

WYROBY PRZEMYSŁU SPIRYTUSOWEGO	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-90
	Odczynniki	6191-79
	Wyższe alkohole: <i>n</i> -propylowy, izobutyłowy i izoamylowy	Zamiast BN-76/6191/79 i BN-76/6193-03
		Grupa katalogowa 1052

1. WSTĘP

Przedmiot normy. Przedmiotem normy są wyższe alkohole *n*-propylowy, izobutyłowy I-rzędowy i izoamylowy I-rzędowy (mieszanina 3-metylobutanolu w ilości 70÷85% oraz 2-metylobutanolu w ilości 15 ÷ 30%), stosowane jako odczynniki chemiczne. Wzory sumaryczne, wzory strukturalne, masy molowe i inne nazwy - wg tabl. 1.

- alkohol izoamylowy specjalnie czysty do chromatografii (sp.cz. do chromatografii), czysty do analizy (cz.d.a.), czysty (cz.).

2.2. Przykład oznaczenia alkoholu izobutyłowego specjalnie czystego do chromatografii:

ALKOHOL IZOBUTYŁOWY sp. cz. DO CHROMATOGRAFII
BN-90/6191-79

Tablica 1

Wyszczególnienie	Alkohol <i>n</i> -propylowy	Alkohol izobutyłowy I-rzędowy	Alkohol izoamylowy I-rzędowy
Wzór sumaryczny	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$
Wzór strukturalny	$CH_3CH_2CH_2OH$	$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagup \\ CHCH_2OH \\ \diagdown \\ H_3C \end{array}$	$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagup \\ CHCH_2CH_2OH \\ \diagdown \\ H_3C \end{array}$
Masa molowa, g/mol	60,09	74,12	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CH_3CHCH_2OH \\ 88,15 \end{array}$
Inna nazwa	<i>n</i> -propanol, 1-propanol	izobutanol 2-metylopropanol	alkohol amylowy izopentanol, metylobutanol

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od stopnia czystości rozróżnia się trzy gatunki wyższych alkoholi - odczynników:

- alkohol *n*-propylowy specjalnie czysty do chromatografii (sp.cz. do chromatografii), czysty do analizy (cz.d.a.), czysty (cz.),
- alkohol izobutyłowy specjalnie czysty do chromatografii (sp.cz. do chromatografii), czysty do analizy (cz.d.a.), czysty (cz.),

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Alkohol wyższy powinien być cieczą bezbarwną, przezroczystą, bez śladów zmętnienia. Nie powinien zawierać zanieczyszczeń mechanicznych.

3.2. Napełnienie. Rzeczywista objętość alkoholu w butelce w temperaturze 20°C nie może się różnić od objętości podanej na etykiecie więcej niż ±1%.

3.3. Wymagania szczegółowe - wg tabl. 2.

Zgłoszona przez Przedsiębiorstwo Przemysłu Spirytusowego POLMOS
Ustanowiona przez Ministra Rolnictwa, Leśnictwa i Gospodarki Żywnościowej dnia 18 lipca 1990 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1991 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 10/1990, poz. 23)

Tablica 2

Wymagania	Alkohol <i>n</i> -propylowy			Alkohol izobutyłowy			Alkohol izoamylowy			
	Sp. cz. do chromatografii	cz.d.a.	cz.	Sp. cz. do chromatografii	cz.d.a.	cz.	Sp. cz. do chromatografii	cz.d.a.	cz.	wg Gerbera
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a) Wygląd zewnętrzny	bezbarwna, klarowna ciecz									
b) Zawartość głównego składnika, %(<i>m/m</i>)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	nie normalizuje się
c) Gęstość w temperaturze 20°C $d = \frac{20}{4}$	0,8025÷0,8035	0,8025÷0,8037	0,802÷0,805	0,8015÷0,8035	0,8015÷0,8035	0,801÷0,805	0,8100÷0,8120	0,8100÷0,8120	0,809÷0,81	0,809÷0,812
d) Granice wrzenia, °C, w których powinno przedestylować co najmniej 95% objętości	96,5÷98,5	96,5÷98,5	96÷99	107÷109	107÷109	106÷109	130÷132	130÷132	128÷131	128÷132
e) Współczynnik załamania światła $n = \frac{20}{D}$	1,3840÷1,3860	1,3840÷1,3860	1,383÷1,380	1,3940÷1,3960	1,3940÷1,3960	1,393÷1,397	1,4070÷1,4080	1,4070÷1,4080	1,406÷1,40	1,406÷1,408
f) Zawartość kwasów i Ostrów, %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	0,02	0,02	0,06	0,02	0,02	0,06	0,02	0,02	0,06	0,06
g) Zawartość aldehydów w przeliczeniu na aldehyd izowalerianowy, %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	0,008	0,01	0,02	0,008	0,01	0,02	0,008	0,01	0,02	nie normalizuje się
h) Zawartość alkoholu metylowego, %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	0,005	0,005	0,01	-	-	-	-	-	-	-
i) Zawartość alkoholu <i>n</i> -propylowego, %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	-	-	-	0,05	0,05	0,1	-	-	-	-

