

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	N O R M A B R A N Ź O W A		BN-89
	Odczynniki Chloroform		6193-52
			Zamiast BN-74/6193-52
			Grupa katalogowa 1052

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest chloroform stabilizowany alkoholem w ilości $0,6 \div 1,0\%$, stosowany jako odczynnik chemiczny.

Chloroform ma:

- a) wzór chemiczny: CHCl_3 ,
- b) masę molową: 119,38 g/mol,
- c) inną nazwę: trójchlorometan.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W normie ustalono dwa gatunki chloroformu, oznaczone:

- cz.d.a. — czysty do analizy,
- cz. — czysty.

2.2. Przykład oznaczenia chloroformu czystego do analizy:

CHLOROFORM cz.d.a. BN-89/6193-52

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Chloroform jest cieczą niepalną, bezbarwną i przezroczystą, o charakterystycznym zapachu i słodkawym smaku, lotną i nierozpuszczalną w wodzie, z alkoholem i eterem miesza się w każdym stosunku.

3.2. Wymagania chemiczne i fizyczne — wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	Gatunki	
	cz.d.a.	cz.
a) Zawartość chloroformu, $\%(m/m)$, nie mniej niż	98,5	98
b) Zawartość stabilizatora ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), $\%(m/m)$, w granicach	$0,6 \div 1,0$	$0,6 \div 1,0$
c) Woda, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,01	0,02
d) Gęstość ρ_4^{20} , g/ml, w granicach	$1,475 \div 1,481$	$1,481 \div 1,481$
e) Pozostałość nielotna, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0006	0,002
f) Wolne kwasy i fosgen w przeliczeniu na HCl, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,0001	0,0001
g) Chlorki (Cl), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,00003	0,0001

cd. tabl. 1

Wymagania	Gatunki	
	cz.d.a.	cz.
h) Wolny chlor (Cl_2), $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,00005	0,00005
i) Aldehydy i ketony w przeliczeniu na $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\%(m/m)$, nie więcej niż	0,005	0,005
j) Zanieczyszczenia metaliczne	wg 5.3.12	wg 5.3.12
k) Substancje organiczne zwęglające się z H_2SO_4	wg 5.3.13	wg 5.3.13
l) Fosgen	wg 5.3.14	wg 5.3.14
l) Przydatność do pracy z ditizonem	wg 5.3.15	wg nie normalizuje się

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Wytyczne ogólne. Chloroform należy pakować, znakować, przechowywać i transportować zgodnie z PN-87/C-80001 oraz zgodnie z obowiązującymi przepisami w transporcie kolejowym, drogowym¹⁾.

4.2. Pakowanie

4.2.1. Opakowanie jednostkowe stanowią butelki szklane wykonane zgodnie z BN-79/6831-13 z nakrętką z tworzywa sztucznego i polietylenową lub inną chemicznie odporną uszczelką.

Zawartość: 100, 250, 500, 1000 ml.

W uzgodnieniu z odbiorcą dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania, jeżeli przeprowadzone próby wykażą, że zabezpiecza ono produkt w sposób nie gorszy od podanych opakowań i ma wymiary zgodne z zasadami systemu wymiarowego opakowań wg PN-78/O-79021.

4.2.2. Znakowanie opakowań jednostkowych należy wykonać wg PN-87/C-80001 p. 2.8.3 umieszczając dodatkowo:

- a) klasę niebezpieczeństwa 6.1 wg RID/ADR,
- b) znak niebezpieczeństwa dla substancji trujących wg PN-76/O-79251 p. 2.3.10,

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 3.

Zgłoszona przez Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe Polskie Odczynniki Chemiczne
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 29 grudnia 1989 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 marca 1991 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 12/1990, poz. 28)

c) napis „Ostrożnie środek szkodliwy“ (Chloroform zgodnie z Rozporządzeniem MZiOS należy do wykażu B)¹⁾.

4.2.3. Opakowania transportowe stanowią:

a) skrzynki z tarcicy dla odczynników wg BN-63/7161-06 odporne na narażenia mechaniczne sprawdzone wg PN-86/O-79100 odpowiednio dla grupy 2 klasy 3 i odmiany 1; pojedyncze butelki w skrzyniach należy zabezpieczyć przed rozbiciem środkiem amortyzującym i układać w 1 warstwie;

b) palety skrzynkowe z drutu typu UJC; pojedyncze butelki na paletach należy zabezpieczyć przed rozbiciem środkiem amortyzującym i układać po 3 warstwy;

c) balony szklane pojemności 40 l wg PN-83/O-79710 umieszczone w koszach metalowych wyłożonych watą drzewną.

Dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania transportowego po uprzednim uzgodnieniu z odbiorcą i przewoźnikiem oraz jeżeli zabezpiecza jakość produktu w sposób nie gorszy od ww. opakowań i ma wymiary zgodne z PN-78/O-79021 oraz jest zgodne z obowiązującymi przepisami dla przewozu materiałów niebezpiecznych.

