

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	NORMA BRANŻOWA	BN-75
	Odczynniki Metanol	6193-71
		Zamiast BN-68/6191-84
		Grupa katalogowa X 52

1. WSTĘP

Przedmiotem normy jest metanol stosowany jako odczynnik chemiczny.

Metanol ma:

- a) wzór chemiczny - CH_3OH ,
- b) masę cząsteczkową - 32,043 (1961)
- c) inną nazwę - alkohol metylowy, karbinol.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości zanieczyszczeń rozróżnia się trzy gatunki metanolu oznaczone:

- ch.cz. - chemicznie czysty (*purissimum*),
- cz.d.a. - czysty do analizy (*pro analisi*),
- cz. - czysty (*purum*).

2.2. Przykład oznaczenia metanolu chemicznie czystego

METANOL ch.cz. BN-75/6193-71

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia PETROCHEMIA dnia 16 października 1975 r.
jako norma obowiązująca w zakresie produkcji i obrotu od dnia 1 lipca 1976 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 1/1976 poz. 2)

3. WYMAGANIA

Wymagania	Gatunki		
	ch.cz.	cz.d.a.	cz.
a) Wygląd	ciecz bezbarwna, przezroczysta, bez zanieczyszczeń mechanicznych		
b) Gęstość ρ_4^{20} , g/cm ³	0,7905 ÷ 0,7920		
c) Destylacja:			
- początek, °C, nie niżej niż	64,1	64,1	64,1
- koniec, °C, nie wyżej niż	64,9	65,1	65,3
d) Rozpuszczalność w wodzie	całkowita bez śladów zamętnienia		
e) Wolnych kwasów w przeliczeniu na kwas mrówkowy, %, nie więcej niż	0,0015	0,0015	0,0020
f) Wolnych alkaliów w przeliczeniu na NH ₃ , %, nie więcej niż	0,00009	0,00009	0,0005
g) Aldehydów i ketonów w przeliczeniu na aldehyd mrówkowy, %, nie więcej niż	0,003	0,005	0,007
h) Całkowita zawartość żelaza jako Fe ³⁺ , %, nie więcej niż	0,000010	0,000015	0,000020
i) Wody, %, nie więcej niż	0,03	0,05	0,10
j) Substancji ciemniejących pod wpływem kwasu siarkowego		wg 5.2.10	
k) Próba z nadmanganianem potasowym, min, nie więcej niż	30	25	20
l) Suchej pozostałości po odparowaniu, %, nie więcej niż	0,001	0,001	0,002

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Metanol należy dostarczać w butelkach ze szkła o-ranżowego wg BN-65/6831-13 po 250, 500, 1000 i 2500 cm³ z tolerancją dla objętości ±1%.

Butelki należy zamykać korkami polietylenowymi lub z drewna korkowego owiniętymi w tofian lub folię polietylenową i zabezpieczyć nakrętkami z tworzywa sztucznego. Zamknięcia powinny być szczelne. Opakowania jednostkowe należy oznakować wg PN-70/C-80001 p.4.

Na nalepkach należy umieścić czerwony pasek z napisem ostrzegawczym "łatwo palny" oraz oznaczenie klasy towaru wg RID "III a" i pasek żółty z napisem ostrzegawczym "trucizna" oraz oznaczenie klasy towaru wg RID "IVa".

Sposób umieszczania znaków - wg PN-70/C-80001 p.4.2.3.

Butelki napełnione metanolem należy pakować do opakowań transportowych (wysyłkowych) wg PN-70/C-80001 p.3.3.6.

Na opakowaniach transportowych należy umieścić co najmniej:

- a) oznaczenie wg 2.2,
- b) znak niebezpieczeństwa dla materiałów łatwo palnych wg PN-67/0-79252 p.2.3.3,
- c) znak niebezpieczeństwa dla trucizn wg PN-67/0-79252 p.2.3.5.
- d) znaki manipulacyjne wg PN-67/0-79252 p.2.4.1 i 2.4.3,
- e) informacje o właściwościach metanolu w ratownictwie:
 - pary metanolu tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową przy stężeniu metanolu $5,5 \div 36,5\%$,
 - metanol działa szkodliwie na układ nerwowy, szczególnie atakuje nerwy wzrokowe i siatkówkę,
 - dopuszczalne stężenie toksyczne par metanolu w powietrzu wynosi $0,05 \text{ mg/dm}^3$,
 - dawka śmiertelna metanolu waha się w granicach $30 \div 100 \text{ g}$,
 - zatrucie ostre występuje po kilkunastu godzinach, niekiedy po 3-4 dniach,
 - objawy zatrucia: utrata przytomności, sinica, utrudniony oddech, zapaść, silne osłabienie wzroku.

Ratownictwo

- Do likwidacji pożaru używać dwutlenku węgla, piany, proszku lub mgły wodnej.

