wycof 1 07 91
5/91 p 13
6070
ob 90/6022-02

UKD 678 745 32 677 494 745 32

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA Produkty organiczne **Akrylonitryl**	**BN-70** **6022-02** Grupa katalogowa X 21[1])

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest akrylonitryl otrzymywany z acetylenu i cyjanowodoru.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Akrylonitryl stosowany jest głównie do produkcji włókien akrylonitrylowych otrzymywanych przez polimeryzację

1.3. Normy i dokumenty związane

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

PN-67/C-79252 Produkty w opakowaniach transportowych Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

PN-56/N-02120 Zasady zaokrąglania liczb

BN-69/5046-01 Opakowania transportowe metalowe. Bębny ciężkie z obręczami wytłaczanymi

BN-69/5046-03 Opakowania transportowe metalowe. Bębny ciężkie z obręczami nasadzanymi

BN-67/6020-01 Potencjometryczne oznaczania zawartości wody w związkach organicznych odczynnikiem van der Meulena

Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 7 grudnia 1965 r. w sprawie bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych (Dz U. nr 54 z 1965 r.).

2. OZNACZENIE

AKRYLONITRYL BN-70/6022-02

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Akrylonitryl powinien być przezroczystą, bezbarwną, wolną od zawiesin cieczą.

[1]) Symbol wg SWW: 1241-872

3.2. Wymagania chemiczne i fizyczne

	Wymagania
a) Barwa wg skali platynowo-kobaltowej, stopień skali, nie więcej niż	10
b) Akrylonitrylu, %, nie mniej niż	99,0
c) Cyjanowodoru, %, nie więcej niż	0,0015
d) Dwuwinyloacetylenu, %, nie więcej niż [2])	0,0010
e) Metylowinyloketonu, %, nie więcej niż	0,10
f) Aldehydów w przeliczeniu na CH_3CHO, %, nie więcej niż	0,0050
g) Nadtlenków w przeliczeniu na H_2O_2, %, nie więcej niż	0,0003
h) Wody, % [1])	0,2 ÷ 0,3
i) Inhibitora - parametoksyfenolu, % [1])	0,003 ÷ 0,005
j) Żelaza rozpuszczonego w przeliczeniu na Fe^{3+}, %, nie więcej niż [1])	0,0001
k) Cyjanobutadienu, %, nie więcej niż [1])	0,0015
l) Współczynnik refrakcji, n_D^{25} [1])	1,3877 ÷ 1,3895

[1]) Parametry gwarantowane przez producenta. Badanie wykonuje się w przypadku reklamacji.

[2]) Przy zawartości parametoksylenu nie więcej niż 0,005%.

Zjednoczenie Przemysłu Azotowego
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Azotowego dnia 8 sierpnia 1970 r
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 kwietnia 1971 r
(Mon Pol nr 37/1970 poz 282)

WYDAWNICTWA NORMALIZACYJNE Druk Wyd Nom W wa A k wyd 1,00 Nakł 2500+61 Zam 2412/70 Cena zł 4 80

5

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Akrylonitryl należy pakować do cystern stalowych bez spustów dolnych z rozładunkiem i załadunkiem górnym, pod poduszką azotową lub do bębnów stalowych ocynkowanych o pojemności 200 l wg BN-69/5046-01 lub BN-69/5046-03 również pod poduszką azotową

Na opakowaniu należy umieścić trwały napis zawierający co najmniej

a) nazwę lub znak zakładu produkcyjnego,

b) oznaczenie wg rozdz 2,

c) znaki bezpieczeństwa zgodne z PN-67/0-79252 p 2 3 3, 2 3 5 i 2 3 6

W przypadku eksportu akrylonitrylu znakowanie należy każdorazowo uzgodnić z eksporterem.

4.2 Przechowywanie Akrylonitryl należy przechowywać pod poduszką azotową w zbiornikach stalowych, pomalowanych na jasny kolor lub zraszanych w dni upalne wodą

4.3. Transport Opakowanie stosowane do przewozu akrylonitrylu należy napełniać od 90 do 93% objętości Przesyłka w opakowaniach jednostkowych powinna być przewożona krytymi środkami transportu

Przy transporcie akrylonitrylu należy stosować rozporządzenie w sprawie bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych.

Przesyłka w opakowaniach jednostkowych powinna być zabezpieczona przed przesuwaniem i przewróceniem się za pomocą klinów itp

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

a) oznaczanie barwy,

b) oznaczanie zawartości akrylonitrylu,

c) oznaczanie zawartości cyjanowodoru,

d) oznaczanie zawartości dwuwinyloacetylenu,

e) oznaczanie zawartości metylowinyloketonu,

f) oznaczanie zawartości aldehydów,

g) oznaczanie zawartości nadtlenków,

h) oznaczanie zawartości wody,

i) oznaczanie zawartości parametyloksyfenolu,

j) oznaczanie zawartości żelaza,

k) oznaczanie zawartości cyjanobutadienu,

l) oznaczanie współczynnika refrakcji.