4.2.4. Znakowanie opakowań transportowych należy wykonać zgodnie z PN-87/C-80001 p. 2.8.4 umieszczając dodatkowo:

a) znaki manipulacyjne wg PN-85/O-79252 p. 2.4.1, 2.4.3, 2.4.4 i 2.4.10,

b) klasę niebezpieczeństwa RID/ADR-6.1,

c) nalepkę ostrzegawczą wg wzoru nr 6.1. „Materiał trujący“.

4.2.5. Formowanie jednostek ładunkowych. W przypadku stosowania paletyzacji, jednostki ładunkowe należy formować na paletach o wymiarach 800×1200 mm wg PN-88/M-78216.

Ładunek na palecie należy zabezpieczyć przed przesuwaniem się i deformacją tak, aby tworzył wraz z paletą zwartą, stabilną jednostkę ładunkową i nie był wyższy niż 1,75 m.

4.3. Przechowywanie. Chloroform należy przechowywać zgodnie z PN-87/C-80001 w pomieszczeniach suchych, przewiewnych i nienasłonecznionych; w przechowywaniu układać skrzynki w 3 warstwach, a balony w 1 warstwie.

Okres gwarancji — 2 lata.

4.4. Transport. Chloroform jest materiałem niebezpiecznym kl. 6.1. lm 601, p. 15b wg RID i kl. 6.1 lm 2601, p. 15b wg ADR. Chloroform należy przewozić krytymi środkami transportu zgodnie z obowiązującymi przepisami przewozowymi dla materiałów niebezpiecznych w transporcie kolejowym i drogowym¹⁾.

Do środka transportu układać skrzynki w 4 warstwach, a balony w 1 warstwie.

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

a) sprawdzenie wymagań ogólnych (3.1),

- b) oznaczanie zawartości chloroformu (3.2a),
- c) oznaczanie stabilizatora (3.2b),
- d) oznaczanie zawartości wody (3.2c),
- e) oznaczanie gęstości (3.2d),
- f) oznaczanie pozostałości nietopnej (3.2e),
- g) oznaczanie wolnych kwasów (3.2f),
- h) oznaczanie chlorków (3.2g),
- i) oznaczanie wolnego chloru (3.2h),
- j) oznaczanie aldehydów i ketonów (3.2i),
- k) oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych (3.2j),
- l) oznaczanie substancji organicznych zwęglających się H₂SO₄ (3.2k),
- l) oznaczanie fosgeny (3.2l),
- m) oznaczanie przydatności do pracy z ditizonem 3.2l).

5.2. Pobieranie próbek. Próbki odczynnika należy pobierać zgodnie z PN-88/C-80047 przyjmując:

a) wielkość partii — 500 kg,

b) liczbę próbek jednostkowych wg PN-88/C-80047 p. 3.2.

5.3. Opis badań

5.3.1. Wytyczne ogólne. Podczas analizy, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki cz.d.a. oraz wodę destylowaną lub wodę o równoważnej czystości.

5.3.2. Sprawdzenie wymagań ogólnych. Wygląd zewnętrzny należy sprawdzić wizualnie.

5.3.3. Oznaczanie zawartości chloroformu

5.3.3.1. Zasada metody polega na chromatograficznym rozdzielaniu chloroformu od zanieczyszczeń i dodanego wzorca wewnętrznego oraz ilościowym oznaczeniu zawartości głównego składnika.

5.3.3.2. Aparatura i materiały pomocnicze

a) Chromatograf gazowy wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny lub katarometryczny.

b) Kolumna chromatograficzna długości 2,5 m, średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełniona Chromosorbem WAW o uziarnieniu 0-19-0,25 mm (60÷80 mesh) pokrytym 20%(m/m) sebacynianu dwu(2-etyloheksyłu). Kolumnę świeżo napełnioną należy wygrzać w temperaturze 120°C w ciągu 24 h przy przepływie azotu 50 ÷ 70 ml/min. Graniczna temperatura stosowania 120°C.

Dopuszcza się stosowanie innej kolumny zapewniającej rozdział chloroformu od zanieczyszczeń i wzorca wewnętrznego, np. długości 2 m, o średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełnionej Diatomitem C o uziarnieniu 0,19 ÷ 0,25 mm (60/80/mesh) pokrytym 10% oleju silikonowego DC200.

c) Mikrostrzykawką pojemności 1 µl.

d) Planimetr biegunowy, lupka lub integrator.

e) Strzykawką pojemności 2 ml.

