

MATERIAŁY WYBUCHOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-66
	Materiały wybuchowe	6091-21
	Oznaczanie zawartości wody	Zamiast RN-56/MPCh-811-8
		Grupa katalogowa X 79

### 1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości wody w materiałach wybuchowych metodami: wagową i Fischera.

W dalszej treści normy słowa „materiały wybuchowe” zastąpiono skrótem MW.

1.2. Zastosowanie. Metodę wagową stosuje się do oznaczania zawartości wody w MW zawierających więcej niż 0,5% wody, metodę Fischera - do MW zawierających mniej niż 0,5% wody. Wybór metody - według odnośnych norm przedmiotowych.

#### 1.3. Normy związane

- PN-63/C-13011 Szlify stożkowe złącz szklanych  
 PN-64/C-13021 Szklany sprzęt laboratoryjny. Naczynia pomiarowe. Pipety  
 PN-58/C-13024 Szkło laboratoryjne. Naczynka wagowe  
 BN-63/6091-02 Materiały wybuchowe górnicze. Pobieranie próbek

### 2. WYKONANIE OZNACZANIA

2.1. Pobieranie próbek. Próbki MW górniczych pobierać wg BN-63/6091-02, innych MW - według odnośnych norm przedmiotowych.

2.2. Przygotowanie próbek - według odnośnych norm przedmiotowych.

2.3. Oznaczanie zawartości wody metodą wagową

#### 2.3.1. Przyrządy

- a) Naczynko wagowe N 60 wg PN-58/C-13024 - dla MW sypkich.
- b) Szkiełka zegarkowe - dla MW plastycznych.
- c) Łyzeczka z materiału nieiskrzącego.
- d) Pompa próżniowa olejowa.

2.3.2. Wykonanie oznaczania. Próbkę MW przygotowaną wg 2.2, o masie przewidzianej w odnośnej normie przedmiotowej, rozłożyć na dnie naczynka wagowego lub na szkiełku zegarkowym (dla MW plastycznych) suchym i zważonym z dokładnością do 0,0002 g. Naczynko lub szkiełko zegarkowe z MW zważyć z dokładnością do 0,0002 g, ustawić w eksykatorze i suszyć nad chlorkiem wapniowym do stałej masy.

Próbki MW nie zawierających nitroglikolu, glikolu i innych lotnych składników można suszyć przy obniżonym ciśnieniu uzyskanym przy użyciu pompy próżniowej olejowej.

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”  
 Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”  
 dnia 15 grudnia 1966 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1967 r.  
 (Mon. Pol. nr 24/1967 poz. 116 )

Procentową zawartość wody  $X_1$  obliczyć wg wzoru

$$X_1 = \frac{(G_1 - G_2) \cdot 100}{G_1 - G_3} \quad (1)$$

w którym:

$G_1$  - masa naczynka lub szkiełka zegarkowego z MW przed suszeniem, g,

$G_2$  - masa naczynka lub szkiełka zegarkowego z MW po suszeniu, g,

$G_3$  - masa naczynka lub szkiełka zegarkowego pustego, g.

**2.3.3. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch wyników oznaczeń. Dopuszczalne różnice wyników podano w odnośnych normach przedmiotowych.

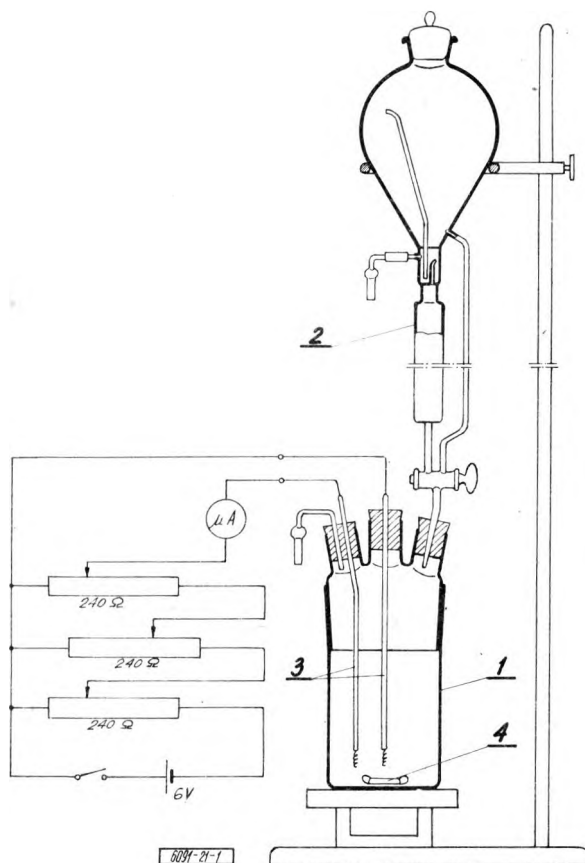
Jeżeli przy oznaczaniu zawartości wody w MW, zawierających lotne substancje (np. nitroglikol, glikol), otrzyma się wynik przekraczający dopuszczalną zawartość, oznaczenie należy wykonać metodą Fischera.

