

PRZEMYSŁ PAPIERNICZY	NORMA BRANŻOWA	BN-66
	Produkty przemysłu papierniczego Metody badań fizycznych	7303-04
	<b>Wykrywanie substancji zaklejających</b>	Zamiast RN-56/MPDiP-31031
		Grupa katalogowa IX 59

### 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest metoda jakościowego wykrywania w wytworach i przetworach papierniczych kleju żywicznego, parafiny, kleju zwierzęcego, kazeiny, skrobi, żywicy melaminowo-formaldehydowej i żywicy mocznikowo-formaldehydowej dodawanych jako substancje zaklejające. Postępowanie przewidziane przez normy przedmiotowe słuszne jest wtedy, gdy badany wytwór lub przetwór papierniczy zawiera tylko jeden z wyżej wymienionych składników.

### 1.2. Normy związane

- PN-61/P-50067 Produkty przemysłu papierniczego. Badania techniczne. Klimatyzowanie próbek laboratoryjnych
- PN-62/P-50080 Produkty przemysłu papierniczego. Badania techniczne. Pobieranie próbek wytworów i przetworów papierniczych w postaci arkuszy
- PN-62/P-50081 Produkty przemysłu papierniczego. Badania techniczne. Pobieranie próbek wytworów i przetworów papierniczych w postaci zwojów i zwojków o szerokości powyżej 250 mm
- PN-62/P-50082 Produkty przemysłu papierniczego. Badania techniczne. Pobieranie próbek wytworów i przetworów papierniczych w postaci zwojków o szerokości poniżej 250 mm oraz bobin
- PN-62/P-50084 Produkty przemysłu papierniczego. Badania techniczne. Opakowanie i przechowywanie próbek
- PN-62/P-50085 Produkty przemysłu papierniczego. Badania techniczne. Protokół pobrania próbek
- PN-62/P-50086 Produkty przemysłu papierniczego. Badania techniczne. Pobieranie próbek papieru i kartonu o gramaturze do 250 g/m<sup>2</sup> do badań w obrocie zagranicznym

### 2. POBIERANIE I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Próbkę laboratoryjną przeznaczoną do jakościowego wykrywania substancji zaklejających należy pobrać z próbki ogólnej wg PN-62/P-50080 ÷ PN-62/P-50082 i PN-62/P-50084 ÷ PN-62/P-50086.

### 3. METODA OZNACZANIA

**3.1. Zasada oznaczania.** Jakościowe wykrywanie substancji zaklejających polega na wykonaniu kilku reakcji charakterystycznych dla każdej z poszukiwanych substancji.

### 3.2. Odczynniki

- Alkohol etylowy, roztwór 70-procentowy.
- Kwas octowy lodowaty cz. i roztwory: 0,5-, 80-procentowy oraz 2n.
- Bezwodnik kwasu octowego cz. o temperaturze wrzenia  $140 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- Kwas siarkowy cz. (1,84), (1,53) i roztwór 2n.

Institut Celulozowo-Papierniczy

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Celulozowo-Papierniczego w porozumieniu z Instytutem Celulozowo-Papierniczym dnia 31 sierpnia 1966 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 kwietnia 1967 r. (Mon. Pol. nr 67/1966 poz. 323)

- e) Eter dwuetylowy cz., o temperaturze wrzenia  $34,6 \pm 1^{\circ}\text{C}$ .
- f) Czterochlorek węgla cz.
- g) Wodorotlenek potasowy cz. (w granulkach).
- h) Kwas ortofosforowy cz., roztwór 1-procentowy.
- i) Tanina cz., roztwór 5-procentowy.
- j) Kwas solny cz. (1,19) i roztwór 2n.
- k) Siarczan miedziowy cz., roztwór 2-procentowy.
- l) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 5-procentowy.
- ł) Kwas azotowy cz. (1,4) i roztwór 1+5.
- m) Odczynnik Millona: 20 g rtęci cz. rozpuścić w 40 g  $\text{HNO}_3$  (1,4) i rozcieńczyć wodą do 180 ml.
- n) Odczynnik Schmidta: 5 g molibdenianu amonowego cz. rozpuścić na zimno w 100 ml wody i wlać do 35 ml  $\text{HNO}_3$  cz. (1,2).
- o) Jod cz., roztwór 0,02n.
- p) Boraks cz., roztwór 2-procentowy.
- r) Kwas pikrynowy cz., roztwór 1-procentowy.
- s) Karbazol krystaliczny cz.
- t) Odczynnik Schiffschena: 5 kropli furfurołu, 2 ml acetonu cz. i 2 ml wody destylowanej, 1 ml stężonego  $\text{HCl}$  cz. Odczynnik ten powinien być świeżo przygotowany przed każdą próbą, a furfurol przedestylowany pod próżnią.
- u) Fuksyna: 1 g fuksyny rozpuścić w 250 ml wrzącej wody, po ochłodzeniu dodać 12,5 g siarcznanu sodowego cz. bezwodnego rozpuszczonego w 100 ml wody oraz 246 g kwasu solnego stężonego (1,16), po czym rozcieńczyć wodą destylowaną do 1 l.
- w) Wapno sodowane.