5.3.3.3. Odczynniki

a) Azot techniczny sprężony w gat. I wg PN-71/C-84912.

b) Trójchloroetylen cz.d.a. o czystości powyżej 99,5%.

c) Powietrze techniczne sprężone wg PN-74/C-84913.

d) Wodór techniczny gat. I wg PN-61/C-84908.

5.3.3.4. Wykonanie oznaczania należy przeprowadzić w następujących warunkach pracy:

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe p. 3.

- a) przepływ azotu 40 ml/min,
- b) przepływ wodoru w granicach $40 \div 50$ ml/min lub wg instrukcji aparatu,
- c) przepływ powietrza 15-krotnie wyższy od przepływu wodoru,
- d) temperatura kolumny 60°C ,
- e) temperatura detektora 125°C ,
- f) temperatura dozownika 90°C .

Począć na ustabilizowanie się linii zerowej detektora. Za pomocą mikrostrzykawki wprowadzić do kolumny chromatograficznej 1 μl badanego chloroformu i zarejestrować chromatogram I dobierając czułość rejestratora tak, aby piki wszystkich zanieczyszczeń były zapisane przy maksymalnej czułości, przy której mieszczą się na skali papieru rejestracyjnego, a pik chloroformu przy tak zmniejszonej czułości, aby również mieścił się na skali papieru rejestracyjnego. Obliczyć czasy retencji względem chloroformu. Na chromatogramie nie powinien występować pik wzorca wewnętrznego trójchloroetyleny, tj. pik o względnym czasie retencji 1,4. W przypadku obecności piku o tym czasie retencji, przeprowadzić analizę ilościową metodą dodatku składnika oznaczonego wg PN-79/C-04960 załącznik 2 p. 6. Następnie odważyć w dowolnym szczelnie zamkniętym naczyniu pojemności 25 ml około 20,0000 g chloroformu, dodać strzykawką około 0,0500 g trójchloroetyleny i ponownie zważyć. 1 μl otrzymanej mieszanki wprowadzić do kolumny chromatograficznej i zarejestrować chromatogram II przy maksymalnej czułości, aby piki wszystkich zanieczyszczeń oraz wzorca wewnętrznego mieściły się na skali papieru rejestracyjnego. Zmierzyć za pomocą planimetru, lupki lub integratora powierzchnię pików poszczególnych zanieczyszczeń oraz powierzchnię piku trójchloroetyleny na chromatogramie II i obliczyć zawartość chloroformu (X_1) w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_1 = 100 \left(1 - \frac{G_w \cdot A_i}{G_p \cdot A_w} \right) - X_2 \quad (1)$$

w którym:

- G_w — masa trójchloroetyleny wprowadzonego do badanej próbki, g,
- G_p — masa badanego chloroformu, g,
- A_i — suma powierzchni pików zanieczyszczeń i stabilizatora,
- A_w — powierzchnia piku wzorca wewnętrznego trójchloroetyleny,
- X_2 — zawartość wody oznaczona wg 5.3.5.

5.3.3.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 0,25%.

5.3.4. Oznaczanie zawartości stabilizatora. Zawartość stabilizatora — alkoholu etylowego (X_3) obliczyć wg wzoru korzystając z danych chromatogramu II wg 5.3.3.4

$$X_3 = \frac{G_w \cdot A_s \cdot 0,5}{G_p \cdot A_w} \quad (2)$$

w którym:

- G_w, G_p, A_w — jak w 5.3.3.4,
- A_s — powierzchnia piku stabilizatora — alkoholu etylowego o względnym czasie retencji 0,3,
- 0,5 — współczynnik korekcji powierzchni alkoholu etylowego do trójchloroetyleny.

5.3.5. Oznaczanie zawartości wody

5.3.5.1. Odczynniki i roztwory. Odczynniki Karola Fischera lub van der Meulena zmienowany wg PN-81/C-04959 p. 2.5.9.

5.3.5.2. Wykonanie oznaczania. Oznaczanie zawartości wody wykonać wg PN-81/C-04959 p. 2.6.2 z odważki 30,0 g (20 ml) badanego chloroformu przy użyciu metanolu.

Zawartość wody (X_2) obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_2 = \frac{T \cdot V}{10 \cdot m} \quad (3)$$

w którym:

- T — miano odczynnika van der Meulena, mg $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$,
- V — objętość odczynnika van der Meulena zużytego do miareczkowania badanej próbki, ml,
- m — odważka badanego chloroformu, g.

Dopuszcza się wizualny sposób określenia końcowego punktu miareczkowania.

5.3.5.3. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż 0,002 $\%(m/m)$.

5.3.6. Oznaczanie gęstości wykonać wg PN-81/C-04504 p. 2.1.3 w temperaturze 20°C stosując areometr lub termoareometr typu B wg PN-85/C-04004 p. 2.1.1a).