cd. tabl.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
j) Zawartość alkoholu <i>n</i> -butylowego II rz., %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,8	-	-	-	-
k) Zawartość alkoholu izobutylowego I rz., %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	0,2	0,2	0,3	-	-	-	0,1	0,1	0,2	nie normalizuje się
l) Zawartość alkoholu <i>n</i> -butylowego I rz., %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	0,5	nie normalizuje się
m) Alkaliczność	powinien odpowiadać wymaganiom wg 5.3.11									
n) Pozostałość po odparowaniu, %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	0,0005	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,0005	0,0005	0,001	0,001
o) Zawartość wody, %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
p) Zawartość zanieczyszczeń fluoryzujących	powinien odpowiadać wymaganiom wg 5.3.14									
r) Rozpuszczalność w wodzie	powinien odpowiadać wymaganiom wg 5.3.16									
s) Zawartość furfurolu, %(<i>m/m</i>), nie więcej niż	nie normalizuje się						0,0001	0,0001	0,003	nie normalizuje się
t) Próba z kwasem siarkowym	powinien odpowiadać wymaganiom wg 5.3.17									
u) Próba na obecność tłuszczu	nie normalizuje się									

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Wytyczne ogólne. Alkohole wyższe należy pakować, znakować, przechowywać i transportować zgodnie z obowiązującymi przepisami w transporcie kolejowym, drogowym, oraz morskim ¹⁾.

4.2. Pakowanie

4.2.1. Opakowanie jednostkowe. Alkohole wyższe należy konfekcjonować w butelki ze szkła oranżowego pojemności 0,5 l z główką gwintowaną GD-28-I wg BN-88/6831-34. Butelki należy zamykać korkami polietylowymi i zabezpieczać zakrywkami aluminiowymi z pierścieniem zabezpieczającym wg BN-79/5048-06.

4.2.2. Znakowanie opakowań jednostkowych. Opakowanie jednostkowe należy oznakować wg PN-87/C-80001 p. 4. Na nalepkach należy umieścić czerwony pasek z napisem i znakiem ostrzegawczym "Łatwo palne" i klasę niebezpieczeństwa "3", a na nalepkach z alkoholem izoamylowym dodatkowo napis "Ostrożnie środek szkodliwy", zgodnie z obowiązującymi Rozporządzeniami MZiOS ¹⁾.

4.2.3. Opakowanie transportowe. Opakowanie transportowe dla alkoholi wyższych stanowi skrzynka przegrodowa z tworzywa sztucznego dla 15 butelek pojemności 0,5 l wg BN-74/6411-04.

Dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania jednostkowego i transportowego po uprzednim uzgodnieniu z odbiorcą i przewoźnikiem, o ile zabezpiecza jakość produktu w sposób nie gorszy od ww. opakowania i ma wymiary zgodne z PN-89/O-79021 oraz jest zgodne z obowiązującymi przepisami dotyczącymi przewozu materiałów niebezpiecznych ¹⁾.

4.2.4. Znakowanie opakowań transportowych. Opakowania transportowe należy znakować zgodnie z PN-87/C-80001. Nie wymaga się stosowania dodatkowego znakowania na skrzynkach przegrodowych z alkoholami będącymi przedmiotem normy.

4.3. Przechowywanie - wg PN-87/C-80001 p. 3.

Temperatura pomieszczeń nie może być wyższa niż 30°C. Należy unikać bezpośredniego działania promieni słonecznych. Temperatura zapłonu: alkoholu *n*-propylowego +23°C, alkoholu izobutyłowego +28°C, alkoholu izoamylowego 43°C. Skrzynki z odczynnikami należy układać w warstwy (nie więcej niż dziesięć).

Okres gwarancji wynosi 2 lata.

4.4. Transport - wg PN-87/C-80001, zgodnie z obowiązującymi przepisami transportowymi ¹⁾. Alkohole będące przedmiotem normy są materiałami niebezpiecznymi kl. 3, 3Im 301, p. 31c wg RID i kl. 3 3Im 2301, p. 31c wg ADR.

Zapakowane odczynniki przewozi się środkami transportu:

- a) drogowego (samochody ciężarowe),
- b) kolejowego (wagony kolejowe),
- c) wodnego (barki, statki).

Środki użyte do transportu powinny być kryte lub okrywane, zabezpieczające ładunek przed działaniem wpływów atmosferycznych, uszkodzeniem i kradzieżą.