### 3.3. Przyrządy

- a) Cztery kolby stożkowe, każda o pojemności 300 ml.
- b) Cztery chłodnice zwrotne.
- c) Cztery zlewki, każda o pojemności 150 ml.
- d) Dwie zlewki, każda o pojemności 100 ml.
- e) Dwa lejki analityczne o średnicy 70 mm.
- f) Dwanaście probówek.
- g) Dwie kolby stożkowe, każda o pojemności 100 ml.
- h) Łaźnia wodna.
- i) Łaźnia płaskowa.
- j) Rurka grubościenna o średnicy 10 mm i o długości 100 mm.
- k) Pompa próżniowa wodna.
- l) Butelka Woulffa o pojemności 1 l.
- ł) Manometr rtęciowy.
- m) Termometr o zakresie temperatury  $0 \div 360^{\circ}\text{C}$ .
- n) Mikroskop.
- o) Szkiełko przedmiotowe.
- p) Dwa palniki Teclu.
- r) Dwa trójnogi metalowe.
- s) Lwa statywy metalowe.
- t) Trzy siatki azbestowe.

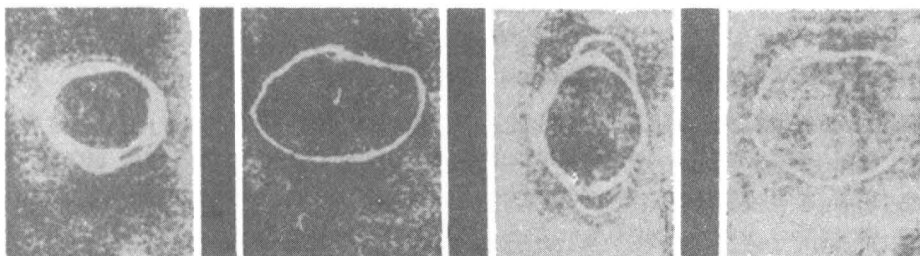
### 3.4. Wykonanie badania

#### 3.4.1. Wykrywanie kleju żywicznego

3.4.1.1. Reakcja Morawskiego-Storcha. Część pozostałości po odparowaniu wyciągu otrzymanego wg 3.4.1.3 przenieść do probówki, zalać 2 ml bezwodnika kwasu octowego i

ogrzewać w ciągu 5 min na łaźni wodnej. Następnie ostudzić i ostrożnie po ściance nalać kilka kropli roztworu kwasu siarkowego (1,53). Zabarwienie czerwone do fioletowego, przechodzące po pewnym czasie w czerwonobrunatne wskazuje na obecność żywicy. Reakcję tę również dają oleje żywiczne, stearyniany i niektóre inne substancje organiczne, nie jest więc ona całkowicie specyficzna dla kleju żywicznego.

3.4.1.2. Próba na powstawanie brzegu żywicznego. Wyciąć z badanego wytworu lub przetworu papierniczego kwadrat o boku 50 mm, umieścić na szkiełku zegarkowym o średnicy 50 mm i nalać na próbkę 3-4 krople eteru dwuetylowego. Jeżeli badany wytwór lub przetwór papierniczy zaklejony był klejem żywicznym, to po wyparowaniu eteru na próbce powstaje mniej lub bardziej wyraźny brzeg żywicy, jak pokazano na rys. 1. Jeżeli po odparowaniu pierwszych kropli nie powstaje wyraźny brzeg, należy dodać ponownie 3-4 krople eteru. Wytwory lub przetwory papiernicze, które przez dłuższy czas podlegały działaniu światła słonecznego, dają obraz eterowy niewyraźny lub wcale go nie dają, wtedy zamiast eteru należy używać alkoholu etylowego. Próba ta nie jest specyficzna dla kleju żywicznego, gdyż podobnie zachowują się woski, tłuszcze i parafina.