5.3.7. Oznaczanie pozostałości nielotnej. Do platynowej lub szklanej parownicy wysuszonej uprzednio do stałej masy w temperaturze 105°C i zważonej z dokładnością do 0,0002 g odmierzyć cylindrem pomiarowym 68 ml (100 g) badanego chloroformu. Zawartość parownicy odparować do sucha na łaźni wodnej. Parownicę z pozostałością suszyć w temperaturze 105°C do stałej masy i zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Badany chloroform odpowiada wymaganiom normy, jeśli masa wysuszonej pozostałości nie przekroczy dla odczynnika:

- cz.d.a. — 0,6 mg,
- cz. — 2 mg.

5.3.8. Oznaczanie wolnych kwasów i fosgeny (w przeliczeniu na HCL)

5.3.8.1. Zasada metody polega na ekstrakcji badanej próbki wodą i miareczkowaniu ekstraktu wodnego roztworem wodorotlenku sodowego wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika.

5.3.8.2. Odczynniki i roztwory

- a) Kwas solny roztwór o $c(\text{HCl}) = 0,0100$ mol/l.
- b) Wodorotlenek sodowy roztwór o $c(\text{NaOH}) = 0,0100$ mol/l.
- c) Fenoloftaleina roztwór przygotowany wg PN-81/C-06501 p. 2.2.17.

6.3.8.3. Wykonanie oznaczania. Do 50 ml wygotowanej i oziębionej wody dodać 2 krople roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić roztworem kwasu solnego lub wodorotlenku sodowego. Do dwóch rozdzielaczy wlać po 25 ml zobojętnionej wody i do pierwszego z nich dodać 54 ml (80 g) badanego chloroformu, wyklócając zawartość przez 2 min. Po rozwarstwieniu się cieczy oddzielić dolną warstwę chloroformu, a pozostałą warstwę wodną miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do otrzymania takiego zabarwienia, jakie ma woda zobojętniona w drugim rozdzielaczu.

Zawartość wolnych kwasów nieorganicznych i fosfenu w przeliczeniu na HCl (X_4) obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_4 = \frac{V \cdot 0,00036 \cdot 100}{m} \quad (4)$$

w którym:

V — objętość roztworu wodorotlenku sodowego o $c(\text{NaOH}) = 0,0100 \text{ mol/l}$ zużytego do miareczkowania, ml,

m — odważka badanego chloroformu, g,
0,00036 — masa HCl odpowiadająca 1 ml roztworu wodorotlenku sodowego o $c(\text{NaOH}) = 0,0100 \text{ mol/l}$, g.

5.3.8.4. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż $0,00005 \%(m/m)$.

5.3.9. Oznaczanie zawartości chlorków (Cl^-)

5.3.9.1. Odczynniki i roztwory przygotowane wg PN-82/C-04518 p. 2.3.1.

5.3.9.2. Wykonanie oznaczania. 50,00 g (34 ml) badanego chloroformu umieścić w rozdzielaczu pojemności 100 ml, dodać 25 ml wody i energicznie wytrząsać w ciągu $3 \div 5$ min. Po rozdzieleniu się warstw warstwę wodną oddzielić i przesączyć przez sącdek uprzednio przemyty trzykrotnie gorącym roztworem $1 \%(m/m)$ kwasu azotowego. Przesącz umieścić w kolbie stożkowej pojemności 100 ml i dalej wykonać oznaczanie wg PN-82/C-04518 p. 2.3.3.

Badany chloroform odpowiada wymaganiom normy, jeśli powstałe po 15 min zmętnienie w roztworze badanym nie będzie silniejsze od zmętnienia w roztworze porównawczym przygotowanym równocześnie i zawierającym w tej samej objętości te same ilości odczynników oraz dla odczynnika:

cz.d.a. — $0,015 \text{ mg Cl}^-$,

cz. — $0,05 \text{ mg Cl}^-$.

5.3.10. Oznaczanie zawartości wolnego chloru

5.3.10.1. Zasada metody polega na przeprowadzeniu reakcji wydzielania jodu z jodku potasowego przez chlor w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego i porównaniu powstałego zabarwienia z zabarwieniem roztworu wzorcowego.

5.3.10.2. Odczynniki i roztwory

a) Chloroform nie zawierający wolnego chloru przygotowany w następujący sposób: 50 ml chloroformu wytrząsnąć w rozdzielaczu z 5 g wodorotlenku potasowego w ciągu 5 min, a następnie przesączyć.

b) Jodek potasowy, roztwór $10\%(m/m)$ świeżo przygotowany.

c) Kwas solny, roztwór $25 \%(m/m)$.

d) Roztwór wzorcowy zawierający chlor, przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.15 i rozcieńczony wodą w stosunku 10:990. 1 ml rozcieńczonego roztworu zawiera $0,01 \text{ mg Cl}_2$.