#### 2.4. Oznaczanie zawartości wody metodą Fischera

**2.4.1. Zasada oznaczania** polega na miareczkowaniu odczynnikiem Fischera<sup>1)</sup> próbki MW, wymieszanej z bezwodnym metanolem, z elektrometrycznym wyznaczeniem punktu równoważnikowego.

#### 2.4.2. Przyrządy

a) Zestaw do miareczkowania potencjometrycznego wg rys. 1 lub dostępny w handlu inny przyrząd służący do tego celu, np. firmy Radiometer, typu TTA1/KF.



Rys. 1. Zestaw do miareczkowania potencjometrycznego: 1 - naczynie do miareczkowania, 2 - biureta automatyczna, 3 - elektrody platynowe, 4 - mieszadło magnetyczne

<sup>1)</sup> Patrz Informacje dodatkowe p. 1.

b) Galwanometr produkcji krajowej, typu GE S-2 o zakresie  $0 \div 70$  mV i czułości  $e_1 = 1,2 \cdot 10^{-8}$  A, albo pehametr firmy Radiometer typu PHM lub inny o podobnej charakterystyce.

c) Akumulator o napięciu 6 V.

d) 3 oporniki suwakowe po  $240 \Omega$ , 0,6 A.

e) Wyłącznik błyskawiczny.

f) Dwie elektrody platynowe w postaci drutu wtopionego w pręt szklany.

g) Biureta automatyczna pojemności 10 ml z działką elementarną co 0,05 ml i zbiornikiem o pojemności 1 l.

h) Naczynie do miareczkowania wg rys. 2; dolną część naczynia stanowi naczynko wagowe W 45 wg PN-58/C-13024.

i) Mieszadło magnetyczne.

j) Pipeta wagowa Lungego-Reya o pojemności 5 ml.

k) Pipeta P1 A 10 wg PN-64/C-13021.

### 2.4.3. Przygotowanie szkła laboratoryjnego do oznaczania.

Wszystkie naczynia szklane, pipety, biurety itp. używane przy wykonywaniu oznaczania należy dokładnie wymyć mieszaniną chromową, potem wodą zwykłą i destylowaną. Następnie przepłukać kilkoma porcjami acetonu, wysuszyć strumieniem powietrza i umieścić w suszarce o temperaturze  $110 \div 120^{\circ}\text{C}$  co najmniej na  $1,5 \div 2$  godz. Wyjmować z suszarki bezpośrednio przed użyciem.

### 2.4.4. Odczynniki

a) Metanol cz. bezwodny wg

2.4.5.1.

b) Pirydyna cz.d.a. odwodniona wg 2.4.5.2.

c) Dwutlenek siarki sprężony.

d) Jod cz.d.a. resublimowany.

e) Siarczan sodowy cz.d.a. wyprażony,

f) Magnez cz. wiórki.

g) Kwas siarkowy cz. (1,84).