Rys. 1. Otoczki żywiczne powstałe w wyniku działania eteru

3.4.1.3. Badanie wyciągu alkoholowego. Około 5 g drobno pokrajanego wytworu lub przetworu papierniczego umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml i zalać 100 ml 70-procentowego roztworu alkoholu etylowego zakwaszonego 20 kroplami 2n roztworu kwasu octowego. Kolbę ogrzewać pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej przez 30 min. Otrzymany wyciąg alkoholowy zlać do suchej zlewki, 2 ml tego wyciągu należy wlać do próbki, w której znajduje się 20 ml wody destylowanej. Charakterystyczne mleczne zmętnienie wskazuje na to, że próbka była zaklejona klejem żywicznym.

Następnie wyciąg alkoholowy odparować do sucha. Jeżeli badany wytwór lub przetwór papierniczy zaklejony był klejem żywicznym, to pozostałość po odparowaniu wyciągu pachnie kalafonią i po ogrzaniu jest miękka i kleista, natomiast w temperaturze pokojowej twarda i krucha.

3.4.1.4. Wynik badania. Jeżeli wyniki reakcji z 3 badań wg 3.4.1.1 ÷ 3.4.1.3 są pozytywne, należy uznać, że klej żywiczny jest obecny w papierze.

3.4.2. Wykrywanie parafiny. Około 2 g drobno pokrajanego wytworu lub przetworu papierniczego umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml i zalać 100 ml czterochlorku węgla. Kolbę ogrzewać pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej przez 30 min. Otrzymany wyciąg zlać do suchej zlewki i odparować na łaźni wodnej do sucha. 3 granulki wodorotlenku potasowego umieścić w próbce, dodać 2 krople wody, 5 ml alkoholu etylowego i ogrzewać do rozpuszczenia się wodorotlenku potasowego. Do otrzymanego roztworu dodać pozostałość po odparowaniu wyciągu czterochlorku węgla i gotować w ciągu 1 min. Roztwór ten rozcieńczyć 10-krotną ilością wody.

Jeżeli na powierzchni roztworu pływa warstwa olejowa, to należy uznać, że w próbce jest obecna parafina.

### 3.4.3. Wykrywanie formaldehydu

3.4.3.1. Próba z roztworem karbazolu. Około 20 cm<sup>2</sup> badanego wytworu lub przetworu papierniczego zwinąć w rulonik i włożyć do probówki zawierającej 5 ml 2n roztworu kwasu siarkowego. W drugiej probówce umieścić kilka ziarenek karbazolu, który należy rozpuścić w 2 ml stężonego kwasu siarkowego (1,84). Probówkę z badaną próbką zatkać korkiem, przez który przeprowadzono rurkę do probówki z karbazolem. Koniec rurki powinien być zanurzony w roztworze karbazolu. Probówkę z próbką należy podgrzać. Po pewnym czasie z rurki uchodzą pęcherzyki gazu. Jeżeli badany wytwór lub przetwór papierniczy zawiera formaldehyd, to roztwór karbazolu zabarwia się na niebiesko. Reakcja jest bardzo czuła, nawet ślady formaldehydu powodują powstawanie zabarwienia.

3.4.3.2. Próba z roztworem fuksyny. Około 20 cm<sup>2</sup> badanego wytworu lub przetworu papierniczego zwinąć w rulonik, włożyć do probówki i zalać kilku mililitrami roztworu fuksyny. Jeżeli badana próbka zawiera formaldehyd, to po upływie kilku minut występuje charakterystyczne zabarwienie, które ze wzrostem stężenia formaldehydu z odcieni niebieskich poprzez fioletowoniebieskie przechodzi w czerwono-fioletowe.