5.3.10.3. Wykonanie oznaczania. 50,00 g (34 ml) badanego chloroformu umieścić w cylindrze miarowym poj. 100 ml z doszlifowanym korkiem i wytrząsać przez 2 min z 1 ml roztworu jodku potasowego, 9 ml wody i 0,1 ml roztworu kwasu solnego. Badany chloroform odpowiada wymaganiom normy, jeżeli po rozdzieleniu się warstw, zabarwienie warstwy chloroformu obserwowane w przechodzącym świetle na białym tle nie będzie intensywniejsze od zabarwienia roztworu porównawczego przygotowanego równocześnie i zawierającego w tej samej objętości taką samą ilość chloroformu nie zawierającego wolnego chloru co próba badana, te same ilości odczynników oraz dla odczynnika cz.d.a. i cz. — $0,025 \text{ mg Cl}_2$.

5.3.11. Oznaczanie zawartości aldehydów i ketonów [w przeliczeniu na $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$]

5.3.11.1. Zasada metody polega na przeprowadzeniu reakcji aldehydów i ketonów z 2,4-dwunitrofenylohydrazyną, w wyniku której tworzą się 2,4-dwunitrofenylohydrazony, które w środowisku alkalicznym mają czerwoną barwę. Natężenie zabarwienia oznacza się spektrofotometrycznie lub wizualnie przez porównanie z zabarwieniem skali wzorcowej.

5.3.11.2. Aparatura

a) Kolorymetr fotoelektryczny lub spektrofotometr w zakresie światła widzialnego.

b) Kuwety o grubości warstwy pochłaniającej 10 mm.

c) Kolbki pomiarowe pojemności 25 ml i 10 ml.

d) Łażnia wodna umożliwiająca utrzymanie temperatury $60 \pm 1^\circ\text{C}$.

e) Zestaw do oczyszczania metanolu — kolba kulista pojemności 2000 ml, kolumna destylacyjna, chłodnica zwrotna i chłodnica Liebiga.

5.3.11.3. Odczynniki i roztwory

a) Metanol oczyszczony od związków karbonylowych (aldehydów i ketonów) w następujący sposób: do kolby okrągłodennej pojemności 2000 ml odmierzyć 1000 ml metanolu, dodać 5 g 2,4-dwunitrofenylohydrazyny i pięć kropli kwasu solnego o $d(\text{HCl}) = 1,18 \text{ g/ml}$. Całość ogrzewać pod chłodnicą zwrotną w ciągu $2 \div 3$ h. Następnie na miejsce chłodnicy zwrotnej nałożyć kolumnę destylacyjną, połączyć z chłodnicą Liebiga i oddestylować metanol odrzucając pierwsze 100 ml destylatu, po czym 800 ml destylatu odebrać jako metanol wolny od związków karbonylowych.

W przypadku otrzymania zabarwionego destylatu, destylat ten poddać redestylacji.

Tak przygotowany metanol należy stosować do sporządzenia innych odczynników oraz do wykonania oznaczania.

b) 2,4-dwunitrofenylohydrazyna cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: w kolbie pomiarowej pojemności 50 ml rozpuścić 0,03 g 2,4-dwunitro-

fenylohydrazyny w 40 ml metanolu, dodać 0,3 ml kwasu solnego (1,18) i uzupełnić do kreski metanolem. Roztwór ten jest trwały 1 dzień. W przypadku braku odczynnika cz.d.a. należy odczynnik czysty przekrystalizować. W tym celu 5 g 2,4-dwunitrofenylohydrazyny cz. rozpuścić w 50 ml alkoholu butylowego łagodnie ogrzewając. Otrzymany roztwór oziębic do temperatury około 0°C. Wydzielone kryształy odsączyć i przemyć 5 ml dioksonu lub alkoholu butylowego. Suszyć w temperaturze nie wyższej niż 50°C.

c) Kwas solny cz.d.a. o $d(\text{HCl}) = 1,18 \text{ g/ml}$.

d) Wodorotlenek potasowy cz.d.a., roztwór alkoholowy przygotowany w następujący sposób: w kolbie pomiarowej pojemności 50 ml rozpuścić 10 g wodorotlenku potasowego w 10 ml wody destylowanej, oziębic i uzupełnić do kreski metanolem. Roztwór ten jest trwały 1 dzień.

e) Roztwór wzorcowy podstawowy acetonu przygotowany przez rozpuszczenie 1,00 g metanolu (1,25 ml) acetonu w kolbie pomiarowej pojemności 100 ml. Objętość roztworu dopełnić do kreski metanolem. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 10 mg acetonu.

Roztwór wzorcowy roboczy przygotować przez rozcieńczenie metanolem roztworu podstawowego w stosunku 10+990. 1 ml tak rozcieńczonego roztworu roboczego zawiera 0,1 mg acetonu.

