

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-77 6193-79
	Odczynniki Formaldehyd	Zamiast BN-68/6191-86
		Grupa katalogowa X 52

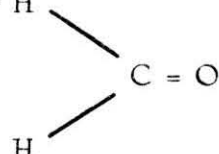
1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest 37-procentowy roztwór wodny aldehydu mrówkowego, stosowany jako odczynnik chemiczny. Formaldehyd zawiera stabilizator w ilości 10÷15% metanolu, jako zabezpieczenie przed polimeryzacją.

Formaldehyd ma:

a) wzór chemiczny HCHO ,

b) wzór budowy H



c) masę cząsteczkową 30,03,

d) inną nazwę - formalina.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości zanieczyszczeń rozróżnia się dwa gatunki formaldehydu, oznaczone:

cz.d.a. - czysty do analizy,

cz. - czysty.

2.2. Przykład oznaczenia formaldehydu czystego do analizy:

FORMALDEHYD cz.d.a. BN-77/6193-79

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Formaldehyd powinien być cieczą bezbarwną, przeźroczystą o swoistym, ostrym zapachu. Łatwo rozpuszcza się w wodzie, miesza w każdym stosunku z alkoholem i eterem.

3.2. Wymagania szczegółowe

Wymagania	Gatunki	
	cz.d.a.	cz.
a) Aldehyd mrówkowy, %	36,0 ÷ 38,0	
b) Gęstość ρ_4^{20} , g/cm ³	1,073 ÷ 1,092	
c) Kwasów organicznych w przeliczeniu na kwas mrówkowy, %, nie więcej niż	0,03	0,05
d) Pozostałość po prażeniu w postaci siarczanów, %, nie więcej niż	0,002	0,003
e) Żelaza (Fe^{3+}), %, nie więcej niż	0,0001	0,0002
f) Chlorków (Cl^-), %, nie więcej niż	0,0001	0,0002
g) Siarczanów (SO_4^{2-}), %, nie więcej niż	0,0004	0,0008
h) Metali ciężkich (Pb^{2+}), %, nie więcej niż	0,0002	0,0005

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

Formaldehyd należy pakować, znakować i przechowywać zgodnie z PN-70/C-80001.

Rodzaje opakowania: butelki ze szkła oranżowego pojemności 1 dm³ zamykane nakrętką bakelitową lub polietylenową, umieszczone w kontenerach, uszczelnione tekturą falistą i wełną drzewną, lub balony szklane z korkiem obwiązanym folią i umieszczone w koszach metalowych, uszczelnione wełną drzewną.

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
dnia 30 grudnia 1977 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 października 1978 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 6/1978 poz. 30)

Na nalepkach należy umieścić napis: Substancja szkodliwa. Formaldehyd działa drażniaco na błony śluzowe nosa i dróg oddechowych.

Temperatura przechowywania ze względu na zabezpieczenie przed polimeryzacją nie powinna być niższa niż 18°C, czas przechowywania nie dłuższy niż 1 rok.

5. BADANIA

5.1. Pobieranie próbek. Próbki należy pobierać zgodnie z PN-70/C-80047. Masa średniej próbki laboratoryjnej powinna wynosić 1000 g.

5.2. Opis badań

5.2.1. Oznaczanie zawartości aldehydu mrówkowego

5.2.1.1. Odczynniki i roztwory

- a) Wodorotlenek sodowy cz.d.a, roztwory: 1N i 0,1N.
- b) Kwas siarkowy cz.d.a, roztwór 1N.
- c) Nadtlenek wodoru, roztwór 3-procentowy: 50 cm³ nadtlenu wodoru zmiareczkować wobec fenoloftaleiny 0,1N roztworem wodorotlenku sodowego (V₂).
- d) Fenoloftaleina, 0,1-procentowy roztwór alkoholowy.

5.2.1.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej z korkiem szlifowanym pojemności 100 cm³ odmierzyć biuretką 20 cm³ 1N roztworu wodorotlenku sodowego i zważyć z dokładnością do 0,001 g. Dodać do kolby pipetą około 1 cm³ badanego formaldehydu i ponownie zważyć z tą samą dokładnością. Do zawartości kolby dodać 50 cm³ roztworu nadtlenu wodoru, wymieszać, częściowo zasłonić otwór kolby korkiem i ogrzewać na łaźni wodnej w temperaturze około 60°C przez 30 min. W czasie ogrzewania zawartość kolby należy przemieszać 2 - 3 razy. Roztwór ostudzić i nadmiar wodorotlenku sodowego zmiareczkować roztworem kwasu siarkowego wobec fenoloftaleiny. Fenoloftaleinę należy dodawać kroplami dwu-trzykrotnie. Miareczkowanie jest zakończone, gdy po dodaniu kropli wskaźnika roztwór nie zabarwia się na czerwono.