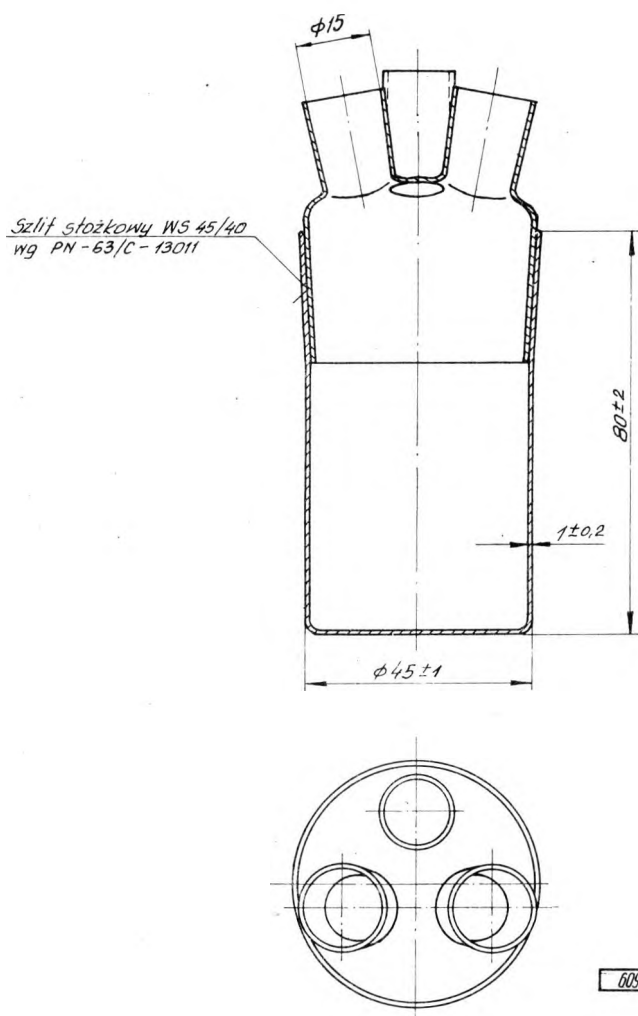
h) Żel krzemionkowy barwiony solami kobaltu.

i) Odczynnik Fischera wg

2.4.5.3.

### 2.4.5. Przygotowanie odczynników

2.4.5.1. Odwadnianie alkoholu metylowego. Do metanolu cz. dodać świeżo wyprażony siarczan sodowy (na 1 l metanolu użyć  $20 \div 25$  g siarczanu sodowego). Mieszaninę skłó-



Rys. 2. Naczynie do miareczkowania

cić i pozostawić w szczelnie zamkniętej kolbie przez okres około 1 tygodnia. Następnie umieścić w kolbie pojemności 2 l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną (zamkniętą rurką z żelazem krzemionkowym), 5 g suchych wiórków magnezowych, 0,5 g dwukrotnie sublimowanego jodu i dodać około 75 ml metanolu zdekantowanego z nad siarczanu sodowego. Kolbę z zawartością ogrzewać na grzejniku elektrycznym do zapoczątkowania reakcji (energiczne wywiązywanie się wodoru). Po ustaniu reakcji dodać ponownie 0,5 g jodu i ogrzewać zawartość kolby do zaniku jodu i magnezu. Następnie dodać 900 ml metanolu zdekantowanego z nad siarczanu sodowego, gotować pod chłodnicą zwrotną przez około 30 min i oddestylować metanol do odbieralnika zabezpieczonego rurką wypełnioną żelazem krzemionkowym. Pierwsze 25 ml destylatu odrzucić.

2.4.5.2. Odwadnianie pirydyny. Do kolby pojemności 1 l wlać 500 ml pirydyny i 50 ml benzenu. Kolbę połączyć z kolumną destylacyjną i prowadzić destylację. W temperaturze 67°C oddestylowuje mieszanina azeotropowa woda-benzen-pirydyna, następnie benzen i w temperaturze 116°C odwodniona pirydyna.

Po odrzuceniu pierwszych 50 ml destylatu odbierać pirydynę do odbieralnika zabezpieczonego rurką wypełnioną żelazem krzemionkowym.

#### 2.4.5.3. Przygotowanie odczynnika Fischera

a) Przygotowanie roztworu A. 265 g pirydyny, umieszczonej w kolbie stożkowej pojemności 500 ml, ochłodzić w łaźni z mieszaniną oziębiającą o temperaturze 0°C. Oziębioną pirydynę nasycać powoli gazowym dwutlenkiem siarki, suszonym w płuczce ze stężonym kwasem siarkowym (1,84). Nasycanie dwutlenkiem siarki należy prowadzić do zwiększenia masy roztworu o 64 g.

b) Przygotowanie roztworu B. 84 g jodu rozpuścić w 530 g metanolu.

Roztwory A i B przechowywać w butelkach z ciemnego szkła, z zamknięciem zabezpieczonym parafiną. Tak przygotowane roztwory mogą być przechowywane przez czas nieograniczony.

Właściwy odczynnik przygotować przez zmieszanie równych objętości roztworów A i B. Czas jego przechowywania jest ograniczony do około 1 miesiąca. 1 ml tak przygotowanego odczynnika równoważny jest około 3 ml wody.

Zaleca się stosowanie odczynnika Fischera produkowanego przez P.O.Ch. - Gliwice<sup>1)</sup>, otrzymanego przez zmieszanie roztworu A (addycyjne połączenie pirydyny z dwutlenkiem siarki) i roztworu B (jod rozpuszczony w metanolu).