Skrzynki należy ustawiać w warstwy ściśle obok siebie, w stosy równej wysokości tak, aby stanowiły zwartą całość zabezpieczoną przed przemieszczaniem się w czasie transportu. Wolna przestrzeń powinna być odpowiednio wypełniona (puste skrzynki, kliny) w sposób uniemożliwiający ładunek.

5. BADANIA

5.1. Program badań

5.1.1. Badania pełne obejmują:

- a) sprawdzenie stanu opakowań i wyglądu zewnętrznego (5.3.2),
- b) sprawdzenie napełnienia (5.3.3),
- c) sprawdzenie przezroczystości i barwy (5.3.4),
- d) oznaczanie zawartości głównego składnika (5.3.5),
- e) oznaczanie gęstości (5.3.6),
- f) oznaczanie zakresu temperatur wrzenia (5.3.7),
- g) oznaczanie współczynnika załamania światła (5.3.8),
- h) oznaczanie zawartości kwasów i estrów (5.3.12),
- i) oznaczanie zawartości aldehydów (5.3.9),
- j) oznaczanie zawartości alkoholu metylowego (5.3.5),
- k) oznaczanie zawartości alkoholu *n*-propylowego (5.3.5),
- l) oznaczanie zawartości alkoholu *n*-butylowego I rz. (5.3.5),
- m) oznaczanie zawartości alkoholu izobutyłowego (5.3.5),
- n) oznaczanie zawartości alkoholu *n*-butylowego II rz. (5.3.5),
- o) oznaczanie alkaliczności (5.3.11),
- p) oznaczanie pozostałości po odparowaniu (5.3.12),
- r) oznaczanie zawartości wody (5.3.13),
- s) oznaczanie zanieczyszczeń fluoryzujących (5.3.14),
- t) sprawdzenie rozpuszczalności w wodzie (5.3.16),
- u) oznaczanie zawartości furfurołu (5.3.15),
- w) próba z kwasem siarkowym (5.3.17),
- z) próba na obecność tłuszczu (5.3.18).

Badania pełne należy wykonywać z każdej szarży produkcyjnej.

5.1.2. Badania niepełne obejmują sprawdzenie wg 5.1.1a), b), c), f), g), h).

5.2. Pobieranie próbek - wg PN-88/C-80047.

5.2.1. Wybór opakowań transportowych. Z partii alkoholu należy pobrać losowo liczbę opakowań transportowych wg tabl. 3.

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 3.

Tablica 3

Liczba opakowań transportowych w partii	do 5	6÷15	16÷25	26÷63	64÷100	101÷400	ponad 400
Liczba opakowań transportowych do pobrania próbek jednostkowych	wszystkie	5	10	15	25	40	60

5.2.2. Pobieranie próbek pierwotnych. Z wylosowanych opakowań transportowych należy pobrać losowo 8 opakowań jednostkowych odczynnika cz., a 10 opakowań jednostkowych odczynnika cz.d.a. lub sp. cz. do chromatografii.

Zawartość opakowania jednostkowego stanowi próbkę pierwotną, natomiast 8 lub 10 opakowań jednostkowych stanowi średnią próbkę laboratoryjną.

Średnią próbkę laboratoryjną należy podzielić na dwie równe części, z których jedną przeznaczyć do badań, a drugą przechowywać do analizy rozjemczej w ciągu trzech miesięcy, a w przypadku eksportu w ciągu 6 miesięcy.

5.3. Opis badań

5.3.1. Wytyczne ogólne. Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki cz.d.a. oraz wodę destylowaną lub o równoważnej czystości, zwaną w dalszej treści normy wodą.

5.3.2. Sprawdzenie stanu opakowań i wyglądu zewnętrznego. Próbkę alkoholu wyższego pobraną wg 5.2 silnie wstrząsnąć i obserwować nie uzbrojonym okiem w rozproszonym świetle dziennym, czy nie zawiera osadu, zawiesin, zmętnienia i zanieczyszczeń mechanicznych. Szczelność zamknięć sprawdzić przez odwrócenie butelki dnem do góry obserwując ewentualny wyciek. Ponadto należy ocenić jakość i estetykę butelki, etykiety i zamknięcia.

5.3.3. Sprawdzenie napełnienia. Butelki z alkoholem wyższym pobrane wg 5.2 należy umieścić w kąpielii wodnej o temperaturze 20°C na co najmniej 1 h. Zawartość butelek przelać do suchych cylindrów pomiarowych wycechowanych w ml (zalegalizowanych przez Okręgowy Urząd Miar). W celu całkowitego opróżnienia butelek należy pozostawić nad cylindrami przez 5 min. Następnie odczytać na skali cylindra objętość alkoholu. Obliczyć średnią.

Średnia rzeczywista zawartość alkoholu w butelce powinna odpowiadać wymaganiom wg 3.2.