Reakcja jest bardzo czuła, nawet ślady formaldehydu powodują powstawanie charakterystycznego zabarwienia.

### 3.4.4. Wykrywanie kleju zwierzęcego

3.4.4.1. Przygotowanie wyciągu wodnego. Jeżeli wg 3.4.3.1 stwierdzono obecność formaldehydu, to możliwe jest, że wytwór lub przetwór papierniczy zawiera klej zwierzęcy hartowany, tzn. w postaci trudno rozpuszczalnej otrzymywanej przez działanie formaliną. W tym wypadku przed wykonaniem ekstrakcji wodnej należy rozłożyć połączenie: klej zwierzęcy, formalina za pomocą kwasu fosforowego.

Około 20 g drobno pokrajanego wytworu lub przetworu papierniczego umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml, zalać 100 ml 1-procentowego roztworu kwasu ortofosforowego i gotować przez 15 min. Następnie wylać otrzymany wyciąg, a próbkę pozostawić w kolbie zalać 150 ml wody destylowanej i ogrzewać pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz na łaźni wodnej. Otrzymany wyciąg wodny należy zlać do czystej zlewki, a wyekstrahowaną wodą próbkę pozostawić do dalszych badań.

3.4.4.2. Próba z roztworem taniny. 20 ml wyciągu wodnego otrzymanego wg 3.4.4.1 umieścić w zlewce na 100 ml i dodać 40 ml 6-procentowego roztworu wodnego taniny. Jeżeli w wyciągu wodnym jest obecny klej zwierzęcy, wytrąca się on w postaci galaretowatego osadu, który po dodaniu kwasu solnego częściowo się rozpuszcza, przy ogrzewaniu zbija się i osiada na ściankach.

Osad odsączyć przez mały sączek, za pomocą pręcika przenieść do probówki i zmieszać z wapnem sodowanym. Probówkę ostrożnie ogrzewać małym płomieniem. Jeżeli wytwór lub przetwór papierniczy zawiera klej zwierzęcy, to wydziela się amoniak, który można poznać po zapachu lub po niebieszczeniu wilgotnego papierka lakmusowego umieszczonego u wylotu probówki. Reakcja ta nie jest specyficzna dla kleju zwierzęcego, ponieważ daje ją również kazeina, białko i śluzy roślinne.

3.4.4.3. Reakcja biuretowa. Do probówki wlać 15 ml wyciągu wodnego otrzymanego wg 3.4.4.1, następnie dodać 5 kropli 2-procentowego roztworu siarczanu miedziowego i 5 kropli 5-procentowego wodorotlenku sodowego. Jeśli wytwór lub przetwór papierniczy zawiera klej zwierzęcy, kazeinę lub inny produkt białkowy, niebieskie zabarwienie cieczy zmienia się natychmiast na fioletowe. W celu oddzielenia białka roślinnego wyciąg należy zakwasić 1 ml roztworu kwasu azotowego (1+5) i zagotować. Wytrącone białko odsączyć. Jeżeli przesącz daje reakcję biuretową, to próbka zawiera klej zwierzęcy albo kazeinę.

3.4.4.4. Reakcja z odczynnikiem Millona. Do próbki wlać 2 ÷ 3 ml wyciągu wodnego otrzymanego wg 3.4.4.1 i dodać 2 ml odczynnika Millona. W obecności kleju zwierzęcego, kazeiny lub białka wypada biały osad, który przy ogrzewaniu zbija się w ceglaste kłaczkki.

3.4.4.5. Reakcja z odczynnikiem Schmidta. Do próbki wlać 2 ÷ 3 ml wyciągu wodnego otrzymanego wg 3.4.4.1 i dodać 2 ml odczynnika Schmidta. W obecności kleju zwierzęcego powstaje biały płatkowaty osad, który szybko opada. Charakterystyczne jest słabo niebieskie zabarwienie nad osadem.

Osad rozpuszcza się w stężonym kwasie solnym i azotowym, trudniej w kwasie siarkowym, bardzo trudno w 80-procentowym roztworze kwasu octowego. Reakcja ta jest czuła; wyraźne zmętnienie występuje jeszcze dla zawartości kleju wynoszącej 0,00001 g.

