do butelki z ciemnego szkła i przykryć z wierzchu ostrożnie roztworem kwasu siarkowego z siarczanem hydrazyny wg poz. i). Roztwór w butelce przechowywany w ciemnym, chłodnym miejscu jest trwały w ciągu kilku miesięcy.

Roztwór B otrzymany przez zmieszanie j. objętości roztworu podstawowego i czterech objętości chloroformu. Roztwór B należy sporządzić każdorazowo przed oznaczaniem i przechowywać w butelce z ciemnego szkła w chłodnym miejscu.

- g) Kwas azotowy cz.d.a. oraz roztwór 2N.
- h) Kwas octowy cz.d.a.
- i) Kwas siarkowy cz.d.a. — roztwór około 1N oraz roztwór 0,5-procentowy zawierający 0,5‰ siarczanu hydrazyny.
- j) Kwas solny cz.d.a. — roztwór 1+1.
- k) Octan sodowy ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) cz.d.a.
- l) Rodanek potasowy cz.d.a. — roztwór około 0,1N. Odważyć 9,72 g rodanku potasowego przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm³ rozpuścić i dopełnić wodą do kreski.
- l) Roztwór buforowy — w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³ rozpuścić w wodzie 57 cm³ kwasu octowego i 82 g octanu sodowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.
- m) Siarczan hydrazyny ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2 \cdot \text{SO}_4$) cz.d.a.
- n) Wersenian dwusodowy cz.d.a. — roztwór około 0,1N: Odważyć 37,2 g wersenianu dwusodowego i rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³, kolbę dopełnić wodą do kreski i wymieszać.
- o) Woda chlorowa. 25 cm³ wody nasycić chlorem gazowym z butli lub otrzymanym przez wkraplanie stężonego kwasu solnego na krystaliczny nadmanganian potasowy. Nasycać do momentu aż woda zawierać będzie 0,64‰ chloru. Oznaczanie zawartości chloru: do 25 g wody chlorowej wlać 25 cm³ wody zawierającej 1 g jodku potasowego, następnie miareczkować wydzielony jod 0,1N roztworem tiosiarczanu sodu w obecności skrobi.

1 cm³ 0,1N roztworu tiosiarczanu sodowego odpowiada 0,003546 g chloru.

p) Wskaźnik — roztwór: Rozpuścić 0,5 g dwufenylokarbazonu i 0,05 g błękitu bromofenolowego w 100 cm³ alkoholu etylowego.

5.4.9.4. Sporządzanie roztworów i krzywej wzorcowej. Do 6 kolb pomiarowych pojemności 250 cm³ odmierzyć kolejno 0; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0; 35,0 cm³ roztworu A azotanu rtęciowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Z tak przygotowanych roztworów wzorcowych pobrać po 100 cm³ co odpowiada zawartości 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,07 mg Hg. Dalej postępować następująco: przygotować trzy rozdzielacze o pojemności 250 cm³. Do pierwszego i drugiego rozdzielacza odmierzyć po 10 cm³ roztworu buforowego, 10 cm³ roztworu wersenianu dwusodowego i 10 cm³ roztworu rodanku potasowego. Ponadto do drugiego rozdzielacza dodać 20 cm³ wody, roztwory wymieszać. Do trzeciego rozdzielacza odmierzyć 50 cm³ roztworu wody amoniakalnej. Do pierwszego rozdzielacza wlać 100 cm³ uprzednio przygotowanego roztworu wzorcowego, dodać 10 cm³ chloroformu, mieszaninę wytrząsać i po rozdzieleniu warstw odrzucić warstwę chloroformową. Następnie do pierwszego rozdzielacza dodać 25 cm³ roztworu B ditizonu i ekstrahować w ciągu około

2 min łagodnie wytrząsając. Po rozdzieleniu warstw wytrząsać mieszaninę jeszcze raz i pozostawić do rozwarstwienia. Ekstrakt przenieść do drugiego rozdzielacza, uważając aby nie dostała się do niego górna wodna warstwa (otwór w kranie pierwszego rozdzielacza powinien być wypełniony roztworem chloroformu). Zawartość drugiego rozdzielacza wytrząsać około 1 min i pozostawić do rozdzielenia warstw. Przenieść ekstrakt do trzeciego rozdzielacza i znowu wytrząsać około 1 min (trzeba bardzo dobrze oddzielić warstwę chloroformową od wodnej). Po dokładnym rozdzieleniu warstw przesączyć roztwór chloroformu przez mały sączek bibułowy. Pierwszą porcję przesączu odrzucić, pozostałą zebrać i przenieść do kuwety, zmierzyć absorbancję tego roztworu przy długości fali 490 nm. Jako roztwór odniesienia dla ustalenia punktu zerowego aparatu należy stosować chloroform.

Do ślepej próby pobrać 100 cm³ wody i postępować w analogiczny sposób jak z roztworami wzorcowymi. Od wartości zmierzonych absorbancji każdego roztworu wzorcowego odjąć wartość absorbancji ślepej próby. Z otrzymanych danych należy wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi odciętych ilości rtęci w mg a na osi rzędnych odpowiadającą im wartość absorbancji. Do wyznaczenia każdego punktu krzywej wykonać trzy równoległe oznaczania. Prawidłowo sporządzona krzywa wzorcową powinna stanowić prostą trafiającą w początek układu współrzędnych.