5.3.4. Sprawdzenie przezroczystości i barwy. Do cylindra z bezbarwnego szkła o średnicy wewnętrznej 20 mm wlać tyle badanego alkoholu, aby wysokość słupa cieczy wynosiła 100 mm. Sprawdzenie przeprowadzić w świetle dziennym nie uzbrojonym okiem, wzdłuż osi cylindra na białym tle.

Próbka powinna być bezbarwna i przezroczysta.

5.3.5. Oznaczanie zawartości głównego składnika oraz zanieczyszczeń: alkoholu metylowego, *n*-propylowego, *n*-butylowego I rz. izobutylowego, *n*-butylowego II rz. wyższego alkoholu wykonane metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem wzorca wewnętrznego

5.3.5.1. Odczynniki i materiały

- Argon spawalniczy sprężony wg BN-69/6017-09.
- Azot techniczny sprężony wg PN-71/C-84912.
- Pentanol-2 wzorzec do chromatografii gazowej (wzorzec wewnętrzny).
- Powietrze sprężone wg PN-74/C-84913.
- Wodór techniczny sprężony wg PN-61/C-84908.

5.3.5.2. Aparatura i przyrządy

- Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym albo defektorem jonizacyjnym argonowym i rejestratorem.
- Kolumna chromatograficzna o średnicy wewnętrznej 3 mm i długości 4 m, wypełniona sebacynianem dwuetyloheksylu naniesionym w ilości 13% na chromosorb WAW.

Kolumnę świeżo napełnioną kondycjonować przez 24 h w temperaturze 150°C przy przepływie gazu nośnego 50 ml/min.

- Lupka, planimetr biegunowy lub integrator.
- Mikrostrzykawka pojemności 5 µl.

5.3.5.3. Warunki pomiaru chromatograficznego

- napięcie detektora argonowego 1200 V,
- natężenie przepływu wodoru i powietrza ustalić zgodnie z instrukcją aparatu,
- przepływ gazu nośnego argonu 60 ml/min,
- przepływ gazu nośnego azotu 60 ml/min,
- temperatura dozownika 155°C,
- temperatura kolumny 95°C.

5.3.5.4. Wykonanie oznaczania. Do kolby z doszlifowanym korkiem pojemności 50 ml odważyć 20 g badanego alkoholu z dokładnością do 0,0002 g, następnie dodać około 0,05 g pentanolu 2 (wzorca wewnętrznego), zważyć ponownie z tą samą dokładnością i dokładnie wymieszać. Następnie pobrać mikrostrzykawką próbkę i wprowadzić do dozownika kolumny chromatografu. Czulość należy wyregulować tak, aby wysokość piku wzorca wewnętrznego pentanolu 2 wynosiła około połowy skali rejestratora.

Czasy retencji:

- alkoholu *n*-propylowego 18 min,

- b) alkoholu izobutyłowego 21 min,
- c) alkoholu izoanyłowego 48 min,
- d) alkoholu metylowego 4 min,
- e) alkoholu *n*-butylowego I rz 36 min,
- f) alkoholu *n*-butylowego II rz 20 min.

5.3.5.5. Obliczanie wyników oznaczania. Na otrzymanym chromatogramie zmierzyć pole powierzchni wszystkich pików, oprócz pików badanego alkoholu.

Zawartość alkoholu metylowego (X_1) w $\%(m/m)$ obliczyć wg wzoru

$$X_1 = A_1 \frac{m_w \cdot 100}{A_w \cdot m} \quad (1)$$

w którym:

- A_1 - pole powierzchni pików alkoholu metylowego, mm^2 ,
- m_w - masa odważki pentanolu 2, g,
- A_w - pole powierzchni pików pentanolu 2, mm^2 ,
- m - masa próbki, g.

Zawartość alkoholu *n*-propylowego (X_2) w $\%(m/m)$ obliczyć wg wzoru

$$X_2 = \frac{A_2 \cdot m_w \cdot 100}{A_w \cdot m} \quad (2)$$

w którym:

- A_2 - pole powierzchni pików alkoholu *n*-propylowego, mm^2 ,
- m_w - masa odważki pentanolu 2, g,
- A_w - pole powierzchni pików pentanolu 2, mm^2 ,
- m - masa próbki, g.

Zawartość alkoholu izobutyłowego (X_3) w $\%(m/m)$ obliczyć wg wzoru

$$X_3 = \frac{A_3 \cdot m_w \cdot 100}{A_w \cdot m} \quad (3)$$

w którym:

- A_3 - pole powierzchni pików alkoholu izobutyłowego, mm^2 ,
- m_w - masa odważki pentanolu 2, g,
- A_w - pole powierzchni pików pentanolu 2, mm^2 ,
- m - masa próbki, g.

Zawartość alkoholu *n*-butylowego II rz. (X_4) w $\%(m/m)$ obliczyć wg wzoru

$$X_4 = \frac{A_4 \cdot m_w \cdot 100}{A_w \cdot m} \quad (4)$$

w którym:

- A_4 - pole powierzchni pików alkoholu *n*-butylowego II rz, mm^2 ,
- m_w - masa odważki pentanolu 2, g,
- A_w - pole powierzchni pików pentanolu 2, mm^2 ,
- m - masa próbki, g.

