

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-67
	Chlorek metylu techniczny skroplony	6026-36
		Zamiast RN-61/MPCh-2089 Grupa katalogowa X 21

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest chlorek metylu, otrzymywany przez bezpośrednie chlorowanie metanu i oddestylowanie z mieszaniny chloropochodnych lub przez estryfikowanie metanolu chlorowodorem.

1.2. Zakres zastosowania przedmiotu normy. Chlorek metylu stosowany jest w przemyśle chemicznym oraz chłodnictwie.

1.3. Normy i dokumenty związane

PN-65/C-04086 Przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości wody metodą Fischera

PN/C-04505 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne dla produktów ciekłych

PN/C-04507 Chemiczne badania i próby. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Wytyczne ogólne

PN-64/M-69210 Butle do gazów. Oznaczanie barwami

PN-60/N-79002 Znaki i znakowanie opakowań transportowych

Rozporządzenie Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 9 maja 1958 r. "O budowie i stanie technicznym przenośnych zbiorników gazów sprężonych, skroplonych i rozpuszczonych pod ciśnieniem" (Dz. U. nr 39 poz. 329).

Rozporządzenie Ministrów Pracy i Opieki Społecznej oraz Zdrowia z dnia 15 maja 1954 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy użytkowaniu butli z gazami sprężonymi, skroplonymi i rozpuszczonymi pod ciśnieniem (Dz. U. nr 29 poz. 115).

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od stopnia czystości rozróżnia się cztery gatunki chloru metylu oznaczone kolejno: S, I, II i III.

2.2. Przykład oznaczenia chlorku metylu technicznego gatunku I:

CHLOREK METYLU TECHNICZNY I BN-67/6026-36

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Chlorek metylu techniczny skroplony powinien być cieczą bezbarwną, klarowną o charakterystycznym zapachu. Dla gatunku II i III dopuszcza się zabarwienie lekko żółte.

Zjednoczenie Przemysłu Azotowego

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Azotowego dnia 31 sierpnia 1967 r.
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 kwietnia 1968 r.

(Mon. Pol. nr 61/1967 poz. 294)

3.2. Wymagania szczegółowe podano w tabl. 1.Tablica 1

Wymagania	Gatunki			
	S	I	II	III ¹⁾
a) Temperatura wrzenia, °C	od -23,5 do -24	od -22,5 do -24	od -21,5 do -24	od -22 do -24
b) Kwasów w przeliczeniu na HCl, %, najwyżej	nieobecne wg 5.2.4	nieobecne wg 5.2.4	0,001	0,02
c) Wody, %, najwyżej	0,005	0,020	0,04	0,1
d) Pozostałości po odparowaniu, %, najwyżej	0,005	0,005	0,01	0,1
e) Gazów nieskrapających się (gazy obojętne), %, najwyżej	2	2	3	4
¹⁾ Produkowany wyłącznie przez Zakłady Przemysłu Barwników "Boruta".				

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT4.1. Pakowanie

4.1.1. Sposób pakowania. Chlorek metylu techniczny skroplony należy ładować do:

- a) cystern stalowych do gazów skroplonych,
- b) beczek ciśnieniowych do gazów skroplonych,
- c) butli gazowych ciśnieniowych.

Beczki i butle stalowe powinny być zaopatrzone w zawory o gwincie lewoskrętnym, sprawdzone na szczelność za pomocą wody mydlanej i zabezpieczone odpowiednio osłonami ochronnymi lub kołpakami ochronnymi.

Na każdy 1 l pojemności opakowania dozwolone jest wypełnienie nie większe niż 0,8 kg chlorku metylu.

4.1.2. Jakość opakowania. Opakowanie wraz ze sprzętem powinno odpowiadać postanowieniom rozporządzenia Ministra Przemysłu i Handlu z dnia 9 maja 1938 r. "O budowie i stanie technicznym przenośnych zbiorników gazów sprężonych, skroplonych i rozpuszczonych pod ciśnieniem" (Dz. U. nr 39 poz. 329).