5.3.11.4. Przygotowanie wzorców i sporządzenie krzywej wzorcowej. Do siedmiu kolb pomiarowych pojemności 25 ml odmierzyć kolejno: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 8,0 i 10,0 ml roztworu wzorcowego roboczego acetonu, uzupełnić do kreski metanolem i dobrze wymieszać. Przygotowane roztwory wzorców zawierają w 1 ml kolejno: 0,004, 0,008, 0,012, 0,016, 0,02, 0,032 i 0,04 mg acetonu. Następnie z każdego przygotowanego roztworu wzorcowego odmierzyć po 1 ml do kolb pomiarowych pojemności 10 ml, dodać po 1 ml roztworu 2,4-dwunitrofenylohydrazyny, kolby zamknąć korkami i dobrze wymieszać. Równocześnie w ósmej kolbie pomiarowej przygotować ślepe próbę zawierającą 1 ml metanolu i 1 ml 2,4-dwunitrofenylohydrazyny. Wszystkie kolby ogrzewać na łaźni wodnej o temperaturze $60 \pm 1^\circ\text{C}$ przez 30 min. Następnie zawartość kolb ochłodzić do temperatury pokojowej, dodać roztworu wodorotlenku potasowego do kreski (8 ml) i wymieszać. Po upływie 5 ÷ 15 min zmierzyć absorbancję tych roztworów przy długości fali 430 nm w kuwetach o grubości warstwy pochłaniającej 10 ml względem ślepej próby. Z otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową odkładając na osi rzędnych stężenia acetonu w roztworach wzorcowych (w mg), a na osi odciętych odpowiadającą im średnią wartość absorbancji. Każdy punkt krzywej wyznaczyć z trzech równoległych pomiarów. Krzywa powinna być sprawdzona raz na trzy miesiące, a także przy zmianie odczynników i aparatu.

5.3.11.5. Wykonanie oznaczania. 3,0 g (2 ml) badanego chloroformu rozcieńczyć w kolbie pomiarowej pojemności 10 ml, dodać metanolu do kreski i wymieszać. Do kolby pomiarowej pojemności 10 ml odmierzyć 1 ml tego roztworu, dodać 1 ml roztworu 2,4-dwu-

nitrofenylohydrazyny i dalej wykonać oznaczanie wg 5.3.11.4.

Zawartość aldehydów i ketonów w przeliczeniu na aceton (X_5) obliczyć w $\%(m/m)$ wg wzoru

$$X_5 = \frac{m_0 \cdot 10 \cdot 100}{m \cdot 1000} \quad (5)$$

w którym:

m_0 — zawartość aldehydów i ketonów odczytana z krzywej wzorcowej, mg,

m — odważka badanego chloroformu, g.

Dopuszcza się wizualne zakończenie oznaczania.

Badany chloroform odpowiada wymogom normy, jeżeli zabarwienie roztworu badanego będzie mniej intensywne lub równe zabarwieniu roztworu porównawczego przygotowanego w tych samych warunkach i zawierającego te same ilości odczynników oraz:

dla odczynnika cz.d.a. — 0,015 mg $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$,

dla odczynnika cz. — 0,015 mg $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

5.3.12. Oznaczanie zanieczyszczeń metalicznych

5.3.12.1. Odczynniki. Ditizon, roztwór 0,1 $\%(m/m)$ w chloroformie.

5.3.12.2. Wykonanie oznaczania. Do 50 ml badanego chloroformu dodać 0,3 ml roztworu ditizonu i wymieszać. Powstałe zielone zabarwienie nie powinno mieć różowego ani żółtego odcienia oraz nie powinno zniknąć po upływie 10 min.

5.3.13. Oznaczanie zawartości zanieczyszczeń organicznych zwęglających się w kwasie siarkowym. Do suchego cylindra z korkiem doszlifowanym, uprzednio wymytego kwasem siarkowym, odmierzyć 20 ml badanego chloroformu, 15 ml kwasu siarkowego cz.d.a. o $d(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/l}$ oraz dla odczynnika cz.d.a. 0,2 ml formaliny. Cylinder zamknąć dokładnie korkiem, wytrząsać przez 1 min i pozostawić do rozwarstwienia się cieczy.

5.3.14. Oznaczanie zawartości fosgeny

5.3.14.1. Zasada metody polega na sprawdzeniu obecności fosgeny za pomocą papierka wskaźnikowego nasyconego aldehydem *p*-dwumetyloaminobenzoowym i dwufenyloaminą.

Brak pojawienia się zażółcenia papierka wskaźnikowego świadczy o nieobecności fosgeny w warunkach oznaczania.