2.4.5.4. Oznaczanie miana odczynnika Fischera. Zmontować przyrządy wg rys. 1. Do naczynia 1 wprowadzić pipetą 10 ml metanolu odwodnionego, przygotowanego wg 2.4.5.1, uruchomić mieszadło magnetyczne, włączyć układ pomiarowy i za pomocą oporników ustawić wskazówkę galwanometru na podziałce  $1 \div 2 \mu$  A. Miareczkować małymi porcjami odczynnika Fischera, wprowadzanego z biurety automatycznej 2, obserwując wskazania galwanometru. Po każdorazowym dodaniu odczynnika następuje nagłe wychylenie wskazówki, która szybko wraca do położenia wyjściowego. Za punkt końcowy miareczkowania przyjmować moment, gdy po dodaniu jednej kropli odczynnika wskazówka pozostaje wychylona od położenia początkowego dłużej niż 30 sek. Postępowanie to ma na celu usunięcie śladów wilgoci z układu, a zużyta ilość odczynnika nie wchodzi do obliczeń. Do miareczkowania roztworu dodać następnie jedną kroplę wody destylowanej z uprzednio zważonej z dokładnością do 0,0002 g pipety wagowej Lungego-Reya i roztwór miareczkować do punktu końcowego w opisany wyżej sposób. Zważyć ponownie pipetę dla oznaczenia ilości dodanej wody.

<sup>1)</sup> Patrz Informacje dodatkowe p. 2.

Miano odczynnika Fischera  $M$  obliczyć w miligramach wody na mililitr wg wzoru

$$M = \frac{G}{V} \quad (2)$$

w którym:

$G$  - masa dodanej wody, mg,

$V$  - objętość odczynnika Fischera zużytego do zmiareczkowania dodanej wody, ml.

Miano odczynnika Fischera należy sprawdzać co dwa dni. Odczynnik Fischera, którego miano jest niższe od 1,5 mg wody na 1 ml, nie nadaje się do stosowania.

**2.4.6. Wykonanie oznaczania.** Próbkę MW należy pobrać w takiej ilości, ażeby spodziewana zawartość wody w miareczkowanej próbce wynosiła około 30 mg, o ile normy przedmiotowe nie przewidują inaczej.

Próbkę MW sypkiego odważoną z dokładnością do 0,0002 g umieścić w naczyniu do miareczkowania zawierającym 10 ml odwodnionego metanolu uprzednio zmiareczkowanego. Zawartość naczynia mieszać przez kilka minut, a następnie zmiareczkować odczynnikiem Fischera do punktu końcowego wg 2.4.5.4.

Próbkę MW plastycznego odważoną z dokładnością do 0,0002 g wymieszać w cylindrze pomiarowym pojemności 100 ml z 50 ml metanolu bezwodnego. Następnie pobrać pipetą 10 ml roztworu, przenieść szybko do naczynia do miareczkowania i miareczkować odczynnikiem Fischera do punktu końcowego wg 2.4.5.4.

Wykonać ślepią próbę z taką objętością bezwodnego metanolu, która jest równa objętości roztworu analizowanego produktu.

Procentową zawartość wody  $X_2$  obliczyć wg wzoru

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M \cdot V_3}{10 \cdot G \cdot V_4} \quad (3)$$

w którym:

$M$  - miano odczynnika Fischera wg 2.4.5.4,

$V_1$  - objętość odczynnika Fischera zużytego do zmiareczkowania metanolu z odważką MW, ml,

$V_2$  - objętość odczynnika Fischera zużytego do zmiareczkowania 10 ml odwodnionego metanolu, ml,

$V_3$  - objętość alkoholu zużytego do ekstrakcji wody, ml,

$V_4$  - objętość ekstraktu pobranego do oznaczania, ml,

$G$  - odważka MW, g.

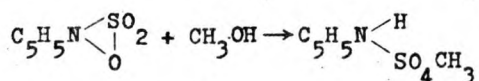
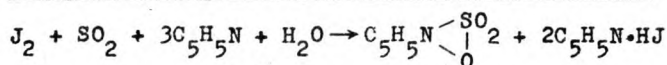
Oznaczanie wykonać co najmniej dwa razy.

**2.4.7. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch wyników oznaczeń różniących się najwyżej o 0,01.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-66/6091-21

**1. Schemat reakcji wody z odczynnikiem Fischera**



**2. Odczynnik K. Fischera** - wg ZN-65/MPCh/N-1190 dostarczanej na żądanie przez wytwórnię Polskie Odczynniki Chemiczne - Gliwice.