Zawartość aldehydu mrówkowego (X₁) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V - V_1 - V_2) \cdot 0,03003 \cdot 100}{m} - 0,652 \cdot X_2 \quad (1)$$

w którym:

- V - objętość ściśle 1N roztworu wodorotlenku sodowego pobranego do oznaczania, cm³,
- V₁ - objętość ściśle 1N roztworu kwasu siarkowego zużytego do odmiareczkowania nadmiaru wodorotlenku sodowego, cm³,
- V₂ - objętość ściśle 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do oznaczania kwasowości nadtlenu wodoru wg 5.2.1c) przeliczona na roztwór 1N,

0,03003 - ilość formaldehydu odpowiadająca 1 cm³ ściśle 1N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

m - masa badanej próbki, g,

0,652 - współczynnik przeliczeniowy kwasu mrówkowego na aldehyd mrówkowy,

X₂ - zawartość kwasów organicznych oznaczona wg 5.2.3, %.

5.2.1.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, nie różniących się między sobą więcej niż o 0,3%.

5.2.2. Oznaczanie gęstości wykonać za pomocą areometru wg PN-66/C-04004. Na podstawie oznaczonej gęstości oraz procentowej zawartości aldehydu mrówkowego można odczytać z wykresu (załącznik) zawartość metanolu w procentach w badanym roztworze formaldehydu.

5.2.3. Oznaczanie zawartości kwasów organicznych

5.2.3.1. Odczynniki i roztwory

- a) Wodorotlenek sodowy cz.d.a, roztwór 0,1N.
- b) Fenoloftaleina, 0,1-procentowy roztwór alkoholowy.
- c) Woda destylowana, świeżo przygotowana i ostudzona.

5.2.3.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 100 cm³ odmierzyć pipetą 10 cm³ formaldehydu, dodać około 20 cm³ wody destylowanej i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny.

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

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,0046 \cdot 100}{10 \cdot \rho} \quad (2)$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania, cm³,
- 0,0046 - ilość kwasu mrówkowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, g,
- ρ - gęstość badanego formaldehydu w temperaturze 20°C, g/cm³,

5.2.4. Oznaczanie pozostałości po prażeniu w postaci siarczanów. W platynowej parownicy uprzednio wyprażonej i zważonej z dokładnością do 0,0002 g umieścić 108 cm³ (100 g) badanego formaldehydu i dalej postępować wg PN-76/C-04958 p. 2.4.

Pozostałość po prażeniu należy zachować do oznaczania żelaza wg 5.2.5.

Badany formaldehyd odpowiada wymaganiom normy, jeżeli masa pozostałości nie przekracza:

- dla odczynnika cz.d.a - 2 mg,
- dla odczynnika cz - 3 mg.

5.2.5. Oznaczanie zawartości żelaza (Fe^{3+}). Pozostałość po prażeniu otrzymaną wg 5.2.4 zalać 5 cm^3 kwasu solnego cz.d.a (1,12). Parownicę nakryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzać na łaźni wodnej aż do całkowitego rozpuszczenia popiołu. Otrzymany roztwór spłukać do kolby stożkowej pojemności 100 cm^3 i oznaczyć żelazo wg PN-75/C-04521/03.

5.2.6. Oznaczanie zawartości chlorków (Cl^-)

5.2.6.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy cz.d.a (1,15).
- Azotan srebra cz.d.a, roztwór 0,1N.
- Roztwór wzorcowy zawierający jony Cl^- należy przygotować wg PN-68/C-06500, a następnie rozcieńczyć w stosunku 1:499.

1 cm^3 rozcieńczonego roztworu zawiera $0,002 \text{ mg Cl}^-$.

5.2.6.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 odmierzyć 54 cm^3 (50 g) formaldehydu, uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. Roztwór należy zachować do oznaczania zawartości siarczanów wg 5.2.7 oraz do oznaczania zawartości metali ciężkich wg 5.2.8. Do cylindra kolorymetrycznego pojemności 50 cm^3 pobrać pipetą 25 cm^3 tego roztworu, dodać $0,5 \text{ cm}^3$ kwasu azotowego i 1 cm^3 roztworu azotanu srebra.