4.1.3. Postępowanie z butlami. Sposób postępowania z butlami określa rozporządzenie Ministrów Pracy i Opieki Społecznej oraz Zdrowia z dnia 15 maja 1954 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy użytkowaniu butli z gazami sprężonymi, skroplonymi i rozpuszczonymi pod ciśnieniem (Dz. U. nr 29 poz. 115).

4.1.4. Szczelność zaworów. Zawór beczki lub butli z chlorkiem metylu technicznym skroplonym powinien być szczelny przy całkowicie zamkniętym zaworze lub całkowicie otwartym zaworze i zagłuszonym wylocie króćca bocznego zaworu.

4.1.5. Oznaczenia barwne butli powinny być zgodne z PN-64/M-69210.

4.1.6. Odpowiedzialność za opakowanie. Za stan techniczny opakowania chlorku metylu odpowiedzialna jest wytwórnia, która ostatnio to opakowanie napełniała.

4.1.7. Zwrot opakowania. Beczki i butle należy zwracać z zamkniętymi zaworami wraz z osłonami lub kołpakami, opróżnione do ciśnienia nie mniejszego niż 0,5 at.

4.1.8. Napisy na opakowaniu. Na każdym opakowaniu powinien być umieszczony napis zawierający co najmniej:

- a) nazwę lub znak wytwórni,
- b) numer opakowania,
- c) ciśnienie próbne,
- d) oznaczenie zgodne z 2.2,
- e) wagę pustego opakowania bez kołpaka,
- f) najwyższą dopuszczalną wagę napełnionej butli, kg,
- g) datę badania ze znakiem rzeczoznawcy,
- h) znak ostrzegawczy wg PN-60/M-79002.

4.2. Przechowywanie i transport opakowań z chlorkiem metylu powinny odbywać się zgodnie z rozporządzeniem Ministrów Pracy i Opieki Społecznej oraz Zdrowia z dnia 15 maja 1954 r. (Dz. U. nr 29 poz. 115).

5. BADANIA

5.1. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej należy wykonać zgodnie z PN/C-04505 i PN/C-04507. Partię produktu stanowi zawartość cysterny lub najwyżej 100 beczek albo butli napełnionych z jednego zbiornika magazynowego.

Próbki należy pobierać:

- a) z każdej cysterny,
- b) z beczek lub balonów wybranych losowo na ślepo w liczbie zależnej od liczności partii zgodnie z tabl. 2.

Tablica 2

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań, którą należy wybrać do pobrania próbek
do 5	3
6÷15	5
16÷25	7
26÷63	8
powyżej 63	9

