wycof 20.02.92 2/92 p 6 6122

137 x 2 = 274

UKD 662.231.21:546.17.062

MATERIAŁY WYBUCHOWE	NORMA BRANŻOWA Nitrocelulozy **Oznaczanie azotu metodą nitrometryczną**	**BN-67 / 6093-19** Zamiast RN-56/MPCh/811-3 Grupa katalogowa X 79

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest nitrometryczna metoda oznaczania zawartości azotu w nitrocelulozach.

1.2. Normy związane

BN-66/6093-14 Nitrocelulozy. Przygotowanie próbek do badań

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na określaniu objętości tlenku azotu, powstającego przy redukcji nitrocelulozy w obecności stężonego kwasu siarkowego i rtęci.

2.2. Przyrządy

a) Azotomierz Lunge Reya[1]) z kurkiem dwudrogowym, zbiornikiem i kurkiem jednodrogowym, połączony wężem gumowym grubościennym o średnicy wewnętrznej około 6 mm, zewnętrznej 18 mm i długości 1200 mm z rurą poziomową, umieszczony za pomocą uchwytów na statywie.

b) Naczyńka wagowe szklane z doszlifowaną pokrywką, o wymiarach: średnica 30 mm, wysokość 50 mm, do rozpuszczania nitrocelulozy i naczyńka wagowe pojemności 10 ml, do rozpuszczania azotanu potasowego.

c) Pręciki szklane długości 100 mm.

d) Biurety automatyczne pojemności 25 ml ze zbiorniczkami lub inne urządzenia umożliwiające szybkie odmierzanie kwasów.

e) Eksykator z chlorkiem wapniowym.

f) Barometr umożliwiający odczytanie ciśnienia z dokładnością do 0,1 mbar lub do 0,1 mmHg.

g) Termometr z działką elementarną 0,5°C.

h) Aparat do czyszczenia rtęci na statywie.

i) Suszarka elektryczna z samoczynnym regulatorem temperatury.

j) Lejek zakończony kapilarą.

2.3. Odczynniki

a) Kwas siarkowy, cz.d.a. wg PN-60/C-80014, o stężeniu 95 ÷ 97%.

b) Kwas siarkowy cz.d.a. o stężeniu 97 ÷ 98%, otrzymany przez zagęszczenie kwasu podanego w a).

c) Kwas siarkowy, roztwór otrzymany ze zmieszania 5 objętości kwasu siarkowego cz.d.a. 95 ÷ 97% i 2 objętości wody destylowanej.

d) Kwas azotowy cz., roztwór 15-procentowy.

e) Azotan potasowy cz.d.a.

f) Rtęć metaliczna.

g) Dwufenyloamina, roztwór: 0,5 g dwufenyloaminy rozpuścić w 100 ml kwasu siarkowego (1,84) i dodać 20 ml wody destylowanej.

2.4. Przygotowanie próbki - wg BN-66/6093-14.

2.5. Przygotowanie azotomierza

2.5.1. Przygotowanie rtęci oraz napełnianie azotomierza. Oczyszczanie rtęci do napełnienia azotomierza wykonać tylko dla rtęci zanieczyszczonej ze stłuczonych azotomierzy. W celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych rtęć przesączyć przez sączek sporządzony z bibuły do sączenia. Następnie za pomocą 15-procentowego roztworu kwasu azotowego rtęć oczyścić w aparacie wg 2.2 h). Przystępując do oczyszczania rtęci kurek zamknąć, napełnić aparat do 3/4 wysokości 15-procentowym roztworem kwasu azotowego. Nad rurą aparatu umieścić lejek zakończony kapilarą, do którego wlać rtęć przeznaczoną do oczyszczenia, skierowując kapilarę na ścianę rury. W ten sposób osiąga się rozbicie dużych kropel rtęci na mniejsze, które przepływają przez warstwę kwasu azotowego i zbierają się w dolnej części rury, skąd przez grubościenną rurkę w kształcie syfonu rtęć spływa do podstawionego naczynia. W celu dokładnego oczyszczenia rtęci czynność powyższą powtórzyć pięć razy.

Oczyszczoną rtęć przemyć kilkakrotnie wodą aż do stwierdzenia nieobecności kwasu azotowego wobec roztworu dwufenyloaminy, sporządzonego wg 2.3 g).

Przed napełnieniem przyrząd umyć, wysuszyć (powietrzem) i kurki nasmarować smarem o składzie: 50 części tłuszczu wieprzowego niesolonego, 25 części wosku pszczelego i 25 części wazeliny. Przy smarowaniu zwrócić uwagę, aby kanały kurka były wolne od smaru, a powierzchnia stożka kurka nie była pokryta zbyt grubą warstwą smaru. Następnie azotomierz napełnić rtęcią do wysokości kurka dwudrogowego.