Zawartość sumaryczną pozostałych zanieczyszczeń organicznych (X_5) w $\%(m/m)$ obliczyć wg wzoru

$$X_5 = \frac{A_5 \cdot m_w \cdot 100}{A_w \cdot m} \quad (5)$$

w którym:

- A_5 - pole powierzchni pików wszystkich zanieczyszczeń organicznych, mm^2 ,
- m_w - masa odważki pentanolu 2, g,
- A_w - pole powierzchni pików pentanolu 2, mm^2 ,
- m - masa próbki, g.

Zawartość głównego składnika (X_6) w $\%(m/m)$ obliczyć wg wzoru

$$X_6 = 100 - \sum X_n \quad (6)$$

w którym $\sum X_n$ - suma zawartości wszystkich zanieczyszczeń, $\%(m/m)$.

5.3.5.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 0,05%.

5.3.6. Oznaczanie gęstości należy wykonać wg PN-81/C-04504 za pomocą areometru lub termoareometru z działką elementarną co 0,001 g/ml, w temperaturze 20°C, a w przypadku analizy rozjemczej - piknometrem.

5.3.7. Oznaczanie zakresu temperatur wrzenia należy wykonać wg PN-88/C-04512 odczytując dodatkowo temperatury, przy których przedestyluje do odbieralników 2, 5, 95 i 97 ml.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż 0,2°C. Następnie wykreślić krzywą destylacji w układzie: temperatura - objętość destylatu i sprawdzić, czy w przewidzianych w rozdz. 3 tabl. 2 poz.d) granicach wrzenia znajduje się co najmniej 95% objętości destylatu.

5.3.8. Oznaczanie współczynnika załamania światła - wg PN-81/C-04952.

5.3.9. Oznaczanie zawartości aldehydów

5.3.9.1. Zasada metody polega na porównaniu intensywności zabarwienia powstałego w reakcji aldehydów z odczynnikiem fuksynosiarkowym w badanym alkoholu i roztworach wzorcowych zawierających znane ilości aldehydu izowalerianowego.

5.3.9.2. Aparatura i przyrządy. Probówki z dnem płaskim o jednakowej średnicy z bezbarwnego szkła, z doszlifowanymi korkami pojemności około 20 ml każda.

5.3.9.3. Odczynniki i roztwory

- a) Alkohol etylowy 96% (V/V) wg BN-88/6193-01.
- b) Odczynnik Schiffa sporządzony wg PN-80/A-79528.
- c) Aldehyd izowalerianowy, roztwór wzorcowy podstawowy, przygotowany w następujący sposób: do zważonego z dokładnością do $\pm 0,0002$ g naczynka wagowego odważyć 1,6 g aldehydu izowalerianowego, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 100 ml i dopełnić do kreski al-

kohelem etylowym 96%(V/V). 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 0,016 g, tj. 0,02%(m/m) aldehydu izowalerianowego.

d) Roztwory wzorcowe robocze, zawierające 0,02, 0,01 i 0,008% aldehydu izowalerianowego - przygotować przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu wzorcowego alkoholem etylowym 96%(V/V).

5.3.9.4. Wykonanie oznaczania. Do trzech probówek wg 5.3.9.2 odmierzyć pipetą po 5 ml roztworów wzorcowych o stężeniu 0,02, 0,01 i 0,008%, (m/m), a do czwartej probówki 5 ml badanego alkoholu. Następnie do każdej probówki dodać 5 ml alkoholu etylowego 96%(V/V), 2 ml wody i 1 ml odczynnika Schiffa. Zawartość probówek szybko - możliwie jednocześnie - wymieszać. Po upływie 20 min porównać zabarwienie badanego roztworu z zabarwieniem roztworów wzorcowych aldehydu izowalerianowego. Należy wykonać dwa równoległe oznaczania.

Badany alkohol odpowiada wymaganiom normy, jeżeli jego zabarwienie nie jest ciemniejsze od zabarwienia roztworu wzorcowego:

dla alkoholu sp. cz. do chromatografii 0,008%(m/m) aldehydu izowalerianowego,

dla alkoholu cz.d.a., 0,01%(m/m) aldehydu izowalerianowego,

dla alkoholu cz. 0,02%(m/m) aldehydu izowalerianowego.

5.3.10. Oznaczanie zawartości kwasów i estrów

5.3.10.1. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy 96%(V/V) wg BN-88/6193-01.

b) Fenoloftaleina 1%(m/m) roztwór alkoholowy przygotowany wg PN-81/C-06501.

c) Kwas solny lub siarkowy, roztwór o $c(\text{HCl})$ lub $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,1 \text{ mol/l}$, przygotowany wg PN-81/C-04530/01.

d) Wodorotlenek sodowy roztwór o $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$, przygotowany wg PN-81/C-04530/01.