Oznaczanie zawartości nadtlenków wykonuje się raz na kwartał

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi zawartość cysterny lub 60 opakowań jednostkowych, napełnionych z jednego zbiornika magazynowego

5.3 Pobieranie próbek Próbki należy pobierać z każdej cysterny lub zbiornika magazynowego, z którego napełnia się opakowania jednostkowe, przy pomocy pipety zanurzeniowej ze stali kwasoodpornej, o wysokości 170 cm i pojemności 500 cm^3.

Średnią próbkę laboratoryjną w ilości 2000 cm^3 przygotowywać wg PN-67/C-04500

Próbki do analizy rozjemczej przechowywać w ciemnych butelkach szklanych w ciągu 3 tygodni od daty wysłania partii, a dla partii eksportowych w ciągu 6 miesięcy

Ze względu na toksyczność akrylonitrylu należy zachować wszelkie środki ostrożności zarówno przy pobieraniu próbek, jak i wykonywaniu analiz. Tak np. analizy akrylonitrylu należy wykonywać pod dobrze działającym wyciągiem, próbki pobierać pipetą przy użyciu próżni.

5.4. Opis badań

5.4.1 Oznaczanie barwy wg skali platynowo-kobaltowej

5.4.1.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na porównaniu barwy akrylonitrylu z barwą roztworu wzorcowego określoną w stopniach skali Pt-Co 1° skali odpowiada barwie, jaką nadaje 1 mg Pt rozpuszczonej w postaci soli w 1000 cm^3 wody

5.4.1 2 Aparatura Cylindry Nesslera z bezbarwnego szkła, pojemności 100 cm^3

5.4.1.3. Odczynniki i roztwory

a) Chlorek kobaltawy ($CoCl_2$ $6H_2O$) cz.d.a.

b) Chloroplatynian potasowy cz d a.

c) Kwas solny (1,19)

d) Roztwor podstawowy, odpowiadający barwie 500° skali Pt-Co, otrzymany w następujący sposób w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 rozpuścić 1,245 g chloroplatynianu potasowego (500 mg Pt) oraz 1,010 g chlorku kobaltawego, dodać 100 cm^3 kwasu solnego i dopełnić wodą do kreski Roztwór jest trwały w ciągu 1 roku

5.4.1 4. Sporządzenie skali roztworów wzorcowych. Do cylindrów Nesslera odmierzyć roztwór podstawowy w ilości zgodnej z tablicą i uzupełnić wodą destylowaną do 100 cm^3

Objętość roztworu podstawowego, cm^3	1,0	2,0	3,0	4,0
Barwa roztworu wzorcowego, stopień skali	5	10	15	20

Skala roztworów wzorcowych powinna być przechowywana w ciemnym miejscu i jest trwała w ciągu 3 miesięcy.

5.4.1.5. Wykonanie oznaczania. Cylinder Nesslera napełnić badanym akrylonitrylem do objętości 100 cm^3 i porównać jego barwę ze skalą roztworów wzorcowych.

5.4.2. Oznaczanie zawartości akrylonitrylu

5.4.2.1 Zasada oznaczania Oznaczanie polega na odmiareczkowaniu kwasem solnym ługu sodowego wydzielonego podczas reakcji akrylonitrylu z siarczynem sodowym używając tymoloftaleiny jako wskaźnika

5.4.2.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz., roztwór 0,5n

b) Siarczyn sodowy cz.d.a , roztwór 0,5m.

c) Tymoloftaleina, 0,1-procentowy roztwór alkoholowy.

5.4.2.3. Wykonanie oznaczania Do kolby stożkowej pojemności 100 cm^3 odmierzyć biuretą pojemności 50 cm^3 30 cm^3 roztworu siarczynu sodowego, po

czym kolbę natkać korkiem i zważyć całość z dokładnością do 0,0002 g. Następnie wkroplić 0,4 ÷ 0,5 g akrylonitrylu oziębionego uprzednio do temperatury około 5°C. Kolbę zamknąć korkiem, roztwór lekko zamieszać i pozostawić na 1 godz. W tym czasie zawartość kolby kilkakrotnie lekko zamieszać, otwierając przy tym korek w celu odpowietrzenia niezaabsorbowanych par akrylonitrylu. Po upływie 1 godz kolbę z roztworem ponownie odpowietrzyć i zważyć z dokładnością do 0,0002 g. Następnie roztwór zmiareczkować roztworem kwasu solnego wobec roztworu tymoloftaleiny, do momentu pierwszego odbarwienia się roztworu Wykonać równolegle ślepą próbę z roztworem siarczynu sodowego