2.5.2. Sprawdzanie szczelności kurka azotomierza przeprowadzić przed każdym sprawdzeniem dokładności wskazań azotomierza oraz w przypadku mechanicznych uszkodzeń kurka. Rurę poziomą azotomierza napełnionego rtęcią wg 2.5.1, podnieść do góry tak, aby kanał otwartego kurka dwudrogowego napełnił się całkowicie rtęcią. Kurek zamknąć, a rurę poziomową opuścić tak, aby poziom rtęci znajdował się w niej 40 ÷ 50 cm poniżej poziomu kurka. W tym położeniu pozostawić azotomierz przez 4 ÷ 5 godz. Jeżeli w

[1]) Patrz Informacje dodatkowe.

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg"
Ustanowiona przez Dyrektora ZPOiST „Erg" dnia 22 listopada 1967 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 lipca 1968 r.
(Mon. Pol. nr 11/1968 poz. 73)

WYDAWNICTWA NORMALIZACYJNE Druk. Wyd. Norm. W-wa, Ark. wyd. 0,40 Nakł. 800+133 Zam. 266/68 Cena zł 2,40

ciągu tego czasu pod kurkiem nie ukaże się pęcherzyk powietrza, to kurek należy uważać za szczelny i nadający się do pracy.

2.5.3. Sprawdzanie dokładności wskazań azotomierza przeprowadzać przed pierwszym użyciem, a następne nie rzadziej niż 1 raz w miesiącu. Dokładność wskazań azotomierza sprawdzać przez oznaczanie zawartości azotu w azotanie potasowym cz.d.a. Do naczyńka wagowego pojemności 10 ml, wysuszonego do stałej masy w temperaturze 120°C, odważyć azotan potasowy w ilości 0,25 ÷ 0,32 g. Naczyńko z azotanem wysuszyć do stałej masy w temperaturze 120°C, ustalając w ten sposób wielkość odważki azotanu z dokładnością do 0,0002 g. Azotan w naczyńku zalać 2 ml wody destylowanej, po rozpuszczeniu roztwór przelać do lejka azotomierza, a następnie za pomocą kurków do rury azotomierza. Naczyńko wagowe przemyć trzykrotnie, biorąc za każdym razem 1 ml wody, którą wprowadzić następnie przez lejek do azotomierza. Ostateczne przemywanie naczyńka, lejka i ampułki azotomierza wykonać trzykrotnie przy użyciu kwasu siarkowego wg 2.3 a), biorąc za każdym razem 5 ml kwasu. Przy przenoszeniu azotanu potasowego do azotomierza zwrócić uwagę, aby nawet najmniejszy pęcherzyk powietrza nie dostał się przez kurek do azotomierza. Po zamknięciu kurków zdjąć azotomierz z uchwytu i wykonać kilka powolnych wstrząsów w celu wydzielenia się głównej ilości tlenku azotu, następnie wykonać energicznie około 35 wstrząsów i zamocować azotomierz w uchwycie, pozostawiając go w tej pozycji przez 3 min. W czasie pozostawania azotomierza w uchwycie poziom rtęci w rurze azotomierza powinien znajdować się niżej od poziomu rtęci w rurze poziomowej o 1/8 wysokości warstwy kwasu. Energiczne wstrząsanie (35 wstrząsów) powtórzyć jeszcze raz i azotomierz umieścić w uchwycie jak poprzednio. Podczas wstrząsów uważać, aby kwas nie dostawał się do gumowego węża łączącego rurę azotomierza z rurą poziomą. Po upływie 15 min wykonać poziomowanie, które polega na ustawieniu rury poziomej w takiej pozycji, aby ciśnienie w rurze azotomierza było równe ciśnieniu zewnętrznemu. Wyrównanie ciśnień sprawdzić przez obserwację ruchu kwasu wypełniającego kanalik kurka dwudrogowego. Jeżeli przy delikatnym przekręceniu kurka dwudrogowego kwas w kanaliku nie zostaje przepchnięty w żadnym kierunku, to ciśnienie jest wyrównane. Po ustawieniu azotomierza w powyższej pozycji odczekać jeszcze 10 min, sprawdzić dokładność poziomowania, a następnie odczytać objętość wydzielonego tlenku azotu z dokładnością do 0,1 ml, temperaturę tlenku azotu na termometrze umieszczonym w pobliżu azotomierza z dokładnością do 0,5°C oraz ciśnienie barometryczne i temperaturę powietrza otaczającego barometr. Po ustaleniu tych danych objętość wydzielonego tlenku (V_0') w warunkach normalnych (0°C i 760 mmHg) obliczyć wg wzoru

$$V_0' = \frac{V \cdot b}{(273 + t_1)} \cdot 0{,}26943$$

w którym:

V - odczytana objętość tlenku azotu w warunkach pomiaru, ml,

b - ciśnienie barometryczne po uwzględnieniu poprawek, mbar,

t_1 - temperatura tlenku azotu, °C,

0,26943 - stosunek temperatury 0°C wyrażonej w °K do ciśnienia normalnego w milibarach (273:1013,25)

Objętość tlenku azotu V_0 w warunkach normalnych, jaka powinna wydzielić się z odważki saletry użytej do sprawdzania dokładności wskazań azotomierza, obliczyć wg wzoru

$$V_0 = n \cdot 221{,}385$$

w którym:

n - odważka saletry potasowej, g,

221,385 - objętość tlenku azotu (NO) w warunkach normalnych wydzielającego z 1 g azotanu potasowego cz.d.a., ml.

