

PRODUKTY NIEORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-75
	Kwas fluorowodorowy 50% techniczny	6014-06
		Grupa katalogowa X 12

### 1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest kwas fluorowodorowy 50% techniczny /wedny roztwór fluorowodoru  $H_2F_2$ /, otrzymywany przez rozkład fluorytów kwasem siarkowym.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Kwas fluorowodorowy techniczny jest stosowany głównie jako surowiec w przemyśle związków fluorowych oraz w mieszaniu z kwasem siarkowym służy do trawienia w przemyśle szklarskim i emalierskim.

### 2. OZNACZENIE

KWAS FLUOROWODOROWY 50% TECHNICZNY BN-75/601406

### 3. WYMAGANIA

Wymagania dotyczące kwasu fluorowodorowego 50% technicznego wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	
a/ Postać	ciecz dymiąca na powietrzu
b/ Zawartość fluorowodoru $/H_2F_2/$ , %, nie mniej niż	50

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Nieorganicznego  
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Nieorganicznego dnia 3 grudnia 1975 r.  
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu  
od dnia 1 lipca 1976 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1976 poz. 7)

cd. tabl. 1

Wymagania	
c/ Zawartość kwasu krzemofluorowodorowego, %, nie więcej niż	3,0
d/ Zawartość kwasu siarkowego wolnego, %, nie więcej niż	5,0

#### 4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Kwas fluorowodorowy techniczny należy pakować w bębny polietylenowe umieszczane w bębnach stalowych lub w bębny stalowe z wykładziną polietylenową pojemności  $50 \pm 200 \text{ dm}^3$ . Trwałość pojemników polietylenowych jest ograniczona i po trzykrotnej rotacji należy je wymienić.

Dopuszcza się stosowanie innego rodzaju opakowań pod warunkiem, że będą odporne na działanie kwasu fluorowodorowego i zabezpieczą produkt co najmniej w takim samym stopniu, jak ww. oraz będą miały wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań wg PN-64/O-79021.

Na każdym opakowaniu jednostkowym należy umieścić napis zawierający co najmniej:

- a/ nazwę lub znak wytwórni,
- b/ oznaczenie wg rozdz. 2,
- c/ numer partii lub datę produkcji,
- d/ masę brutto i netto,
- e/ znak odbioru KT,
- f/ znaki ostrzegawcze dla substancji trujących, żrących i znak ochrony przed nagrzeniem; barwa znaków, wielkość i sposób znakowania - wg PN-67/O-79252 p. 2.3.5, 2.3.6 i 2.4.4,
- g/ napis ostrzegawczy "Ostrożnie - środek szkodliwy - substancja żrąco-trująca" wykonany czerwonymi literami na białym tle.

W przypadku stosowania paletyzacji jednostki ładunkowe należy formować na paletach o wymiarach 800 x 1200 mm. Ładunek na paletcie powinien być zabezpieczony przed przesuwaniem się i deformacją.

4.2. Przechowywanie. Kwas fluorowodorowy należy przechowywać w zbiornikach stalowych wyłożonych warstwą ołowiu w pomieszczeniach przewiewnych i nieogrzewanych.

4.3. Transport. Kwas fluorowodorowy należy przewozić środkami transportu samochodowego zgodnie z obowiązującymi przepisami<sup>4)</sup>, zabezpieczając produkt przed nagrzewaniem promieniami słonecznymi. Kwas fluorowodorowy techniczny zalicza się jednocześnie do IVa i V klasy materiałów niebezpiecznych. Opakowania w środku transportowym należy ustawiać w pozycji stojącej /zamknięciem do góry/ ściśle obok siebie, zabezpieczając przed przesuwaniem się.

## 5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań. Badania obejmują:

- a/ sprawdzanie postaci /3a/,
- b/ oznaczanie zawartości fluorowodoru /3b/,
- c/ oznaczanie zawartości kwasu krzemofluorowodorowego /3c/,
- d/ oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego /3d/.