Zawartość akrylonitrylu (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V - V_1)\ 0{,}02653\ 100}{m} = \frac{(V - V_1)\ 2{,}653}{m} \qquad (1)$$

w którym

V - objętość 0,5n roztworu kwasu solnego zużytego do zmiareczkowania badanej próbki, cm^3,

V_1 - objętość 0,5n roztworu kwasu solnego zużytego do zmiareczkowania w ślepej próbie, cm^3,

m - odważka badanego akrylonitrylu, g,

0,02653 - ilość akrylonitrylu odpowiadająca 1 cm^3 kwasu solnego, g

5.4.2.4. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,4%

5.4.3. Oznaczanie zawartości cyjanowodoru

5.4.3.1. Zasada oznaczania Oznaczanie polega na miareczkowaniu wolnego jonu CN^- roztworem azotanu rtęciowego przy użyciu dwufenylokarbazonu jako wskaźnika

5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy cz d.a.

b) Azotan rtęciowy $\left[Hg(NO_3)_2\ \frac{1}{2}\ H_2O\right]$ cz d.a., roztwór 0,02n, przygotowany w następujący sposób: w naczyńku wagowym odważyć 1,6 g azotanu rtęciowego, dodać 10 cm^3 roztworu kwasu azotowego. Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3 i uzupełnić wodą do kreski Miano tak przygotowanego roztworu nastawić na chlorek sodowy, miareczkując w tym celu 10 cm^3 roztworu chlorku sodowego rozcieńczonego wodą do 100 cm^3, wobec 1 cm^3 wskaźnika do zmiany barwy z różowej na fioletową. Roztwór należy przechowywać w ciemnej butelce.

c) Chlorek sodowy cz d.a., roztwór 0,02n.

d) Dwufenylokarbazon cz.d.a., 0,1-procentowy roztwor alkoholowy

e) Kwas azotowy cz.d a., roztwór 5n

5 4 3.3. Wykonanie oznaczania Do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 odmierzyć cylindrem pomiarowym 100 cm^3 badanego akrylonitrylu, dodać 25 cm^3 alkoholu etylowego oraz 5 cm^3 wody i po wymieszaniu roztworu dodać 1 cm^3 roztworu dwufenylokarbazonu. Miareczkować z mikrobiurety roztworem azotanu rtęciowego do zmiany barwy roztworu z różowej na fioletową. Równocześnie wykonać ślepą próbę dla roztworu 25 cm^3 alkoholu etylowego i 5 cm^3 wody.

Zawartość cyjanowodoru (X_2) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{(V - V_1)\ 0{,}0005406\ 100}{100\ 0{,}806} = (V - V_1)\ 0{,}00067 \qquad (2)$$

w którym:

V - objętość 0,02n roztworu azotanu rtęciowego zużytego do zmiareczkowania badanej próbki, cm^3,

V_1 - objętość 0,02n roztworu azotanu rtęciowego zużytego do zmiareczkowania w ślepej próbie, cm^3,

0,806 - gęstość akrylonitrylu, g/cm^3,

0,0005406 - ilość cyjanowodoru odpowiadająca 1 cm^3 0,02n roztworu azotanu rtęciowego, g

5.4.3.4. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,0003%

5.4.4. Oznaczanie zawartości dwuwinyloacetylenu

5.4.4.1. Zasada oznaczania Oznaczanie polega na wyznaczeniu gęstości optycznej badanego akrylonitrylu przy długości fali 266 nm.

5.4.4.2. Aparatura

a) Spektrofotometr o możliwości pomiaru gęstości optycznej roztworu przy długości fali 266 nm.

b) Kuwety kwarcowe o grubości warstwy absorpcyjnej L = 1 cm.

5.4.4.3. Odczynniki. Metanol o przepuszczalności nie mniejszej niż 95% oraz nie większej niż 105% T, mierzonej w zakresie od 241 do 325 nm w kuwecie kwarcowej o grubości warstwy absorpcyjnej L = 1 cm względem analogicznej pustej kuwety.

5 4.4.4. Wykonanie oznaczania. Do kolby pomiarowej pojemnosci 100 cm^3 odmierzyć pipetą 25 cm^3 badanego akrylonitrylu, uzupełnić metanolem do kreski i wymieszać. Po 30 min zmierzyć gęstość optyczną tak otrzymanego roztworu przy długości fali 266 nm, stosując metanol jako odnośnik.