5.3.10.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej z doszlifowanym korkiem pojemności 250 ml odmierzyć 50 ml alkoholu etylowego, dodać 2 - 3 krople roztworu fenoloftaleiny i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do pojawienia się różowego zabarwienia, nie znikającego w ciągu 30 s. Następnie dodać 50 ml badanego alkoholu i 10 ml roztworu wodorotlenku sodowego. Wymieszać i ogrzewać w ciągu 15 min pod chłodnicą zwrotną, utrzymując w ciągu tego czasu roztwór w stanie łagodnego wrzenia. Przed zakończeniem ogrzewania zabezpieczyć wylot chłodnicy rurką z wapnem sodowym. Po ostudzeniu roztworu odmiareczkować kwasem nadmiar wodorotlenku sodowego. Ślepą próbę należy wykonać identycznie jak oznaczanie, bez dodatku badanego alkoholu. Należy wykonać dwa równoległe oznaczania.

5.3.10.3. Obliczanie wyniku. Obliczyć różnicę zużycia kwasu na odmiareczkowanie wodorotlenku sodowego w ślepej próbie i zużycie kwasu na odmiareczkowanie wodorotlenku sodowego w próbie badanej.

Zawartość kwasów i estrów (X_7) w przeliczeniu na odpowiedni octan obliczyć w %(m/m) wg wzoru

$$X_7 = \frac{V_1 \cdot k \cdot 100}{V_2 \cdot d_4^{20}} \quad (7)$$

w którym:

V_1 - objętość roztworu NaOH po obliczeniu różnicy, ml,

V_2 - objętość próby, ml,

k - współczynnik przeliczeniowy do obliczenia zawartości: octanu propylu 0,0102, octanu butylu 0,0116, octanu amylu 0,013; wartość współczynnika k określa ilość g octanu odpowiadającą 1 ml ściśle 0,1 mol/l wodorotlenku sodowego.

d_4^{20} - gęstość badanego alkoholu wg tabl. 2 (poz. c).

5.3.11. Oznaczanie alkaliczności

5.3.11.1. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy 96%(V/V) wg BN-88/6193-01.

b) Fenoloftaleina 1%(m/m), roztwór alkoholowy przygotowany wg PN-81/C-06501.

c) Kwas siarkowy lub solny roztwór o $c = (\text{HCl})$ lub $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$, przygotowany wg PN-81/C-04530/01 p. 2.1.

5.3.11.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 200 ml odmierzyć 50 ml alkoholu etylowego zobojętnionego wobec fenoloftaleiny, dodać 50 ml badanego alkoholu i dokładnie wymieszać. Jeżeli płyn zabarwi się na różowo, miareczkować kwasem do zaniku zabarwienia. Należy wykonać dwa równoległe oznaczania.

Badany alkohol odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zużycie odczynnika miareczkującego nie jest większe niż:

0,4 ml dla alkoholu cz.d.a. lub sp. cz. do chromatografii,

1 ml dla alkoholu cz.

5.3.12. Oznaczanie pozostałości po odparowaniu - wg PN-78/C-04957.

Najmniejsza próbka analityczna dla alkoholu cz. - 200 g (250 ml) dla cz.d.a. i sp. cz. do chromatografii - 400 g (500 ml).

5.3.13. Oznaczanie zawartości wody. Do cylindra z doszlifowanym korkiem pojemności 50 ml wlać 20 ml benzenu cz. oraz 2 ml badanego alkoholu i mieszaninę skłócić. Próbę wykonać w temperaturze pokojowej. Jeżeli po zmieszaniu z benzenem, w podanym stosunku roztwór będzie klarowny, badany alkohol uważa się za odpowiadający wymaganiom normy, jeżeli natomiast zmętnieje, należy oznaczyć w nowej próbce zawartość wody metodą Karola Fischera wg PN-81/C-04959.

5.3.14. Próba na obecność zanieczyszczeń fluoryzujących. Około 10 ml badanego alkoholu wlać do próbówki szklanej, kwarcowej lub tygla porcelanowego i poddać działaniu promieni nadfioletowych. Do drugiej próbówki wlać około 10 ml roztworu chininy w kwasie siarkowym - roztwór wzorca $[0,00002 \text{ mg chininy w } 1 \text{ ml kwasu siarkowego o } c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}]$ i również poddać działaniu promieni nadfioletowych. Obydwie próbówki z roztworami naświetlać równocześnie lampą kwarcową przez 5 min.

Badany alkohol odpowiada wymaganiom normy, jeżeli jego fluorescencja jest nie większa niż roztworu wzorcowego.