- Przy zatruciu doustnym stosować płukanie żołądka 1÷2 procentowym roztworem kwaśnego węglanu sodowego, następnie wprowadzić 120 cm^3 5-procentowego roztworu siarczanu magnezowego.

W razie zaburzeń w układzie oddechowym i krążenia należy podawać środki nasercowe i pobudzające krążenie oraz do oddychania tlen z dodatkiem 5% dwutlenku węgla.

Dopuszcza się stosowanie innych opakowań i innych zamknięć po uprzednim uzgodnieniu między dostawcą i odbiorcą, jeżeli zabezpieczą one produkt w takim samym stopniu jak wyżej wymienione, a wymiary będą miały zgodne z obowiązującym szeregiem wymiarowym wg PN-64/P-79021.

4.2. Przechowywanie. Metanol należy przechowywać wg PN-70/C-80001 p.5.

4.3. Transport. Metanol należy przewozić wg PN-70/C-80001 p.6. Nie wolno przewozić z produktami spożywczymi.

5. BADANIA

5.1. Pobieranie próbek. Przy pobieraniu próbek należy dla wszystkich gatunków stosować postanowienia PN-70/C-80047, z tym że w przypadku opakowań o masie 250 i 500 g należy całą zawartość tych opakowań traktować jako próbki pierwotne. Do pobierania próbek wybrać taką liczbę opakowań, aby średnia próbka laboratoryjna nie była mniejsza niż 2500 cm^3 . Dopuszcza się pobieranie próbek ze zbiornika przed rozlaniem do butelek. Średnią próbkę laboratoryjną podzielić na dwie części, z których jedną przeznaczyć do badań, a drugą przechowywać do analizy rozjemczej w ciemnym i chłodnym miejscu w ciągu 3 miesięcy, w przypadku eksportu - w ciągu 6 miesięcy.

5.2. Opis badań

5.2.1. Sprawdzenie wyglądu. Do cylindra z bezbarwnego szkła o średnicy 20 mm wlać tyle badanego metanolu, aby wysokość słupa cieczy wynosiła 100 mm.

Metanol oglądany w świetle dziennym nieuzbrojonym okiem wzdłuż osi cylindra na białym tle powinien być przezroczysty, bezbarwny i nie zawierać zanieczyszczeń mechanicznych.

5.2.2. Oznaczanie gęstości wykonać za pomocą piknometru wg PN-66/C-04004.

5.2.3. Destylacja - wg PN-69/C-04512.

5.2.4. Sprawdzanie rozpuszczalności w wodzie. Do cylindra z bezbarwnego szkła pojemności 100 cm^3 , z doszlifowanym korkiem, należy odmierzyć 20 cm^3 badanego metanolu i 80 cm^3 wody, zamknąć i mieszać w ciągu 2-3 min. Po 30 min porównać badaną próbkę z wzorcem zawierającym 100 cm^3 wody w drugim takim samym cylindrze. Oglądać na czarnym tle wzdłuż osi cylindra. Badana próbka nie powinna wykazywać śladów zmętnienia.

5.2.5. Oznaczanie zawartości wolnych kwasów w przeliczeniu na kwas mrówkowy

5.2.5.1. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy, 95-procentowy.

b) Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy przygotowany w następujący sposób: 0,5 g fenoloftaleiny rozpuścić w 100 cm^3 alkoholu etylowego i dodać 0,01 N roztworu wodorotlenku sodowego do słabo różowego zabarwienia.

c) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,01 N.

d) Woda destylowana wolna od dwutlenku węgla wg PN-68/C-06500.

5.2.5.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej ze szkła borokrzemowego pojemności 300 cm³ odmierzyć 100 cm³ badanego metanolu o temperaturze 20°C, dodać 100 cm³ wody destylowanej wolnej od CO₂, wrzucić do kolby kilka szklanych perełek lub kawałków niepolewanej porcelany. W celu usunięcia dwutlenku węgla zawartość kolby ogrzać do wrzenia na łaźni wodnej i utrzymywać w stanie łagodnego wrzenia w ciągu 10 min. Po upływie 10 min natychmiast nałożyć na kolbę rurkę z wapnem sodowanym, ochłodzić, dodać 0,5 cm³ roztworu fenoloftaleiny i zmiareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do słabo różowego zabarwienia nie znikającego w ciągu 30 s.

Zawartość wolnych kwasów w przeliczeniu na kwas mrówkowy (X₁) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V \cdot 0,00046 \cdot 100}{100 \cdot \rho_4^{20}} \quad (1)$$

w którym:

- V - objętość ściśle 0,01 N roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do zmiareczkowania, cm³,
- 0,00046 - ilość kwasu mrówkowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,01 N roztworu wodorotlenku sodowego, g,
- ρ_4^{20} - gęstość metanolu oznaczona wg 5.2.2, g/cm³

5.2.5.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 10% ich średniej arytmetycznej.