Zawartość dwuwinyloacetylenu (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{D\ 4\ 0{,}000654}{L} = \frac{D}{L}\ 0{,}002616 \qquad (3)$$

w którym

D - uzyskana wartość gęstości optycznej,

L - grubość warstwy absorpcyjnej, cm,

0,000654 - współczynnik absorpcji dwuwinyloacetylenu przy długości fali 266 nm,

4 - współczynnik 4-krotnego rozcieńczenia akrylonitrylu

5.4.4.5 Wynik Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wynikow co najmniej dwóch oznaczan, między którymi różnica nie przekracza 0,0001%.

5.4.5. Oznaczanie zawartości metylowinyloketonu

5.4.5.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na wyznaczaniu gęstości optycznej badanego akrylonitrylu przy długości fali 325 nm.

5.4.5.2. Aparatura

a) Spektrofotometr o możliwości pomiaru gęstości optycznej roztworu przy długości fali 325 nm.

b) Kuwety kwarcowe o grubości warstwy absorpcyjnej $L = 4$ cm.

5.4 5.3 Wykonanie oznaczania. Bezpośrednio po wykonaniu oznaczania dwuwinyloacetylenu, dla tego samego metanolowego roztworu badanego akrylonitrylu sporządzonego wg 5.4 4 4 wykonać pomiar gęstości optycznej przy długości fali 325 nm, stosując jako odnośnik metanol wg 5.4.4.3.

Zawartość metylowinyloketonu (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{D \quad 4 \quad 0{,}329}{L} = \frac{D}{L} \quad 1{,}316 \qquad (4)$$

w którym:

D - uzyskana wartość gęstości optycznej,

L - grubość warstwy absorpcyjnej, cm,

0,329 - współczynnik absorpcji metylowinyloketonu przy długości fali 325 nm,

4 - współczynnik 4-krotnego rozcieńczenia akrylonitrylu.

5.4.5.4. Wynik Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,01%.

5.4.6. Oznaczanie zawartości aldehydu w przeliczeniu na CH_3CHO

5.4.6 1 Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na przeprowadzeniu aldehydów w barwny związek z odczynnikiem Schiffa. Z natężenia barwy otrzymanego roztworu wyznacza się stężenie aldehydu wizualnie lub spektrofotometrycznie przy długości fali 555 nm.

5.4.6.2. Aparatura

a) Cylindry pomiarowe z bezbarwnego szkła pojemności 50 cm^3, z doszlifowanymi korkami.

b) Spektrofotometr dla widzialnego zakresu światła.

c) Kuwety szklane o grubości warstwy absorpcyjnej $L = 1$ lub $L = 2$ cm.

5.4.6.3. Odczynniki i roztwory

a) Akrylonitryl nie zawierający aldehydów (w razie potrzeby należy go kilkakrotnie przedestylować)

b) Aldehyd octowy cz., podstawowy roztwór o stężeniu 0,0004 g/cm^3 otrzymany w następujący sposób: do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3, zawierającej około 100 cm^3 świeżo destylowanej wody - odmierzyć pipetą 2,5 cm^3 (2 g) aldehydu octowego, trzymając przy tym koniec pipety tuż nad powierzchnią wody. Zawartość kolby dopełnić do kreski wodą destylowaną. Otrzymany roztwór ma stężenie 0,004 g/cm^3. Następnie do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 odmierzyć pipetą 10 cm^3 tego roztworu i uzupełnić do kreski świeżą destylowaną wodą. 1 cm^3 tak otrzymanego roztworu zawiera 0,0004 g aldehydu octowego.

c) Fuksyna zasadowa, roztwór 0,1-procentowy (przesączony przed użyciem).

d) Kwas solny cz.d.a., roztwór 1n.

e) Odczynnik Schiffa, sporządzony przez zmieszanie równych ilości roztworu fuksyny i pirosiarczynu sodowego. Odczynnik Schiffa należy stosować po odbarwieniu się Jeżeli roztwór niecałkowicie się odbarwi, dodać 1 g sproszkowanego węgla drzewnego i po około 2 godz przesączyć przez bibułę. Roztwór przechowywać w chłodnym miejscu w szczelnie zamkniętej ciemnej butelce.

f) Pirosiarczyn sodowy cz d a , roztwór sporządzony przez rozpuszczenie 6,5 g pirosiarczynu sodowego w 60 cm^3 roztworu kwasu solnego i dopełnienie do 100 cm^3 wodą destylowaną.

5.4.6.4. Wykonanie oznaczania. Ze względu na zmieniające się w czasie czułość odczynnika Schiffa i wynikającą stąd konieczność wyznaczania krzywej wzorcowej każdorazowo przed pomiarem, dopuszcza się dwa sposoby oznaczania aldehydów w akrylonitrylu.