Badana próbka odpowiada wymaganiom normy, jeżeli w ciągu 5 min nie powstanie w roztworze badanym opalizacja większa niż w roztworze porównawczym, przygotowanym jednocześnie i zawierającym 25 cm^3 wody destylowanej, $0,5 \text{ cm}^3$ kwasu azotowego, 1 cm^3 roztworu azotanu srebra oraz:

dla odczynnika cz.d.a - $0,005 \text{ mg Cl}^-$,

dla odczynnika cz - $0,01 \text{ mg Cl}^-$.

Porównanie zmętnienia roztworów w cylindrach dokonać, patrząc na nie z boku na ciemnym tle.

5.2.7. Oznaczanie zawartości siarczanów (SO_4^{2-})

5.2.7.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz.d.a (1,12).
- Chlorek barowy cz.d.a, roztwór 10-procentowy.
- Roztwór wzorcowy zawierający jony SO_4^{2-} należy przygotować wg PN-68/C-06500, a następnie rozcieńczyć w stosunku 1 : 99.

1 cm^3 rozcieńczonego roztworu zawiera $0,01 \text{ mg SO}_4^{2-}$.

5.2.7.2. Wykonanie oznaczania. Do cylindra kolorymetrycznego pojemności 50 cm^3 pobrać pipetą 25 cm^3 roztworu formaldehydu wg 5.2.6.2, dodać 3 krople kwasu solnego i ogrzać do wrzenia. Następnie dodać 2 cm^3 gorącego roztworu chlorku barowego i pozostawić do ostudzenia przez 15 min.

Badana próbka odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zmętnienie badanego roztworu nie jest silniejsze od zmętnienia roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego 25 cm^3 wody destylowanej, 3 krople kwasu solnego, 2 cm^3 roztworu chlorku barowego oraz:

dla odczynnika cz.d.a - $0,02 \text{ mg SO}_4^{2-}$,

dla odczynnika cz - $0,04 \text{ mg SO}_4^{2-}$

Porównanie zmętnienia roztworów w cylindrach dokonać, patrząc na nie z boku na ciemnym tle.

5.2.8. Oznaczanie zawartości metali ciężkich

5.2.8.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny cz.d.a (1,12).
- Siarkowódór.
- Roztwór wzorcowy zawierający jony Pb^{2+} , należy przygotować wg PN-68/C-06500, a następnie rozcieńczyć w stosunku 1 : 99.

1 cm^3 rozcieńczonego roztworu zawiera $0,01 \text{ mg Pb}^{2+}$.

5.2.8.2. Wykonanie oznaczania. Do cylindra kolorymetrycznego pojemności 100 cm^3 pobrać pipetą 50 cm^3 roztworu formaldehydu wg 5.2.6.2, dodać 5 kropli kwasu solnego i nasycić siarkowodorem przez 1 min.

Badana próbka odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zabarwienie w roztworze badanym nie jest silniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego, przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości 5 kropli kwasu solnego oraz:

dla odczynnika cz.d.a - $0,02 \text{ mg Pb}^{2+}$,

dla odczynnika cz - $0,05 \text{ mg Pb}^{2+}$,

i nasyczonego siarkowodorem.