3.4.4.6. Wynik badania. Jeżeli wyniki reakcji z 5 badań wg 3.4.4.2 ÷ 3.4.4.5 są pozytywne, to należy uznać, że klej zwierzęcy jest obecny w próbce.

### 3.4.5. Wykrywanie kazeiny

3.4.5.1. Przygotowanie wyciągu. Około 20 g drobno pociętego wytworu, lub przetworu papierniczego wyekstrahowanego roztworem 1-procentowego roztworu kwasu fosforowego wg 3.4.4.1 umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml, zalać 100 ml 2-procentowego roztworu wodnego boraksu, przykryć kolbę szkiełkiem zegarkowym i pozostawić na 24 godz.

3.4.5.2. Reakcja Adamkiewicza. Do próbki wlać 2 ml kwasu octowego lodowatego i 1 ml kwasu siarkowego stężonego (1,84), a następnie po ścięciu wlać ostrożnie kilka kropli wyciągu otrzymanego wg 3.4.5.1. W obecności kazeiny występuje czerwonofioletowe zabarwienie.

Reakcja ta jest specyficzna dla kazeiny, lecz niezbyt czuła. 0,1-procentowy roztwór cz. kazeiny daje ledwo widoczną zmianę barwy.

3.4.5.3. Reakcja ksantoproteinowa. Do próbki wlać 3 ml wyciągu wytworu lub przetworu papierniczego otrzymanego wg 3.4.5.1, dodać 10 kropli stężonego kwasu octowego (1,4) i próbkę ogrzać do zagotowania cieczy. W obecności kazeiny opada na dno próbki żółty płatkowaty osad.

3.4.5.4. Odróżnienie kazeiny od kleju zwierzęcego. Około 5 g wytworu lub przetworu papierniczego drobno pokrajanego umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml i zalać 40 ml 0,5-procentowego roztworu kwasu octowego. Kolbę odstawić na 24 godz. Następnie kawałki próbki odsączyć przez średni sączek, po czym przemyć 40 ml zimnej wody destylowanej. W tych warunkach klej zwierzęcy przechodzi do przesączu (przesącz I). Odsączone kawałki próbki umieścić w kolbie stożkowej pojemności 300 ml i zalać 40 ml 2-procentowego roztworu wodnego boraksu. Kolbę odstawić na 24 godz, po czym kawałki próbki odsączyć przez średni sączek przemywając je 40 ml zimnej wody destylowanej. W tych warunkach kazeina przechodzi do przesączu (przesącz II). Przesącz I zbadać tak jak w 3.4.4.3. Dodatni wynik tej reakcji świadczy o obecności kleju zwierzęcego. Przesącz II zbadać tak jak w 3.4.5.3, dodatni wynik tej reakcji świadczy o obecności kazeiny.

3.4.5.5. Wynik badania. Jeżeli wynik reakcji badań wg 3.4.5.2 i 3.4.5.3 są pozytywne, to należy uznać, że kazeina jest obecna w badanej próbce.

3.4.6. Wykrywanie skrobi. Do 10 ml wyciągu wodnego otrzymanego wg 3.4.4.1 dodać kilka kropli 0,02n roztworu jodu. Jeżeli wystąpi ciemnoniebieskie zabarwienie, świadczy to o obecności skrobi w wytworze lub przetworze papierniczym. Reakcja jest bardzo czuła, nawet ślady skrobi powodują powstanie charakterystycznego zabarwienia.



**3.4.7. Wykrywanie żywicy melaminowo-formaldehydowej.** 0,5 g badanego wytworu lub przetworu papierniczego drobno pokrajanego zalać w kolbie stożkowej 25 ml 80-procentowego roztworu kwasu octowego i ogrzewać pod chłodnicą zwrotną na wrzącej łaźni wodnej w ciągu 1 godz. Otrzymany roztwór odsączyć przez średni sączek od zawiesiny włókien. Z przesączu pobrać pipetą 10 ml roztworu i odparować na szkiełku zegarkowym do sucha. Suchą pozostałość zeszkobać ze szkiełka zegarkowego przecikiem szklanym, wsypać do rurki prażeniowej i poddać sublimacji pod próżnią łącząc rurkę z butelką Woulffa, a butelkę z pompą wodną. Rurkę ogrzewać na łaźni piaskowej do temperatury 300°C, a potem ostudzić pod próżnią. Jeżeli próbka zawierała żywicę melaminową, na ściankach rurki osadza się pierścień wysublimowanej melaminy. Osad z rurki prażeniowej zeszkobać przecikiem szklanym, przenieść do probówki, dodać 3 krople wody destylowanej, 1 kroplę 2n roztworu kwasu octowego i 3 krople 1-procentowego roztworu kwasu pikrynowego.