A - Szybki sposób wizualny

B - Sposób spektrofotometryczny, stosowany przy zawartościach aldehydów bliskich dopuszczalnej granicy i w analizach rozjemczych

Sposób A. W zależności od spodziewanej ilości aldehydów w badanym akrylonitrylu przygotować jeden z poniższych roztworów wzorcowych odpowiadających zawartości 0,0010, 0,0020, 0,0030, 0,0040, 0,0050 lub 0,0060% aldehydu octowego, względem którego będzie się oceniać, czy zawartość aldehydów w badanym akrylonitrylu (w przeliczeniu na aldehyd octowy) jest niższa od zawartości aldehydu octowego odpowiadającej temu wzorcowi Dla przygotowania wzorca o zawartości aldehydów kolejno jak podano wyżej, należy do cylindra pomiarowego odmierzyć 25 cm^3 akrylonitrylu wg 5 4 6 3 a) oraz 0,5, 1,0, 1,5, 2,0; 2,5 lub 3,0 cm^3 podstawowego roztworu aldehydu octowego Roztwór dokładnie wymieszać. Równocześnie do takiego samego cylindra pomiarowego odmierzyć 25 cm^3 akrylonitrylu badanego Do obu cylindrów pomiarowych dodać po 2 cm^3 odczynnika Schiffa, uzupełnić wodą do 30 cm^3 i ich zawartość wytrząsać przez 5 min

Po dalszych 15 min porównać w obu cylindrach zabarwienie warstwy wodnej i na tej podstawie ocenić, czy zawartość aldehydów w badanym akrylonitrylu jest niższa od zawartości aldehydów odpowiadającej przygotowanemu wzorcowi W przeciwnym wypadku należy wzorzec odpowiednio zmienić Należy wykonać co najmniej dwa równoległe oznaczania dla danego wzorca

Zawartość aldehydów w przeliczeniu na aldehyd octowy (X_5) odpowiadającą poszczególnym wzorcom obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_5 = \frac{V \quad 0{,}0004 \quad 100}{25 \quad 0{,}806} = V \quad 0{,}0020 \qquad (5)$$

w którym:

V - objętość podstawowego roztworu aldehydu octowego użytego do sporządzenia odpowiedniego roztworu wzorcowego, cm^3,

0,0004 - ilość aldehydu octowego zawarta w 1 cm^3 roztworu podstawowego, g,

25 - objętość akrylonitrylu użytego do sporządzenia roztworu wzorcowego, cm^3,

0,806 - gęstość akrylonitrylu, g/cm^3.

Sposób B Dla wykreślenia krzywej wzorcowej należy sporządzić jak w sposobie A wzorce dla 0,0020, 0,0040 i 0,0060% aldehydu octowego w akrylonitrylu Po 15 min od momentu wytrząśnięcia roztworów oddzielić w rozdzielaczu zabarwione warstwy wodne i zmierzyć ich gęstość optyczną przy długości fali 555 nm Jako odnośnik stosować warstwę wodną analogicznej próby bez podstawowego roztworu aldehydu octowego Wykreślić krzywą wzorcową odkładając na jednej z osi współrzędnych otrzymane wartości gęstości optycznej roztworów wzorcowych, na drugiej osi odpowiadające tym roztworom procentowe zawartości aldehydu octowego w akrylonitrylu Podobnie przygotować próbę z akrylonitrylem badanym, stosując jako odnośnik analogiczny roztwór jak przy krzywej wzorcowej Z wykresu odczytać w procentach zawartość aldehydów (w przeliczeniu na aldehyd octowy) w badanym akrylonitrylu.

5,4 6 5. Wynik Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,0005%

5 4.7. Oznaczanie zawartości nadtlenków w przeliczeniu na H_2O_2

5.4.7.1. Zasada oznaczania Oznaczanie polega na wydzieleniu przez nadtlenki jodu z jodku potasowego i porownaniu barwy próbki badanej z roztworami wzorcowymi sporządzonymi za pomocą 0,003n roztworu jodu

5 4 7.2. Aparatura. Cylindry pomiarowe z bezbarwnego szkła, pojemności 50 cm^3, z doszlifowanymi korkami.

5.4.7 3 Odczynniki i roztwory

a) Aceton cz d a

b) Jod cz d a. roztwór 0,003n

c) Jodek potasowy cz.d a , roztwór nasycony w acetonie przechowywany w ciemnej butelce.