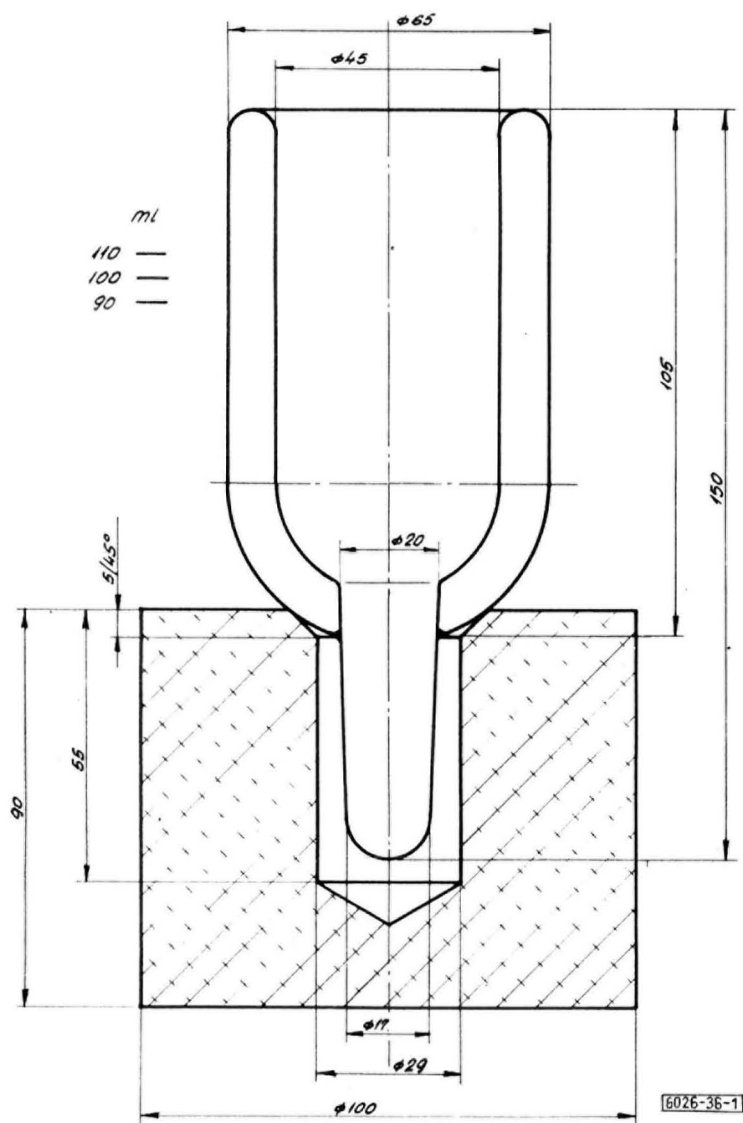
Do pobrania próbki z cysterny należy użyć rury syfonowej sięgającej do dna cysterny uprzednio przemytej $8 \div 10$ l chlorku metylu. W przypadku pobierania próbek z beczek lub butli po odkręceniu zaworu należy odrzucić kilkadziesiąt mililitrów cieczy. Próbki należy pobrać do stalowej butli probierczej. Masa (waga) średniej próbki laboratoryjnej nie powinna być mniejsza niż 2 kg.

5.2. Rodzaje badań

5.2.1. Sprawdzenie wyglądu zewnętrznego opakowań. Wszystkie opakowania partii podlegają sprawdzeniu na zgodność z 4.1.8. W przypadku beczek lub butli należy ponadto sprawdzić zgodność oznaczeń barwnych z PN-64/M-69210.

5.2.2. Sprawdzenie szczelności zaworów. Wszystkie opakowania partii podlegają sprawdzeniu na szczelność zaworów. Szczelność zaworów należy sprawdzić przy zaworze całkowicie otwartym przez zwilżenie wodą mydlaną miejsca połączenia zaworów z opakowaniem, króćca bocznego zaworu oraz nakrętki dławicowej. Wystąpienie baniek mydlanych na zwilżonych miejscach jest dowodem nieszczelności zaworów.

Opakowania z nieszczelnymi zaworami należy uznać za nie odpowiadające normie. Podczas otwierania zaworu bez zagłuszki strumień gazu powinien być silny i równomierny. Zawór powinien się zamykać przy lekkim obrocie jego kółka ręcznego.



Rys. 1

5.2.3. Oznaczanie temperatury wrzenia

5.2.3.1. Aparatura

a) Naczynie dwusienne wycelowane w granicach $90 \div 110$ ml co 10 ml - wg rys. 1.

b) Osłona grafitowa - wg rys. 1.

c) Termometr o zakresie pomiarowym $0 \div 30^{\circ}\text{C}$ z działką elementarną $0,1^{\circ}\text{C}$.

5.2.3.2. Wykonanie oznaczania.

Do suchego naczynia dwusiennego, umieszczonego w osłonie grafitowej, wrzucić kilka kawałków niepolewanej porcelany, nalać 100 ml chlorku metylu i zamknąć naczynie korkiem z dwoma otworami. W jednym z otworów umieścić termometr tak, aby nie dotykał ścianek naczynia. Odczytać temperaturę w trakcie cieczonego po odparowaniu 10 ml chlorku metylu.