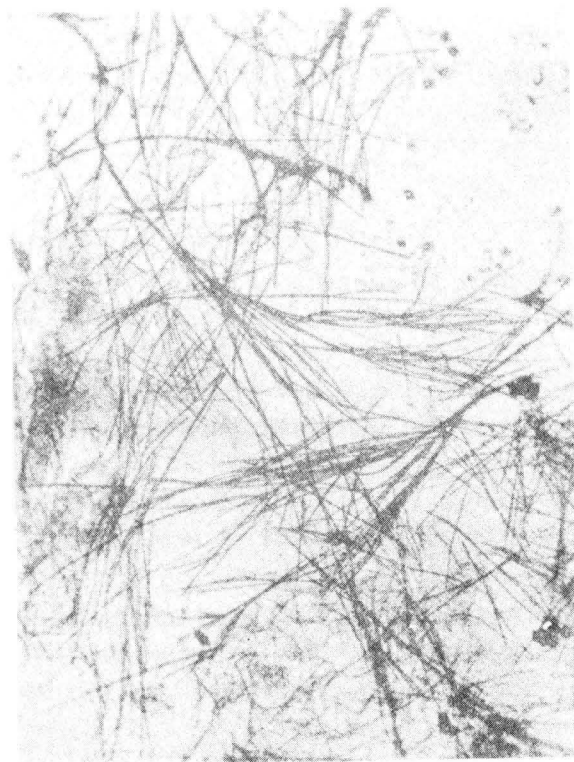
W obecności melaminy wytrąca się żółty, krystaliczny osad pikrynianu melaminy. Osad ten po krótkim gotowaniu rozpuszcza się. Kroplę otrzymanego w ten sposób roztworu przenieść na szkiełko przedmiotowe i pozostawić do powolnego wyschnięcia. Suchą pozostałość na szkiełku przedmiotowym obejrzyć pod mikroskopem. Kryształy pikrynianu melaminy mają wygląd żółtawych włoskowatych igiełek ułożonych w wiązki, jak pokazano na rys. 2 i 3.

Badanie powyższe daje dobre wyniki, jeżeli badany wytwór lub przetwór papierniczy zawiera więcej niż 2% żywicy melaminowo-formaldehydowej.

Jeżeli wynik reakcji tego badania i wyniki reakcji z 2 badań wg 3.4.3.1 i 3.4.3.2 są pozytywne, należy uznać, że żywica melaminowo-formaldehydowa jest obecna w próbce w ilości przekraczającej 2%.



Rys. 2. Kryształy pikrynianu melaminy



Rys. 3. Pikrynian melaminy otrzymany z papieru zawierającego 3% żywicy melaminowo-formaldehydowej

**3.4.8. Wykrywanie żywicy mocznikowo-formaldehydowej.** 0,5 g badanego wytworu lub przetworu papierniczego drobno pokrajanego, zalać w kolbie stożkowej pojemności 100 ml 25 ml 2n roztworu kwasu solnego i gotować pod chłodnicą zwrotną w ciągu 40 min. Otrzymany roztwór przesączyć przez średni sączek w celu oddzielenia od zawiesiny włókien.

Następnie 4 ml przesącza zmieszać z 5 ml odczynnika Schiffschena. Probówkę odstawić na przeciąg 1 godz.

Jeżeli badana próbka zawierała mocznik, to roztwór zabarwia się na kolor czerwono-purpurowy.

Reakcja powyższa daje dobre wyniki, jeżeli badany wytwór lub przetwór papierniczy zawiera więcej niż 2% żywicy.

Jeżeli wynik reakcji tego badania i wyniki reakcji z 2 badań wg 3.4.3.1 i 3.4.3.2 są pozytywne, należy uznać, że klej mocznikowo-formaldehydowy jest obecny w papierze w ilości ponad 2%.

K O N I E C