5 4 7 4 Wykonanie oznaczania. Odmierzyć do cylindra pomiarowego 25 cm^3 badanego akrylonitrylu i 25 cm^3 roztworu jodku potasowego Wymieszać i pozostawić w ciemnym miejscu na 30 min, po czym barwę próbki porównać ze skalą wzorców odpowiadającej zawartości 0,0002, 0,0004, 0,0006% nadtlenków w badanym akrylonitrylu Skalę wzorców sporządzić bezpośrednio przed pomiarem w następujący sposób: do trzech cylindrów odmierzyć po 25 cm^3 badanego akrylonitrylu oraz kolejno 0,8, 1,6 i 2,4 cm^3 roztworu jodu, dopełnić cylindry acetonem do objętości 50 cm^3 i całość wymieszać

Zawartość nadtlenków w przeliczeniu na H_2O_2 (X_6) odpowiadającej poszczególnym wzorcom obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_6 = \frac{V \quad 0{,}000051 \quad 100}{25 \quad 0{,}806} = V \cdot 0{,}00025 \qquad (6)$$

w którym:

V - objętość 0,003n roztworu jodu użytego do sporządzenia wzorca, , którego barwa jest równa barwie próbki badanej, cm^3,

25 - objętość akrylonitrylu użytego do sporządzenia roztworów wzorcowych, cm^3,

0,806 - gęstość akrylonitrylu, g/cm^3,

0,000051 - ilość H_2O_2 odpowiadająca 1 cm^3 0,003n roztworu jodu, g.

5.4.7.5. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,0002%

5.4.8 Oznaczania zawartości wody

5 4.8 1. Zasada oznaczania. Wodę zawartą w akrylonitrylu oznacza się przez miareczkowanie odczynnikiem van der Meulena.

5 4 8 2 Aparatura

a) Biureta automatyczna na odczynniki van der Meulena, zabezpieczona przed wpływem wilgoci za pomocą U-rurek z chlorkiem wapniowym lub silikażelem

b) Kolba stożkowa pojemności 100 cm^3, z boczną rurką odpowietrzającą, zabezpieczoną przed wpływem wilgoci U-rurką z chlorkiem wapniowym lub silikażelem

c) Pipeta wagowa.

d) Magnetyczne mieszadło mechaniczne.

5 4 8 3 Odczynniki i roztwory

a) Odczynnik van der Meulena.

b) Metanol o maksymalnej zawartości wody 0,1%. Metanol o wyższej zawartości wody należy odwodnić wg BN-67/6020-01.

5 4.8.4. Oznaczanie miana odczynnika van der Meulena Do suchej kolby stożkowej odmierzyć 10 cm^3 metanolu Kolbę zamknąć korkiem gumowym z otworem w środku, wprowadzając przez niego nóżkę biurety i miareczkować metanol odczynnikiem van der Meulena do chwili, aż brunatne zabarwienie pochodzące od nadmiaru odczynnika utrzymywać się będzie przynajmniej w ciągu 30 sek Do tak zmiareczkowanego metanolu wprowadzić pipetą wagową 1 kroplę wody, ważąc pipetą z dokładnością do 0,0002 g przed i po wprowadzeniu kropli wody Roztwór zmiareczkować ponownie, do uzyskania takiej samej barwy jak poprzednio. Do mieszania zawartości kolby podczas miareczkowania używać mieszadła magnetycznego.

Miano odczynnika (M) w gramach H_2O na 1 cm^3 obliczyć wg wzoru

$$M = \frac{m}{V} \qquad (7)$$

w którym

m - masa dodanej wody, g,

V - objętość odczynnika zużytego do miareczkowania dodanej wody, cm^3.

5.4.8.5. Wykonanie oznaczania. 10 cm^3 metanolu zmiareczkować odczynnikiem van der Meulena jak przy oznaczaniu miana. Następnie kolbę zatkać szczelnie korkiem i zatyczką i zważyć z dokładnością do 0,0002 g, po czym odmierzyć do niej 10 cm^3 badanego akrylonitrylu, ponownie szczelnie zamknąć i zważyć z taką samą dokładnością. Roztwór zmiareczkować odczynnikiem van der Meulena do zmiany barwy jak poprzednio.

Zawartość wody (X_7) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_7 = \frac{M \quad V \quad 100}{m} \qquad (8)$$

w którym

M - miano odczynnika van der Meulena, g H_2O/cm^3 obliczone wg wzoru (7)

V - objętość odczynnika zużytego do zmiareczkowania badanego akrylonitrylu, cm^3,

m - odważka badanego akrylonitrylu, g

5.4 8.6. Wynik Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczan, między którymi różnica nie przekracza 0,02%

5.4.9. Oznaczanie zawartości parametoksyfenolu

5 4.9 1 Zasada oznaczania Oznaczanie polega na przeprowadzeniu parametoksyfenolu w żółty kompleks ze stężonym kwasem azotowym i pomiarze gęstości optycznej otrzymanego barwnego roztworu przy długości fali 400 nm.