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi najwyżej 5 t kwasu fluorowodorowego 50% technicznego przeznaczonego dla jednego odbiorcy.

5.3. Pobieranie próbek. Przy pobieraniu próbek należy stosować wytyczne ogólne wg PN-67/C-04500, zachowując środki ostrożności jak przy postępowaniu z substancjami szkodliwymi.

Z każdej partii produktu podlegającej odbiorowi, w zależności od liczności, należy wybrać do pobrania próbek w sposób losowy liczbę opakowań jednostkowych wg tabl. 2.

Tablica 2

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań, które należy wybrać do pobrania próbek
do 15	5
16- 25	7
26- 63	8
64- 160	9

Z każdego wylosowanego opakowania należy pobrać 2 próbki pierwotne, każda o objętości co najmniej 300 cm<sup>3</sup> próbnikiem 2 lub 3 wg PN-74/C-60008 z całej wysokości słupa cieczy.

<sup>4)</sup> Patrz informacje dodatkowe.

Próbniki powinny być wykonane z nieplastyfikowanego polichlorku winylu lub materiałów odpornych na działanie kwasu fluorowodorowego. Pobrane próbki pierwotne należy wlać do czystego suchego kanistra polietylenowego o odpowiedniej pojemności. Dopuszcza się stosowanie innego rodzaju opakowania pod warunkiem, że będzie odporne na działanie kwasu fluorowodorowego. Otrzyma-  
ną w ten sposób próbkę ogólną o objętości nie mniejszej niż  $3 \text{ dm}^3$  należy wymie-  
szać, a następnie wydzielić z niej 2 próbki po  $1 \text{ dm}^3$ , z których jedną przezna-  
czyć do analizy, a drugą należy przechowywać jako próbkę rozjemczą przez ok-  
res 4 tygodni od daty wysyłki.

#### 5.4. Opis badań

5.4.1. Sprawdzanie wyglądu polega na wzrokowym sprawdzeniu postaci pro-  
duktu.

5.4.2. Oznaczanie całkowitej kwasowości oraz zawartości kwasu krzemofluo-  
rowodorowego

5.4.2.1. Zasada metody polega na zmiareczkowaniu badanej próbki oziębionej  
lodem mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego w obecności azotanu pota-  
sowego oraz fenoloftaleiny, jako wskaźnika, a następnie zmiareczkowaniu tej sa-  
mej próbki na gorąco.

W trakcie pierwszego miareczkowania kwas krzemofluorowodorowy zostaje  
przeprowadzony w fluorokrzemian sodowy, podczas gdy pozostałe kwasy / kwas  
fluorowodorowy i kwas siarkowy/ zostają całkowicie oznaczane. W trakcie dru-  
giego miareczkowania fluorokrzemian sodowy przechodzi w fluorek sodowy i krza-  
mionkę.

#### 5.4.2.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Azotan potasowy, roztwór nasycony w temperaturze otoczenia.
- b/ Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 1-procentowy: 1 g fenoloftaleiny roz-  
puścić w  $100 \text{ cm}^3$  alkoholu etylowego 95-procentowego i dodać 0,1 N roztworu wo-  
dorotlenku sodowego do uzyskania trwałego różowego zabarwienia.
- c/ Lód rozdrobniony.
- d/ Wodorotlenek sodowy, roztwór mianowany 1 N.
- e/ Wodorotlenek sodowy, roztwór mianowany 0,1 N.

Roztwory wodorotlenku sodowego wg d/ i e/ należy przechowywać w butelkach  
polietylenowych.

5.4.2.3. Wykonanie oznaczania. Pobrać strzykawką pojemności  $10 \text{ cm}^3$  wykonaną z tworzywa odpornego na działanie kwasu fluorowodorowego około  $1,5 \text{ cm}^3$  badanego kwasu i napełnioną strzykawkę zważyć z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ . Odważoną próbkę wprowadzić do umieszczonej w lodzie parowniczkę platynowej, pojemności około  $100 \text{ cm}^3$  zawierającej  $20 \text{ cm}^3$  nasyconego roztworu azotanu potasowego. Opróżnioną strzykawkę zważyć z tą samą dokładnością co napełnioną.