5.2.6. Oznaczanie wolnych alkaliów w przeliczeniu na NH₃

5.2.6.1. Odczynniki i roztwory

- a) Alkohol etylowy, 95-procentowy.
- b) Czerwień metylowa, roztwór alkoholowy 0,1-procentowy.
- c) Kwas solny cz.d.a., roztwór 0,01 N.
- d) Woda destylowana wolna od dwutlenku węgla wg PN-68/C-06500.

5.2.6.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 300 cm³ odmierzyć 100 cm³ badanego metanolu, dodać 100 cm³ wody destylowanej, 4 krople roztworu czerwieni metylowej i zmiareczkować roztworem kwasu solnego do zmiany barwy wskaźnika.

Zawartość wolnych alkaliów w przeliczeniu na NH₃ (X₂) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{V \cdot 0,00017 \cdot 100}{100 \cdot e_4^{20}} = \frac{0,00017 \cdot V}{e_4^{20}} \quad (2)$$

w którym:

V - objętość ściśle 0,01 N roztworu kwasu solnego zużytego do zmiareczkowania, cm^3 ,

0,00017 - ilość amoniaku (NH_3) odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,01 N roztworu kwasu solnego, g,

e_4^{20} - gęstość metanolu oznaczona wg 5.2.2 g/cm^3 .

5.2.6.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, nie różniących się między sobą więcej niż o 10% ich średniej arytmetycznej.

5.2.7. Oznaczanie zawartości aldehydów i ketonów w przeliczeniu na aldehyd mrówkowy

5.2.7.1. Zasada metody polega na reakcji aldehydów i ketonów z 2,4-dwunitrofenylohydrazyną do 2,4-dwunitrofenylohydrazonów, które w środowisku alkalicznym mają czerwoną barwę. Natężenie zabarwienia oznacza się spektrofotometrycznie lub wizualnie przez porównanie z zabarwieniem skali wzorcowej.

5.2.7.2. Aparatura

a) Kolorymetr fotoelektryczny, spektrofotometr lub zestaw probówek kolorymetrycznych pojemności około 15 cm^3 o tej samej średnicy z korkami doszlifowanymi.

b) Kolby pomiarowe pojemności 25 cm^3 z doszlifowanymi korkami.

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

d) Zestaw do oczyszczania etanolu. Kolba kulista pojemności około 2000 cm^3 , kolumna destylacyjna, np. Widmera, chłodnica zwrotna i chłodnica Liebiga.

5.2.7.3. Odczynniki i roztwory

a) Alkohol etylowy cz.d.a, roztwór 96-procentowy wolny od aldehydów i ketonów. W przypadku braku takiego odczynnika należy alkohol etylowy oczyścić w następujący sposób: Do kolby kulistej pojemności 2000 cm^3 odmierzyć 1000 cm^3 alkoholu etylowego, dodać 5 g 2,4-dwunitrofenylohydrazyny i 5 kropli kwasu solnego (1,18). Całość ogrzewać pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2-3 godz. Następnie na miejsce chłodnicy nałożyć kolumnę destylacyjną, połączyć z chłodnicą Liebiga i destylować alkohol etylowy odrzucając pierwsze 100 cm^3 destylatu, po czym 800 cm^3 destylatu odebrać jako alkohol etylowy wolny od

związków karbonylowych. W przypadku otrzymania zabarwienia destylat ten należy poddać redestylacji. Tak przygotowany alkohol etylowy należy stosować do sporządzania odczynników oraz do wykonania oznaczenia.

Dopuszcza się stosowanie alkoholu metylowego wolnego od aldehydów i ketonów.

b) 2,4-dwunitrofenylohydrazyna cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: W kolbie pomiarowej pojemności 50 cm³ rozpuścić 0,3 g 2,4-dwunitrofenylohydrazyny w 40 cm³ alkoholu etylowego, dodać 0,3 cm³ kwasu solnego i uzupełnić do kreski alkoholem etylowym.

Odczynnik przygotować bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania. W przypadku braku odczynnika cz.d.a. należy odczynnik czysty przekryształizować. W tym celu 5 g 2,4-dwunitrofenylohydrazyny rozpuścić w około 50 cm³ alkoholu butylowego cz., łagodnie ogrzewając. Otrzymany roztwór oziębić do temperatury około 0°C. Wydzielone kryształy odsączyć i przemyć 5 cm³ dioksanu lub alkoholu butylowego. Suszyć w temperaturze nie wyższej niż 50°C.

c) Kwas solny cz.d.a. (1,18).

d) Wodorotlenek potasowy cz.d.a., roztwór alkoholowy przygotowany w następujący sposób: W kolbie pomiarowej pojemności 50 cm³ rozpuścić 10 g wodorotlenku potasowego w 10 cm³ wody destylowanej, oziębić i uzupełnić do kreski alkoholem etylowym. Odczynnik przygotować bezpośrednio przed oznaczeniem

e) Wzorcowy roztwór acetofenonu w alkoholu etylowym, zawierający w 1 cm³ roztworu 0,12 mg acetofenonu, co odpowiada 0,03 mg aldehydu mrówkowego.