Jeżeli podczas wykonywania oznaczania ciśnienie barometryczne jest różne od 760 mmHg, należy uwzględnić poprawkę Δt obliczoną wg wzoru

$$\Delta t = 0,028(760 - B) \quad (1)$$

w którym:

0,028 - współczynnik zmiany temperatury wrzenia na 1 mmHg,

B - odczytane ciśnienie barometryczne, mmHg.

Poprawka Δt ma znak +, jeżeli B jest mniejsze od 760 mmHg.

Poprawka Δt ma znak -, jeżeli B jest większe od 760 mmHg.

5.2.3.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o $0,4^{\circ}\text{C}$.

5.2.4. Oznaczanie zawartości kwasów

5.2.4.1. Odczynniki

a) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 0,02n.

b) Oranż metylowy, roztwór wodny 0,1-procentowy.

5.2.4.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 200 ml odważyć 100 g badanego chlorku metylu z dokładnością do 0,5 g i powoli, unikając rozpryskiwania, wlewać 20 ml wody z dodatkiem 1 kropli oranżu metylowego. Po roztopieniu się powstałego w ten sposób lodu roztwór miareczkować wodorotlenkiem sodowym z mikrobiurety do zmiany zabarwienia. Równocześnie wykonać ślepą próbę: 20 ml wody z dodatkiem 1 kropli

oranżu metylowego miareczkować z mikrobiurety roztworem wodorotlenku sodowego do zmiany barwy.

Zawartość kwasów w przeliczeniu na HCl (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,00073 \cdot 100}{m} \quad (2)$$

w którym:

V_1 - objętość 0,02n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania badanej próbki, ml,

V_2 - objętość 0,02n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania ślepej próbki, ml,

m - odważka badanego chlorku metylu, g,

0,00073 - ilość kwasu solnego odpowiadająca 1 ml 0,02n roztworu wodorotlenku sodowego, g.

5.2.4.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,0005%.

W przypadku gdy zawartość kwasów jest mniejsza niż 0,0005%, należy uznać, że w badanym chlorku metylu kwasy są nieobecne.

5.2.5. Oznaczanie zawartości wody

5.2.5.1. Aparatura

a) Biureta automatyczna zabezpieczona przed wpływem wilgoci z zewnątrz rurkami z chlorkiem wapniowym lub silikażelem.

b) Pipeta wagowa.

c) Kolba stożkowa pojemności 100 ml.

d) Grubościenne naczynie szklane wg rys. 2.

5.2.5.2. Odczynniki

a) Odczynnik van der Meulena.

b) Metanol bezwodny przygotowany wg PN-65/C-04086.

5.2.5.3. Oznaczanie miana odczynnika van der Meulena. Do suchej kolby stożkowej pojemności 100 ml wlać 10 ml bezwodnego metanolu, kolbę zatkać korkiem z otworem w środku, przez który należy wprowadzić nóżkę biurety automatycznej i miareczkować metanol odczynnikiem van der Meulena do momentu, aż brunatne zabarwienie, pochodzące od nadmiaru odczynnika utrzymywać się będzie co najmniej w ciągu 30 sek. Następnie do kolby wprowadzić z pipety wagowej $0,02 \div 0,03$ g wody (pipetę zważyć przed i po wprowadzeniu wody z dokładnością do 0,0002 g) i ponownie miareczkować odczynnikiem van der Meulena do uzyskania takiej samej barwy jak uprzednio.