5 4.9 2. Aparatura

a) Spektrofotometr dla widzialnego zakresu światła

b) Kuwety szklane o grubości warstwy absorpcyjnej L = 4 lub L = 5 cm

5.4.9.3. Odczynniki i roztwory

a) Akrylonitryl bez parametoksyfenolu

b) Kwas azotowy stężony cz d a

c) Metanol cz d a.

d) Parametoksyfenol cz d.a., roztwór podstawowy rozpuścić 0,193 g parametoksyfenolu w 1000 cm^3 wody destylowanej 1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,000193 g parametoksyfenolu

5.4.9.4. Sporządzanie krzywej wzorcowej Do trzech kolb pomiarowych pojemności 50 cm^3 odmierzyć pipetą po 6 cm^3 akrylonitrylu bez parametoksyfenolu oraz kolejno 0,5, 1,0, 1,5 cm^3 podstawowego roztworu parametoksyfenolu. Zawartość kolb dobrze wymieszać i do każdej z nich odmierzyć pipetą po 7 cm^3 kwasu azotowego. Następnie roztwory energicznie wytrząsnąć w ciągu 2-3 min, po czym zawartość kolb uzupełnić do kreski metanolem i ponownie wymieszać Przygotowane roztwory zawierają kolejno 0,0020, 0,0040, 0,0060% parametoksyfenolu w akrylonitrylu Po 30 min zmierzyć gęstość optyczną roztworów przy długości fali 400 nm stosując jako odnośnik roztwór złożony z 7 cm^3 kwasu azotowego i 43 cm^3 metanolu

Z uzyskanych danych wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na jednej z osi współrzędnych otrzymane wartości gęstości optycznej roztworów wzorcowych, na drugiej osi odpowiadające tym roztworom zawartości parametoksyfenolu w akrylonitrylu (A) obliczone w procentach wg wzoru

$$A = \frac{V \quad 0{,}000193 \quad 100}{6 \quad 0{,}806} = V \quad 0{,}0040 \qquad (9)$$

w którym

V - objętość podstawowego roztworu parametoksyfenolu zużytego do sporządzania odpowiedniego roztworu wzorcowego, cm^3,

0,000193 - ilość parametoksyfenolu zawarta w 1 cm^3 podstawowego roztworu, g,

6 - objętość akrylonitrylu użytego do sporządzenia roztworów wzorcowych, cm^3,

0,806 - gęstość akrylonitrylu, g/cm^3.

5.4 9.5 Wykonanie oznaczania Do kolby pomiarowej pojemności 50 cm^3 odmierzyć pipetą 6 cm^3 badanego akrylonitrylu i 7 cm^3 kwasu azotowego Zawartość kolby dobrze wymieszać w ciągu 2-3 min, po czym uzupełnić do kreski metanolem. Roztwór ponownie wymieszać i po 30 min zmierzyć jego gęstość optyczną przy długości fali 400 nm stosując jako odnośnik roztwór złożony z 7 cm^3 kwasu azotowego i 43 cm^3 metanolu

Z krzywej wzorcowej odczytać procentową zawartość parametoksyfenolu w badanym akrylonitrylu.

5.4.9.6 Wynik Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,0002%.

5.4 10. Oznaczanie zawartości rozpuszczonego żelaza

5.4 10 1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na przeprowadzeniu dwuwartościowego żelaza w barwny związek z o-fenantroliną i pomiarze gęstości optycznej otrzymanego barwnego roztworu przy długości fali 510 nm.

5.4 10 2 Aparatura

a) Spektrofotometr dla widzialnego zakresu światła.

b) Kuwety szklane o grubości warstwy absorpcyjnej L = 4 lub L = 5 cm.

5 4.10 3 Odczynniki i roztwory

a) Akrylonitryl nie zawierający żelaza (destylowany w szkle).

b) Alkohol etylowy cz d.a

c) Chlorowodorek hydroksyloaminy cz.d a , roztwór 10-procentowy

d) o-Fenantrolina cz d a , roztwór 0,1-procentowy

e) Siarczan żelazowo-amonowy [NH_4 $Fe(SO_4)_2$ $12H_2O$], roztwór podstawowy rozpuścić 4,316 g siarczanu żelazowo-amonowego w 500 cm^3 wody z dodatkiem 2 cm^3 stężonego kwasu siarkowego Przygotowany roztwór rozcieńczyć 50-krotnie 0,01n roztworem kwasu siarkowego. 1 cm^3 podstawowego roztworu zawiera 0,00002 g żelaza

5.4 10 4 Sporządzanie krzywej wzorcowej Dla sporządzania krzywej wzorcowej należy przygotować trzy roztwory wzorcowe odpowiadające zawartości

0,00005; 0,00010; 0,00015% żelaza w akrylonitrylu. W tym celu do czterech kolb pomiarowych pojemności 50 cm^3 odmierzyć po 25 cm^3 destylowanego akrylonitrylu oraz kolejno 0,0 (próbka zerowa); 0,5; 1,0; 1,5 cm^3, podstawowego roztworu żelaza. Po wymieszaniu roztworów dodać do nich po 2 cm^3 roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy oraz po 2 cm^3 roztworu o-fenantroliny, po czym uzupełnić alkoholem etylowym do kreski Roztwory dokładnie wymieszać i po 30 min zmierzyć ich gęstość optyczną przy długości fali 510 nm, stosując jako odnośnik probkę zerową.