5.3.14.2. Odczynniki i roztwory

a) Aldehyd *p*-dwuaminobenzoowy cz.d.a.

b) Alkohol etylowy rektyfikowany 96 $\%(V/V)$.

c) Dwufenyloamina cz.d.a.

d) Papierki wskaźnikowe przygotowane w następujący sposób: 5,0 g aldehydu *p*-dwuaminobenzoowego i 5,0 g dwufenyloaminy rozpuścić w 100 ml alkoholu etylowego i oziębic do temperatury 15 ÷ 18°C. Tak przygotowanym roztworem nasycać w ciągu 30 min paski bibuły chromatograficznej o wymiarach 10×50 mm. Następnie paski wysuszyć na powietrzu. Na paskach nie powinno pojawić się żółte zabarwienie.

Uwaga: Papierki przygotowywać tylko z bibuły chromatograficznej i w pomieszczeniu nie zawierającym fosgeny i kwasów.

5.3.14.3. Wykonanie oznaczania. Do cylindra pojemności 50 ml, o średnicy 25 ÷ 30 mm, z doszlifowanym

korciem odmierzyć 20,0 ml badanego chloroformu. W przestrzeni nad cieczą umieścić pasek papierka wskaźnikowego, szczelnie zamknąć cylinder i pozostawić na 24 h bez dostępu światła.

Badany chloroform odpowiada wymaganiom normy, jeżeli pasek bibuły nie zabarwi się na kolor żółty.

5.3.15. Próba przydatności do pracy z ditizonem

5.3.15.1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny, roztwór o $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$. Oczyścić roztwór od śladów metali przez wytrząsanie z małymi porcjami ditizonu w chloroformie do uzyskania niezmiętej warstwy ditizonowej.

b) Wodorotlenek sodowy, roztwór 5%(m/m). Oczyścić roztwór od śladów metali przez wytrząsanie z małymi porcjami ditizonu w chloroformie.

c) Roztwór wzorcowy siarczynu kadmowego zawierający jony Cd^{2+} przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.34 i rozcieńczony wodą w stosunku 10+990. 1 ml rozcieńczonego roztworu zawiera 0,01 mg Cd^{2+} .

d) Roztwór azotanu rtęciowego zawierający jony Hg^{2+} przygotowany wg PN-81/C-06503 p. 2.2.1.52 i rozcieńczony wodą w stosunku 10+90. 1 ml rozcieńczonego roztworu zawiera 0,1 mg Hg^{2+} .

5.3.15.2. Wykonanie oznaczania. 0,004 g ditizonu rozpuścić w 200 ml badanego chloroformu. Roztwór powinien mieć kolor zielony (Roztwór A).

Próba ekstrakcji alkalicznej. W kolbie stożkowej z doszlifowanym korkiem pojemności 200 ml umieścić 50 ml roztworu wodorotlenku sodowego, 0,025 mg Cd^{2+} (2,5 ml roztworu rozcieńczonego wg 5.3.15.1c) i 25 ml roztworu A wg 5.3.15.2, wstrząsnąć i pozostawić na 10 min. Zabarwienie różowe roztworu po 10 min

powinno być identyczne w odcieniu i intensywności jak zabarwienie roztworu świeżo otrzymanego w ten sam sposób.

Próba ekstrakcji kwaśnej. 25 ml roztworu A wg 5.3.15.2 rozcieńczyć badanym chloroformem do objętości 100 ml (Roztwór B). Roztwór powinien mieć kolor zielony.

W dwóch kolbach stożkowych z doszlifowanymi korkami pojemności 200 ml umieścić po 25 ml roztworu B. Do jednej kolby dodać 25 ml kwasu solnego, a do drugiej 25 ml wody. Obie wytrząsać w ciągu 10 min. Po rozdzieleniu warstw, zielone zabarwienie warstwy chloroformu w obu kolbach powinno być identyczne.

Do kolby zawierającej kwas solny dodać 0,5 mg Hg^{2+} (5 ml roztworu rozcieńczonego wg 5.3.15.1d), wstrząsnąć i pozostawić na 10 min. Odcień i intensywność zabarwienia pomarańczowego powinny być identyczne z zabarwieniem roztworu świeżo przygotowanego w ten sam sposób i pozostawionego tylko na 1 min. Na 15 s przed porównaniem wstrząsnąć.

5.4. Ocena wyników badań. Partię chloroformu należy uznać za zgodną z wymaganiami normy, jeżeli wyniki badań próbki chloroformu pobranej wg 5.2 odpowiadają wymaganiom podanym w rozdz. 3.

5.5. Interpretacja wyników. Przy obliczaniu wyników należy stosować zasady interpretacji wg PN-70/N-02120 p. 2.3.2 (Metoda Z).

5.6. Zaświadczenie o wynikach badań. Na życzenie odbiorcy do każdej partii chloroformu producent jest obowiązany wystawić i przesłać odbiorcy zaświadczenie, w którym m. in. należy podać wyniki przeprowadzonych badań.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-74/6193-52

a) wprowadzono oznaczanie zawartości procentowej chloroformu i stabilizatora metodą chromatograficzną,

b) wprowadzono oznaczanie ketonów,

c) zmieniono metody oznaczania aldehydów, wolnego chloru i fosgeny.