Miano odczynnika (M) obliczyć w gramach H_2O na 1 ml odczynnika van der Meulena wg wzoru

$$M = \frac{a}{v} \quad (3)$$

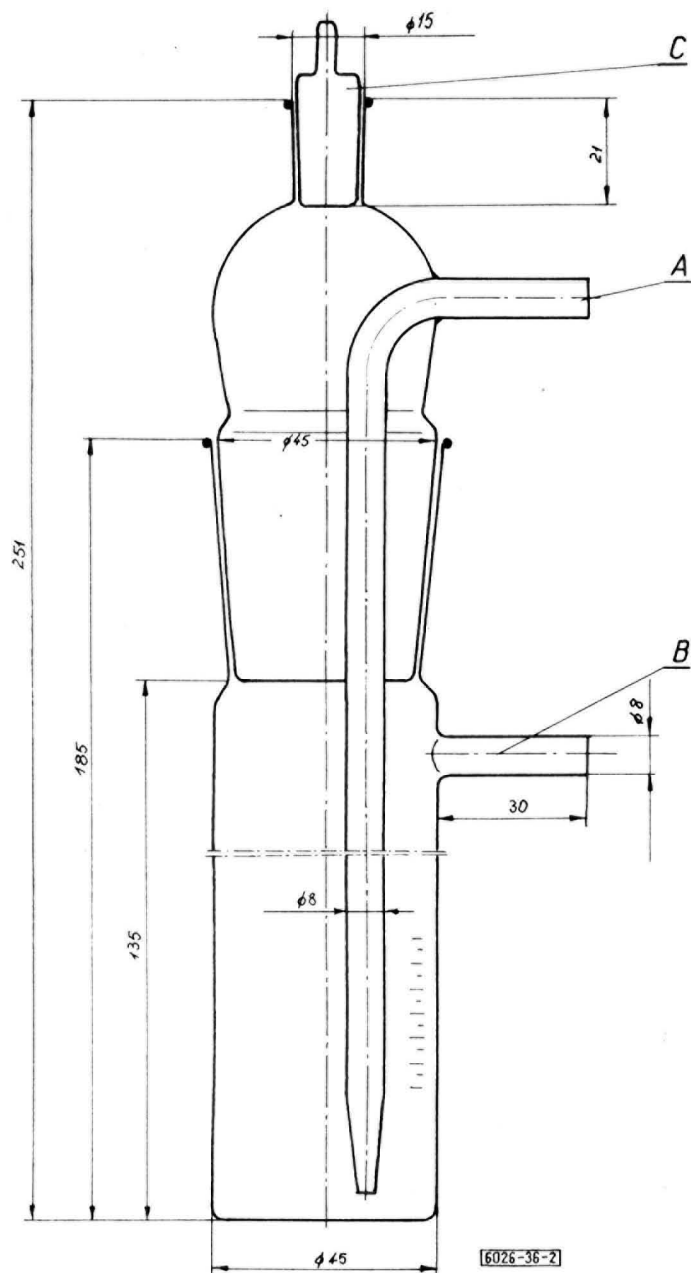
w którym:

a - odważka wody, g,

v - objętość odczynnika van der Meulena zużytego do miareczkowania, ml.

5.2.5.4. Wykonanie oznaczania. Szklane naczynie (rys. 2) wysuszyć w suszarce, ochłodzić w eksykatorze nad chlorkiem wapniowym lub silikażelem i zważyć na wadze technicznej z dokładnością do 0,5 g.

W celu napełnienia naczynia chlorkiem metylu należy postępować wg następującej kolejności: rurkę (B) zatkać zatyczką, korek (C) wyjąć z naczynia i rurkę (A) połączyć



Rys. 2

z butlą probierczą zawierającą chlorek metylu. Do połączenia należy użyć szklanej lub metalowej rurki osadzonej na końcach możliwie najkrótszych kawałkach białego węża z uplastycznionego polichloroku winylu. Po odkręceniu zaworu butli probierczej nalać do naczynia około 50 g chlorku metylu. Następnie zamknąć naczynie korkiem (C), zatyczkę przełożyć z rurki (B) na rurkę (A) i zważyć szybko z dokładnością do 0,5 g.