5.3.15. Oznaczanie zawartości furfurołu

5.3.15.1. Odczynniki i roztwory

a) Anilina świeżo przedestylowana.

b) Kwas solny stężony.

c) Furfurol, roztwór wzorcowy podstawowy: odważyć na wadze analitycznej 0,20 g furfurołu świeżo przedestylowanego (c.wł. 1,165 ÷ 1,166, temperatura wrzenia 158÷160°C) i rozpuścić w 250 ml (200 g) alkoholu izoamylowego nie zawierającego furfurołu. Tak przygotowany roztwór zawiera 0,1%(m/m) furfurołu.

d) Furfurol, roztwory wzorcowe robocze: 3 ml roztworu podstawowego dopełnić do 100 ml alkoholem izoamylowym nie zawierającym furfurołu - uzyskany roztwór wzorcowy zawiera 0,003%(m/m) furfurołu; 3,3 ml roztworu wzorcowego 0,003%(m/m) dopełnić do 100 ml alkoholem izoamylowym bez furfurołu. Otrzymany roztwór wzorcowy zawiera 0,0001%(m/m) furfurołu.

5.3.15.2. Wykonanie oznaczania. Do dwóch próbek z dnem płaskim o jednakowej średnicy z bezbarwnego szkła, z doszlifowanymi korkami odmierzyć za pomocą kroplomierza po 10 kropel aniliny i 3 krople kwasu solnego. Następnie do jednej próbki odmierzyć 10 ml badanego alkoholu, a do drugiej 10 ml roztworu wzorcowego o $c 0,003\%(m/m)$, gdy bada się alkohol cz. lub o $0,0001\%(m/m)$, gdy bada się alkohol cz.d.a. albo sp. cz. do chromatografii. Po upływie 10 min porównać powstałe różowe zabarwienie badanej próbki i roztworu wzorcowego. Zabarwienie badanej próbki nie powinno być intensywniejsze od zabarwienia odpowiedniego roztworu wzorcowego.

5.3.16. Sprawdzenie rozpuszczalności w wodzie. Do cylindra pomiarowego pojemności 100 ml wlać 50 ml wody i 10 ml alkoholu *n*-propylowego lub 5 ml alkoholu izobutyloвого, lub 1 ml alkoholu izoamylowego, mieszaninę skłócić i pozostawić na 5 min, po czym sprawdzić wygląd zewnętrzny płynu.

Badany alkohol odpowiada wymaganiom normy, jeżeli roztwór nie rozwarstwia się i jest klarowny.

5.3.17. Próba z kwasem siarkowym. Do kolby pojemności około 100 ml wlać 10 ml badanego alkoholu i 10 ml stężonego kwasu siarkowego. Kwas siarkowy wlewać ostrożnie po ściance kolby, nie dopuszczając do zmieszania się płynów. Niezwłocznie po wlaniu kwasu kolbę zanurzyć w kąpeli wodnej o temperaturze $10 \pm 1^\circ\text{C}$ i mieszać roztwór za pomocą ruchu wirowego w ciągu 2 min. W tym czasie roztwór w kolbie powinien ochłodzić się do temperatury kąpeli. Następnie porównać w cylindrach kolorymetrycznych zabarwienie mieszaniny kwasu z alkoholem z zabarwieniem roztworów wzorcowych:

dla alkoholu cz. - z roztworem zawierającym w 1 l wody 100 ml roztworu jodu o $c = 0,1 \text{ mol/l}$,

dla alkoholu cz.d.a. i specjalnie czystego do chromatografii - z roztworem zawierającym w 1 l wody 50 ml roztworu jodu o $c = 0,1 \text{ mol/l}$.

Badany alkohol odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zabarwienie próby nie jest ciemniejsze niż roztworu wzorcowego.

5.3.18. Próba na obecność tłuszczu

5.3.18.1. Aparatura i przyrządy

a) Łaźnia wodna.

b) Pipety pojemności 1 ml i 10 ml.

c) Tłuszczomierze do mleka pełnego.

d) Wirówka stosowana do oznaczania tłuszczu w mleku metodą Gerbera.

5.3.18.2. Odczynniki i roztwory. Kwas siarkowy o $d = 1,820 \pm 1,825 \text{ g/ml}$.

5.3.18.3. Wykonanie próby. Do dwóch tłuszczomierzy wprowadzić pipetą kolejno po 1 ml badanego alkoholu izoamylowego, 10 ml kwasu siarkowego i 10 ml wody, starając się nie dopuszczać do zmieszania cieczy. Tłuszczomierze zamknąć korkami kauczukowymi i mocno skłócić. Następnie tłuszczomierze rozmieścić w sposób symetryczny, korkami na zewnątrz, na talerzu wirówki. Po zamknięciu wirówki pokrywą, wirować przez 5 min z szybkością około 1000 obr/min. Wyjęte z wirówki tłuszczomierze wstawić skalą do góry na 10 min do kąpeli wodnej o temperaturze 65°C i obserwować, czy powstał słupek tłuszczu. Przez pokręcanie korkiem płyn wprowadzić do części kolibracyjnej tłuszczomierza, ustawiając górny menisk na podziałce powyżej zera.