Do przygotowanej próbki dodać 5 kropeł fenoloftaleiny i trzymając cały czas parowniczkę platynową z badanym roztworem w lodzie, miareczkować przecikiem odpornym na działanie kwasu fluorowodorowego /teflon, tarflen, polietylen/ początkowo 1 N roztworem wodorotlenku sodowego, aż do zbliżenia się końcowej zmiany zabarwienia. Dalej miareczkować 0,1 N roztworem wodorotlenku sodowego do uzyskania bladoróżowego zabarwienia wskaźnika. Następnie próbkę ogrzać do wrzenia i natychmiast miareczkować 0,1 N roztworem wodorotlenku sodowego do uzyskania trwałego bladoróżowego zabarwienia wskaźnika.

#### 5.4.2.4. Obliczanie wyników

a/ Kwasowość całkowitą wyrażoną jako kwas fluorowodorowy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{10V_1 + V_2 + V_3 / \cdot 0,002001 \cdot 100}{m} = \frac{10V_1 + V_2 + V_3 / \cdot 0,2001}{m}$$

b/ Zawartość kwasu krzemofluorowodorowego obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V_3 \cdot 0,0036 \cdot 100}{m} = \frac{V_3 \cdot 0,36}{m}$$

w których:

$V_1$  - objętość ściśle 1 N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do pierwszego miareczkowania,  $\text{cm}^3$ ,

$V_2$  - objętość ściśle 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do drugiego uzupełniającego miareczkowania,  $\text{cm}^3$ ,

$V_3$  - objętość ściśle 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do trzeciego miareczkowania,  $\text{cm}^3$ ,

0,002001 - ilość kwasu fluorowodorowego odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  ściśle 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

0,00360 - ilość kwasu krzemofluorowodorowego odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  ściśle 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego, g,

$m$  - odważka badanego kwasu fluorowodorowego, g.

5.4.2.5. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica w przypadku oznaczania całkowitej kwasowości wynosi najwyżej 0,1% wyniku niższego; w przypadku oznaczania zawartości kwasu krzemofluorowodorowego najwyżej 3% wyniku niższego.

#### 5.4.3. Oznaczanie zawartości wolnego kwasu siarkowego

5.4.3.1. Zasada metody polega na odparowaniu kwasu fluorowodorowego oraz krzemofluorowodorowego i zmiareczkowaniu pozostałego kwasu siarkowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika.

#### 5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

a/ Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 1-procentowy: 1 g fenoloftaleiny rozpuścić w 100 cm<sup>3</sup> alkoholu etylowego 95-procentowego i dodać 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego do uzyskania trwałego różowego zabarwienia.

b/ Wodorotlenek sodowy, roztwór mianowany 0,1 N.

5.4.3.3. Wykonanie oznaczania. W parownicze platynowej pojemności 50 cm<sup>3</sup>, przykrytej zaparafinowanym szkiełkiem zegarkowym odważyć z dokładnością do 0,01 g około 3 g badanego kwasu fluorowodorowego. Próbkę odparować na wrzącej łaźni wodnej prawie do sucha /niebieski papierek lakmusowy umieszczony w parach nie powinien zmieniać zabarwienia/. Pozostałość po odparowaniu przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności 250 cm<sup>3</sup>, używając około 25 cm<sup>3</sup> wody destylowanej do przepłukania parowniczką. Do roztworu dodać 5 kropeł fenoloftaleiny i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do uzyskania blad różowego zabarwienia wskaźnika.

Zawartość kwasu siarkowego wolnego obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{V \cdot 0,0049 \cdot 100}{m} = \frac{V \cdot 0,49}{m}$$

w którym:

**V** - objętość ściśle 0,1 N wodorotlenku sodowego użytego do miareczkowania, cm<sup>3</sup>,

**m** - odważka badanego kwasu fluorowodorowego, g,

0,0049 - ilość kwasu siarkowego, odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> ściśle 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego, g.