Z uzyskanych danych wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na jednej z osi współrzędnych otrzymane wartości gęstości optycznej roztworów wzorcowych, na drugiej osi odpowiadające tym roztworom zawartości zelaza w akrylonitrylu w przeliczeniu na Fe^{3+} (B) obliczone w procentach wg wzoru

$$B = \frac{V \quad 0{,}00002 \quad 100}{25 \quad 0{,}806} = V \quad 0{,}0001 \qquad (10)$$

w którym:

V - objętość podstawowego roztworu żelaza użytego do sporządzenia odpowiedniego roztworu wzorcowego, cm^3,

0,00002 - ilość żelaza zawarta w 1 cm^3 podstawowego roztworu, g,

25 - objętość akrylonitrylu użyta do sporządzenia roztworów wzorcowych, cm^3,

0,806 - gęstość akrylonitrylu, g/cm^3.

5 4 10,5. Wykonanie oznaczania Do kolby pomiarowej pojemności 50 cm^3 odmierzyć pipetą 25 cm^3 badanego akrylonitrylu, przesączonego w razie potrzeby przez lejek G3 z dnem ze spiekanego szkła, dodać 2 cm^3 roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy, 2 cm^3 roztworu o-fenantroliny, wymieszać i uzupełnić do kreski alkoholem etylowym. Roztwór ponownie wymieszać i po 30 min zmierzyć jego gęstość optyczną przy długości fali 510 nm wobec przygotowanego równocześnie analogicznego roztworu, zawierającego akrylonitryl destylowany zamiast akrylonitrylu badanego Z krzywej wzorcowej odczytać procentową zawartość żelaza w badanym akrylonitrylu.

5.4 10.6. Wynik Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,00002%.

5.4.11. Oznaczanie zawartości cyjanobutadienu

5.4.11.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na wyznaczeniu gęstości optycznej badanego akrylonitrylu przy długości fali 241 nm.

5.4.11.2. Aparatura

a) Spektrofotometr o możliwości pomiaru gęstości optycznej roztworu przy długości fali 241 nm.

b) Kuwety kwarcowe o grubości warstwy absorpcyjnej L = 1 cm.

5.4.11.3. Wykonanie oznaczania. Do oznaczania wykorzystać metanolowy roztwór badanego akrylonitrylu, sporządzony uprzednio wg 5.4 4 4 Zmierzyć gęstość optyczną tego roztworu przy długości fali 241 nm, stosując jako odnośnik metanol wg 5.4.4.3. Zawartość cyjanobutadienu (X_8) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_8 = \frac{D \quad 0{,}000483 \quad 4}{L} = \frac{D}{L} \cdot 0{,}001932 \qquad (11)$$

w którym:

0,000483 - współczynnik absorpcji cyjanobutadienu przy długości fali 241 nm,

4 - współczynnik 4-krotnego rozcieńczenia akrylonitrylu,

D - uzyskana wartość gęstości optycznej,

L - grubość warstwy absorpcyjnej, cm.

5.4.11.4. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,0004%.

5.4.12. Oznaczanie współczynnika refrakcji

5.4.12.1. Aparatura

a) Ultratermostat.

b) Refraktometr Abbego.

5.4.12.2. Wykonanie oznaczania. Po podłączeniu refraktometru do ultratermostatu wykonać pomiar współczynnika refrakcji badanego akrylonitrylu w temperaturze 25°C.

5.4.12.3. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań, między którymi różnica nie przekracza 0,0004

5.4.13. Interpretacja wyników. Przy interpretacji wyników należy stosować postanowienia PN-56/N-02120.

5.5. Zaświadczenie producenta o wynikach badań. Producent jest obowiązany przedstawić zaświadczenie o wynikach przeprowadzonych badań dla każdej partii wysyłkowej akrylonitrylu.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-70/6022-02

Niniejsza norma zastępuje ZN-69/MPCh/SCh-358.

38 **BN-70/6022-02 Produkty organiczne Akrylonitryl** **zmiana 1**
X 21 6 12 79 r

1 W punkcie 4 1, zamiast 200 l, powinno być 200 dm^3
2 W punkcie 5 4 2 2b), zamiast 0,5 m, powinno być 0,5 M
3 W punkcie 5 4 8 4, zamiast 30 sek, powinno być 30 s
4 W całym tekście normy, zamiast n, powinno być N, zamiast godz, powinno być h

(Biuletyn PKNMiJ nr 4/80 poz 27)