Alkohol izoamylowy wg Gerbera odpowiada wymaganiom normy, jeżeli przeprowadzona próba dała wynik negatywny,

5.4. Ocena wyników badań. Partię odczynnika alkoholu wyższego należy uznać za zgodną z wymaganiami norm, jeżeli wyniki badań odpowiadają wymaganiom wg rozdz.3 i 4.

W przypadku uzyskania wyników niezgodnych z wymaganiami normy, badanie, które dało wynik negatywny, należy powtórzyć na ponownie pobranej średniej próbce. Jeżeli w powtórznym badaniu uzyska się wynik negatywny, partię należy odrzucić.

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

5.6. 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 - Przedsiębiorstwo Przemysłu Spirytusowego POLMOS, Warszawa.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-76/6191-79 i BN-76/6192-03

a) wprowadzono wymagania i opis chromatograficznej metody oznaczania alkoholu metylowego, propylowego, izobutyłowego, *n*-butylowego I rz. i II rz.,

b) uwzględniono nowe przepisy transportowe do przewozu materiałów niebezpiecznych, podano klasę niebezpieczeństwa produktów,

c) wprowadzono nowe opakowanie jednostkowe i zamknięcie oraz opakowanie transportowe,

d) wyeliminowano wymaganie oznaczania zawartości pirydyny

e) włączono do normy normę BN-76/6193-03. Odczynniki. Wyższe alkohole chemicznie czyste do chromatografii.

3. Normy i dokumenty związane

PN-80/A-79528 Spirytus. Metody badań

PN-81/C-04504 Oznaczanie gęstości masy właściwej produktów chemicznych ciekłych

PN-88/C-04512 Produkty chemiczne organiczne. Oznaczanie granic temperatur wrzenia

PN-81/C-04530/01 Analiza chemiczna. Przygotowanie ti-trantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach kwas-zasada (alkacymetrycznych)

PN-81/C-04952 Analiza chemiczna. Oznaczanie współczynnika załamania światła produktów organicznych ciekłych

PN-78/C-04957 Odczynniki. Oznaczanie pozostałości nie-lotnej

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

PN-81/C-06501 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów wskaźników

PN-87/C-80001 Odczynniki. Pakowanie, przechowywanie i transport

PN-88/C-80047 Odczynniki i substancje specjalnie czyste. Ogólne 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-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

PN-89/O-79021 Opakowania. System wymiarowy

BN-79/5048-06 Zamknięcia metalowe. Zakrywki aluminiowe z pierścieniem zabezpieczającym

BN-69/6017-09 Gazy szlachetne. Argon spawalniczy sprężony

BN-88/6193-01 Odczynniki. Alkohol etylowy

BN-74/6411-04 Opakowania transportowe z tworzyw sztucznych. Skrzynki przegrodowe z polietylenu lub z kopolimeru PE/PP. Ogólne wymagania i badania

BN-88/6831-34 Opakowania szklane. Główki butelek

Regulamin dla międzynarodowego przewozu kolejami towarów niebezpiecznych RID. Załącznik B do umowy o międzynarodowym przewozie towarów kolejami (CIM). Nakład Dyrekcji Generalnej PKP, Warszawa: 1985 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.U. nr 67 poz. 301 z 1983 r.) wraz ze zmianą (Dz.U. nr 42 poz. 206 z 1986 r.)

Ustawa z dnia 15 listopada 1984 r. Prawo przewozowe (Dz. 53 poz. 272/84)

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

Przepisy o ładowaniu wagonów towarowych. Załącznik II do umowy o wzajemnym użytkowaniu wagonów towarowych Komunikacji Międzynarodowej (RIV) (Dz.TiZK nr 15 poz. 119 z 1981 r.) wraz z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministra Żeglugi z dnia 1 lutego 1974 r. w sprawie transportu morskiego materiałów niebezpiecznych (Dz.U. nr 9 poz. 55 z 1974 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. i nr 35 poz. 250 z 1968 r.)

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

Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 28 grudnia 1963 r. w sprawie wykazu trucizn i środków szkodliwych (Dz.U. nr 2 poz. 9 z 1964 r.)wraz z późniejszymi zmianami

Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 28 grudnia 1963 r., w sprawie oznaczania substancji trujących (Dz.U. nr 2 poz. 8 z 1964 r.) wraz z uzupełnieniem (Dz.U. nr 7 poz. 45 z 1964 r.)

4. Autor projektu normy - inż. Bożena Kieszowska - Łódzkie Zakłady Przemysłu Spirytusowego POLMOS, Oddział Odwadniania Spirytusu, Kutno.