5.4.3.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń równoległych, między którymi różnica wyniesie najwyżej 1 procent wyniku niższego.

5.4.4. Obliczanie zawartości kwasu fluorowodorowego. Zawartość kwasu fluorowodorowego obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = X_1 - X_2 \cdot 0,833 + X_3 \cdot 0,408/$$

gdzie:

- $X_1$  - ogólna kwasowość obliczona wg 5.4.2.4 a/, %,
- $X_2$  - zawartość kwasu krzemofluorowodorowego obliczona wg 5.4.2.4b/, %,
- $X_3$  - zawartość wolnego kwasu siarkowego obliczona wg 5.4.3.3, %,
- 0,833 - współczynnik przeliczeniowy kwasu krzemofluorowodorowego na fluorowodor,
- 0,408 - współczynnik przeliczeniowy kwasu siarkowego na fluorowodor.

5.4.5. Interpretacja wyników. Wartości liczbowe występujące w normie oraz wyniki obliczeń należy interpretować zgodnie z PN-70/N-02120 p. 3.3.2.

K O N I E C

#### INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Toruńskie Zakłady Przemysłu Nieorganicznego POLCHEM przy współpracy z Instytutem Chemii Nieorganicznej i Południowymi Zakładami Nawozów Fosforowych.

#### 2. Istotne zmiany w stosunku do PN-64/C-84108

- a/ ograniczono zakres obowiązywania normy tylko do III gatunku produktu,
- b/ wprowadzono wymagania ogólne dotyczące postaci kwasu fluorowodorowego,
- c/ obniżono zawartość kwasu krzemofluorowodorowego z 3,5 do 3%,
- d/ zaktualizowano postanowienia odnośnie pakowania, przechowywania i transportu,
- e/ zaktualizowano i uzupełniono postanowienia odnośnie pobierania próbek,
- f/ wprowadzono nową metodę alkalimetrycznego oznaczania całkowitej kwasowości oraz kwasu krzemofluorowodorowego,
- g/ dokonano niewielkich zmian przy oznaczaniu wolnego kwasu siarkowego.

dotychczas obowiązująca PN-42/C-34703 zostaje unieważniona z dniem 1 lipca 1976 r.

### 3. Normy i dokumenty związane

PN-67/C-04730 Próbki chemiczne. Wytworzenie, pobierania i przygotowywania próbek

PN-74 C-60008 Próbki do pobierania próbek produktów bezkształtnych

PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

PN-64/O-79021 System wymiarowy opakowań

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

Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 28 grudnia 1963 r. w sprawie oznaczania substancji trujących /Dz. U. Nr 2/64/ Rozporządzenie Ministra Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 27 listopada 1971 r. w sprawie bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych /Dz. U. Nr 35 z 1971 r. poz. 310/

Okólnik Ministra Komunikacji Nr 12 z dnia 11 maja 1971 r. § 48 w sprawie oznakowania pojazdów z ładunkiem materiałów niebezpiecznych

Szczegółowe przepisy bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych /Dz. Urz. Ministra Komunikacji Nr 26, poz. 115/

Obwieszczenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 1 września 1972 r. w sprawie zatwierdzenia szczegółowych przepisów bezpieczeństwa przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych /Dz. TiZK nr 26 z 1972 r. poz. 115/

### 4. Normy zagraniczne i zalecenia międzynarodowe

Czechosłowacja ČSN 651160 Kyselina fluorovodíková technická

NRD TGL 12075 Fluorwasserstoffsäure technisch

Rumunia STAS 3134-69 Acid fluorhidric tehnic

ZSRK ГОСТ 2567-73 Кислота фтористоводородная техническая

ISO 3139-1974 Aqueous hydrofluoric acid for industrial use. Sampling and methods of test