Po zważeniu rurkę (C) połączyć z U-rurką napełnioną chlorkiem wapniowym lub silikażelem. Następnie w miejsce korka (C) wstawić nóżkę biurety z odczynnikami van der Meulena osadzoną w korku dopasowanym szczelnie do otworu korka (C). Miareczkować do momentu, aż brunatne zabarwienie będzie się utrzymywać przez około 30 sek. Stosowanie mieszadła elektrycznego jest zbyteczne ze względu na samoczynne mieszanie wywołane intensywnym wrzeniem chlorku metylu.

Zawartość wody (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V \cdot M \cdot 100}{m} \quad (4)$$

w którym:

V - objętość odczynnika van der Meulena zużytego do miareczkowania, ml,
M - miano odczynnika wg wzoru (3), g H_2O/ml ,
m - odważka chlorku metylu, g.

5.2.5.5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,001% dla gatunku S, I, II oraz o 0,01% dla gatunku III.

5.2.6. Oznaczanie pozostałości po odparowaniu

5.2.6.1. Wykonanie oznaczania. W cienkościennej kolbie stożkowej pojemności 150 ml, uprzednio wysuszonej do stałej masy w temperaturze $105^\circ C$, ochłodzonej i zważonej z dokładnością do 0,5 g, odważyć około 100 g badanego chlorku metylu z dokładnością do 0,5 g. Kolbę stożkową pozostawić pod wyciągiem do całkowitego odparowania, a następnie suszyć ją w suszarce w temperaturze $105^\circ C$ do stałej masy.

Zawartość pozostałości po odparowaniu (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2} \quad (5)$$

w którym:

m_1 - masa pozostałości po odparowaniu, g,

m_2 - odważka badanego chlorku metylu, g.

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

5.2.7. Oznaczanie zawartości gazów nieskrapających się

5.2.7.1. Aparatura. Aparat Orsata.

5.2.7.2. Odczynniki. Benzen cz.

5.2.7.3. Wykonanie oznaczania. Do biurety gazowej aparatu Orsata, napełnionej solanką i połączonej z naczyniem poziomym, pobrać wprost z butli lub z butli probierczej gazowy chlorek metylu, przepłukując nim aparat. Następnie pobrać dokładnie 100 ml gazowego chlorku metylu i absorbować go w płuczce z benzenem, przetłaczając gaz do płuczki i z powrotem do biurety tak długo, aż ilość gazu nie przestanie się zmniejszać (ok. 5 min).

Zawartość gazów nieskrapających się (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{a \cdot 100}{v} \quad (6)$$

w którym:

a - objętość gazów nieskrapających się pozostała w biurecie, ml,

v - objętość gazowego chlorku metylu pobranego do analizy, ml.

5.2.7.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,5%.

5.3. Ocena wyników badań

5.3.1. Ocena wyników oględzin zewnętrznych. Partię chlorku metylu należy uznać za odpowiadającą normie, jeżeli wszystkie opakowania są zgodne z wymaganiami 5.2.1 i 5.2.2. Opakowanie, w którym stwierdzono niezgodność z tymi postanowieniami, należy wyłączyć z partii.

5.3.2. Ocena wyników sprawdzania wymagań technicznych. Partię chlorku metylu należy uznać za odpowiadającą normie, jeżeli wyniki analiz wykazały zgodność z wymaganiami 3.1 i 3.2.

5.5. Zaświadczenie o jakości chlorku metylu. Przed każdą wysyłką chlorku metylu należy przeprowadzić badania podane w niniejszej normie i po uzyskaniu wyników odpowiadających normie dołączyć świadectwo kontroli technicznej zawierające co najmniej następujące dane:

- a) kolejny numer ewidencyjny świadectwa KT,
- b) oznaczenie zgodne z 2.2,
- c) liczbę opakowań w partii,
- d) wyniki analiz wg 3.2,
- e) datę wysyłki,
- f) właściwe znaki kontrolne osób dopuszczających partię do obrotu towarowego.