3. Normy i dokumenty związane

PN-85/C-04004 Ropa naftowa i przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości

PN-81/C-04504 Oznaczanie gęstości masy właściwej produktów chemicznych ciekłych

PN-82/C-04518 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości chlorków metodą turbidymetryczną

PN-81/C-04959 Oznaczanie zawartości wody metodą Karola Fischera w produktach organicznych i nieorganicznych

PN-79/C-04960 Analiza chemiczna. Chromatografia gazowa. Wytyczne ogólne opisu metody

PN-81/C-06501 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów wskaźników

PN-81/C-06503 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników roztworów do kolorimetrii i nefelometrii

PN-87/C-80001 Odczynniki i substancje specjalnie czyste. Pakowanie, przechowywanie i transport

PN-88/C-80047 Odczynniki i substancje specjalnie czyste. Ogólne wytyczne pobierania próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej

PN-61/C-84908 Wodór techniczny sprężony

PN-71/C-84912 Azot sprężony techniczny

PN-74/C-84913 Powietrze sprężone

PN-88/M-78216 Palety ładunkowe płaskie jednopłytkowe czterowieściowe bez skrzydeł drewniane 800×1200 — EUR

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

PN-89/O-79021 Opakowania. System wymiarowy

PN-86/O-79100 Opakowania transportowe. Odporność na narażenia mechaniczne. Wymagania i badania

PN-76/O-79251 Opakowania jednostkowe z zawartością. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

PN-85/O-79252 Opakowania transportowe z zawartością. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe

PN-83/O-79710 Balony szklane

BN-79/6831-13 Opakowania jednostkowe szklane. Butelki typu „POCH” do odczynników chemicznych

BN-63/7161-06 Skrzynki i komplety skrzynkowe z tarcicy do odczynników chemicznych

Ustawa z dnia 15 listopada 1984 r. Prawo Przewozowe (Dz. U. nr 53 poz. 272 z 1984 r.)

Regulamin dla międzynarodowego przewozu kolejami materiałów niebezpiecznych (RID). Załącznik B do konwencji o międzyna-

- rodowym przewozie kolejami (COTIE) (Dz. TiZK nr 7 poz. 44 z 1985 r.) wraz z późniejszymi zmianami
- Regulamin Przedsiębiorstwa PKP o ładowaniu i zabezpieczeniu przesyłek towarowych (Dz. TiZK nr 9 poz. 68 z 1985 r.)
- Zarządzenie Ministra Komunikacji z dnia 7 marca 1963 r. w sprawie ładowania samochodów ciężarowych i przyczep (Mon. Pol. nr 24 poz. 123 z 1963 r. i nr 35 poz. 250 z 1968 r.)
- Przepisy o ładowaniu wagonów towarowych. Załącznik II do Umowy o wzajemnym użytkowaniu wagonów towarowych w komunikacji międzynarodowej (RIV) (Dz. TiZK nr 15 poz. 119 z 1981 r.) wraz z późniejszymi zmianami
- Rozporządzenie Ministra Komunikacji z dnia 6 października 1987 r. w sprawie wykazu rzeczy niebezpiecznych wyłączonych z przewozu koleją oraz szczególnych warunków rzeczy niebezpiecznych dopuszczonych do przewozu (Dz. U. nr 32 poz. 169 z 1987 r.)
- Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej. Załącznik nr 4 do Umowy o międzynarodowej kolejowej komunikacji towarowej (SMGS) (Dz. TiZK nr 7 poz. 35 z 1966 r.) wraz z późniejszymi zmianami
- Rozporządzenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 2 grudnia 1983 r. w sprawie warunków i kontroli przewozu drogowego materiałów niebezpiecznych (Dz. U. nr 67 poz. 301 z 1983 r.) wraz z późniejszymi zmianami
- Ustawa z 21 maja 1963 r. Substancje trujące (Dz. U. nr 22 poz. 116 z 1963 r.)
- Rozporządzenie MZiOS z dnia 28 grudnia 1963 r. w sprawie oznaczania substancji trujących (Dz. U. nr 2 poz. 8 z 1964 r.) wraz z późniejszymi zmianami
- 4. Symbol wg SWW**
dla gatunku cz.d.a. — 1331-11,
dla gatunku cz. — 1331-44.
- 5. Autorzy projektu normy** — inż. Jadwiga Mateusiak, mgr inż. Ewa Kotowicz — Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe Polskie Odczynniki Chemiczne, Gliwice, mgr Teresa Nowosińska, mgr inż. Władysława Pawlus — Zakłady Azotowe, Tarnów.