Różnica objętości $V_0 - V_0' = P$ stanowi poprawkę wskazań azotomierza.

W celu ustalenia poprawki wskazań azotomierza przeprowadzić dwa równoległe oznaczania. Rozbieżność między dwoma równoległymi oznaczaniami P nie powinna przekraczać 0,1 ml. Po wykonaniu oznaczań azotomierz przemyć dwukrotnie kwasem siarkowym o stężeniu 97 ÷ 98%, biorąc za każdym razem po 20 ml kwasu; tak przemyty azotomierz można używać do następnych oznaczań.

2.6. Wykonanie oznaczania. W naczyńku wagowym, wysuszonym do stałej masy w temperaturze około 100 °C i zważonym z dokładnością do 0,0002 g, umieścić 0,30 ÷ 0,35 g nitrocelulozy przygotowanej wg 2.4. Naczyńko z zawartością suszyć w temperaturze 95 ÷ 100°C w ciągu 1 godz w suszarce elektrycznej. Po wysuszeniu naczyńko umieścić na 30 min w eksykatorze nad świeżo wyprażonym chlorkiem wapniowym i następnie zważyć z dokładnością do 0,0002 g. Zmiana masy naczyńka nie powinna przekroczyć 0,0018 g, w przeciwnym razie naczyńko z nitrocelulozą ponownie suszyć w ciągu 30 min w temperaturze 95 ÷ 100°C, ostudzić w eksykatorze i zważyć. Wysuszoną w ten sposób i zważoną nitrocelulozę zalać 7 ml czystego kwasu siarkowego cz.d.a. o stężeniu 97 ÷ 98%, naczyńko zamknąć pokrywką i od czasu do czasu mieszać przez wstrząsanie. Rozpuszczanie nitrocelulozy powinno trwać około 1,5 godz. Po rozpuszczeniu roztwór przenieść do azotomierza, zmywając naczyńko i lejek azotomierza trzykrotnie roztworem kwasu siarkowego wg 2.3 c), biorąc za każdym razem 5 ml roztworu, który wprowadzić każdorazowo do azotomierza. Przy wprowadzaniu roztworu zwrócić szczególną uwagę, aby do azotomierza nie dostało się powietrze. Po ilościowym przeniesieniu roztworu do rury azotomierza przeprowadzić rozkład nitrocelulozy, a następnie poziomowanie. Wyżej wspomniane czynności wykonać w sposób opisany przy sprawdzaniu dokładności wskazań azotomierza. Po odczytaniu objętości, którą zajął wydzielony tlenek azotu, temperatury tlenku, ciśnienia barometrycznego oraz tempe-

ratury powietrza otaczającego barometr, obliczyć wyniki oznaczania.

2.7. Obliczanie wyników. Obliczanie objętości, jaką tlenek azotu zajmie w warunkach normalnych, wykonać wg wzoru

$$V_0' = \frac{V \cdot b}{(273 + t_1)} \cdot 0{,}26943$$

w którym:

V - odczytana objętość tlenku azotu w warunkach pomiaru, ml,

b - ciśnienie barometryczne po uwzględnieniu poprawek, mbar,

t_1 - temperatura tlenku azotu, ^{o}C,

0,26943 - stosunek temperatury $0^{o}C$ wyrażonej w ^{o}K do ciśnienia normalnego w milibarach (273:1013,25)

Zawartość azotu N w azotomierzu obliczyć w procentach wg wzoru

$$N = \frac{(V_0' + P)}{n} \cdot 0{,}00062541 \cdot 100$$

w którym:

V_0' - objętość wydzielonego tlenku azotu, ml,

P - poprawka wskazań azotomierza oznaczona wg 2.5.3,

n - odważka nitrocelulozy, g,

0,00062541 - masa azotu zawartego w 1 ml tlenku azotu w temperaturze $0^{o}C$, pod ciśnieniem 760 mmHg, g.

Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczań, obliczonych z dokładnością do 0,01% i różniących się najwyżej o 0,05%.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-67/6093-19

Azotomierz Lunge Reya wymieniony w 2.2 a) - wg poz. 4100 Katalogu Szklanego Sprzętu Aparatury Laboratoryjnej, Zakłady Wydawnictw Spółdzielczych, Warszawa 1960.