5.4.9.5. Przygotowanie próbki badanego aldehydu octowego. Do kolby stożkowej zawierającej 3 g chlorku sodowego i 4 cm³ wody chlorowej odmierzyć 25 cm³ badanego aldehydu octowego ochłodzonego do temperatury 0°C. Zawartość kolby wymieszać i odparować do sucha na elektrycznej łaźni wodnej w temperaturze 70°C pod wyciągiem. Do pozostałości dodać 50 cm³ wody i doprowadzić do słabo kwaśnej reakcji (pH 4 ÷ 5) za pomocą około 1N roztworu kwasu siarkowego.

5.4.9.6. Przygotowanie ślepej próby. Do kolby stożkowej odważyć 3 g chlorku sodowego, dodać 4 cm³ wody chlorowej i odparować do sucha na łaźni wodnej w temperaturze 70°C. Do pozostałości należy dodać 50 cm³ wody i doprowadzić do pH 4 ÷ 5.

5.4.9.7. Wykonanie oznaczania. Przygotować trzy rozdzielacze pojemności 250 cm³ i postępować jak przy sporządzaniu roztworów wzorcowych (p. 5.4.9.4), biorąc do oznaczania próbkę badaną przygotowaną wg 5.4.9.5 i ślepą próbę przygotowaną wg 5.4.9.6.

Zmierzoną wartość absorbancji ślepej próby odjąć od wartości absorbancji otrzymywanej z oznaczania próbki badanego aldehydu octowego.

Zawartość rtęci (X_3) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_3 = \frac{a \cdot 100}{V \cdot \rho \cdot 1000} = \frac{a}{V \cdot \rho \cdot 10} \quad (4)$$

w którym:

- a — ilość rtęci odczytana z krzywej wzorcowej, mg,
- V — objętość badanego aldehydu użyta do oznaczania, cm^3 ,
- ρ — gęstość badanego aldehydu oznaczona wg 5.4.4 i przeliczona dla temperatury 0°C , g/cm^3 .

5.4.9.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń, których różnica nie jest większa niż 10% wyniku niższego.

5.4.10. Oznaczanie nielotnej pozostałości. Do parownicy kwarcowej lub ze szkła borokrzemianowego pojemności 100 cm^3 wysuszonej do stałej masy w temperaturze $105 \div 110^\circ\text{C}$ i zważonej z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$, odmierzyć 100 cm^3 badanego aldehydu octowego i odparować do sucha na łaźni wodnej pod wyciągiem. Następnie parow-

nicę wraz z pozostałością suszyć do stałej masy w temperaturze $105 \div 110^\circ\text{C}$, ochłodzić w eksykatorze i zważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

Zawartość nielotnej pozostałości obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{m \cdot 100}{100 \cdot \rho} = \frac{m}{\rho} \quad (5)$$

w którym:

- m — masa suchej pozostałości po odparowaniu, g,
- ρ — gęstość aldehydu octowego oznaczona wg 5.4.4, g/cm^3 .

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o $0,002$ wartości bezwzględnej.

5.5. Interpretacja wyników. Końcowe wyniki należy interpretować zgodnie z PN-70/N-02120 p. 3.3.2 (metoda Z).

5.6. Zaświadczenie o jakości. Dla każdej partii produktu odpowiadającej wymaganiom normy producent obowiązany jest wystawić i przesłać odbiorcy świadectwo, w którym między innymi należy podać wyniki z przeprowadzonych badań.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Zakłady Chemiczne, Oświęcim.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-68/6026-40

- a) wprowadzono oznaczanie barwy aldehydu octowego,
- b) zaostrzono wymagania dotyczące zawartości aldehydu krotonowego,
- c) zaktualizowano postanowienia dotyczące pakowania, przechowywania i transportu,
- d) wprowadzono ilościowe oznaczanie zawartości rtęci.

3. Normy i dokumenty związane

PN-66/C-04004 Przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości (masy właściwej)

PN-72/C-84909 Dwutlenek węgla skroplony

PN-71/C-84912 Azot sprężony technicznie

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

PN-76/O-79252 Transportowe jednostki opakowaniowe.

Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

BN-71/6020-02 Oznaczanie barwy produktów organicznych

4. Obowiązujące przepisy dla transportu kolejowego i drogowego materiałów niebezpiecznych

Przepisy o przewozie kolejną materiałów i produktów nie-

bezpiecznych (PMN Dz. T. i Z.K. nr 20 poz. 84 z 1968 r.) obowiązują od dnia 16.09.1968 r.

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

Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej, załącznik 4 do Umowy SMGS (Dz. T. i Z.K. nr 7 poz. 35 z 1966 r.) obowiązują od dnia 1.07.1966 r.

Regulamin międzynarodowy dla przewozu kolejną towarów niebezpiecznych (RID), załącznik I do Konwencji CIN (Dz. U. PRL nr 21 poz. 137 z dnia 29 czerwca 1968 r.) obowiązują od dnia 1.04.1967 r.

5. Normy zagraniczne i zalecenia międzynarodowe

NRD TGL 2140 Organische Zwischenprodukte. Acetaldehyd technisch

ZSRR ГОСТ 9585-61 Алдегид уксусный

ISO 2513-1974(E) Acetaldehyd for industrial use. Determination of density at 15°C

Errata do BN-77/6026-40

Na str. 1, w prawym łamie, w tabl. 1, poz. b) zamiast:
Gęstość ϱ^{20} powinno być: Gęstość ϱ_4^{20} .