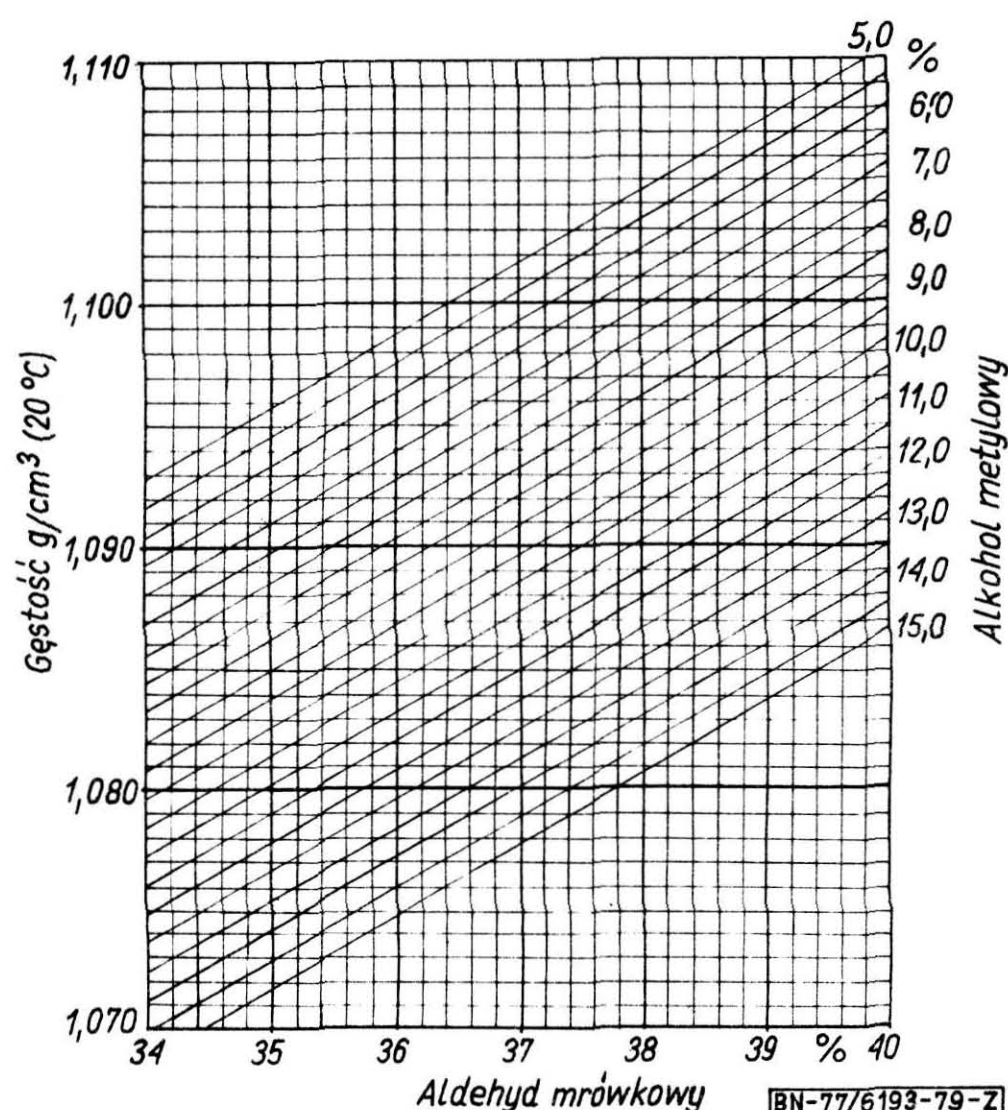
Porównanie zabarwienia roztworów w cylindrach dokonać patrząc na nie z góry na mlecznym tle.

5.3. Interpretacja wyników. Wartości liczbowe występujące w normie oraz wyniki obliczeń należy interpretować zgodnie z PN-70/N-02120, metoda Z.

5.4. Zaświadczenie o wynikach badań. Dla każdej partii produktu wytwórca obowiązany jest wystawić i przesłać odbiorcy zaświadczenie stwierdzające zgodność produkcji z wymaganiami normy.

K O N I E C

WYKRES ZAWARTOŚCI METANOLU



INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-68/6191-86

a) wprowadzono do wymagań oznaczanie gęstości; zgodnie z podanym zakresem gęstości, roztwór formaldehydu ma określoną w wstępie zawartość metanolu,

b) wprowadzono oznaczanie zawartości pozostałości po prażeniu w postaci siarczanów w miejsce oznaczania popiołu,

c) zaostorzono wymagania metali ciężkich w gatunku cz.d.a i cz.

3. Normy związane

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

PN-75/C-04521/03 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości żelaza metodą kolorymetryczną z zastosowaniem tiocyjanianu amonowego

PN-76/C-04958 Odczynniki. Oznaczanie pozostałości po prażeniu

PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz 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-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

4. Dokumenty międzynarodowe

RWPG PC 5027-75 Реактивы. Формальдегид (3638%-ный раствор)

5. Różnica w stosunku do PC 5027-75

Pozostawiono oznaczanie głównego składnika jak w BN-68/6191-86 i PN-74/C-88000. Metoda oznaczania z wodą utlenioną jest metodą bezpośrednią, obarczoną małym błędem, odpowiednią do wykonania w warunkach produkcyjnych.

6. Autor projektu normy - mgr Lidia Ząbczyńska, Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego w Tarnowie.