5.2.7.4. Przygotowanie wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej.

Do 7 kolb pomiarowych pojemności 25 cm³ odmierzyć kolejno 0,05; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 i 6,0 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego acetofenonu, uzupełnić do kreski alkoholem i dobrze wymieszać. Przygotowane roztwory wzorcowe zawierają w 1 cm³ kolejno 0,0024, 0,0048, 0,0096, 0,0144, 0,0192, 0,0220 i 0,0288 mg acetofenonu, co odpowiada 0,0006, 0,0012, 0,0024, 0,0036, 0,0048, 0,0060 i 0,0072 mg aldehydu mrówkowego.

Następnie z każdego przygotowanego roztworu wzorcowego odmierzyć do próbek kolorymetrycznych kolejno po 1 cm³ roztworu, dodać po 1 cm³ roztworu 2,4-dwunitrofenylohydrazyny, próbki zamknąć doszlifowanymi korkami i dobrze wymieszać. Równocześnie w 8 próbkach przygotować ślepią próbę odmierzając 1 cm³ alkoholu etylowego i 1 cm³

2,4-dwunitrofenylohydrazyny. Wszystkie próbki ogrzewać na łaźni wodnej o temperaturze $60 \pm 1^\circ\text{C}$ w ciągu 30 min. Następnie zawartość próbek ochłodzić do temperatury pokojowej i dodać po 8 cm^3 roztworu wodorotlenku potasowego. Powinno wystąpić pomarańczowe zabarwienie. Po upływie $5 \div 15$ min zmierzyć za pomocą spektrofotometru lub kolorymetru absorbancję roztworów przy długości fali 420 nm zgodnie z instrukcją aparatu.

Sporządzić co najmniej trzy roztwory wzorcowe. Dla każdego roztworu wzorcowego wykonać $3 \div 5$ pomiarów i obliczyć z uzyskanych wyników wartość średnią absorbancji. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych stężenie aldehydu mrówkowego w roztworach wzorcowych w mg/cm^3 , a na osi odciętych odpowiadającą im wartość absorbancji.

Krzywą należy sprawdzać co najmniej raz na trzy miesiące.

5.2.7.5. Wykonanie oznaczania. Do kolby pomiarowej pojemności 25 cm^3 odmierzyć pipetą $2,5 \text{ cm}^3$ badanego metanolu, dopełnić do kreski alkoholem etylowym i dobrze wymieszać. Do próbki kolorymetrycznej odmierzyć 1 cm^3 rozcieńczonego roztworu badanego metanolu, dodać 1 cm^3 roztworu 2,4-dwunitrofenylohydrazyny i dalsze czynności wykonać analogicznie jak przy sporządzaniu wzorców. Z krzywej wzorcowej odczytać zawartość aldehydu mrówkowego.

Dopuszcza się stosowanie metody wizualnej, ale w tym przypadku przygotowanie skali wzorcowej należy wykonać w próbkach kolorymetrycznych równoległe z badaną próbką.

Zawartość aldehydów i ketonów w przeliczeniu na aldehyd mrówkowy (X_3) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_3 = \frac{a \cdot 25 \cdot 100}{2,5 \cdot \rho_4^{20} \cdot 1000} = \frac{a}{\rho_4^{20}}$$

w którym:

- a - zawartość aldehydu mrówkowego odczytana z krzywej wzorcowej natomiast przy porównaniu wizualnym zawartość aldehydu mrówkowego we wzorcu z którym porównano badaną próbkę, mg,
- $2,5$ - objętość próbki badanego metanolu pobrana do oznaczania, cm^3 ,
- ρ_4^{20} - gęstość badanego metanolu oznaczona wg 5.2.2, g/cm^3 .

5.2.7.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, nie różniących się między sobą więcej niż o 10% ich średniej arytmetycznej.

5.2.8. Oznaczanie całkowitej zawartości żelaza jako Fe^{3+}

5.2.8.1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas solny cz.d.a. (1,18).

b) Kwas siarkowy cz.d.a. (1,11).

c) Nadtlenek wodoru cz., roztwór 3-procentowy.

d) Rodanek amonowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

e) Roztwór wzorcowy żelaza (Fe^{3+}) wg PN-68/C-06500 p.3.2.1.57.

Roztwór wzorcowy zawierający 1 mg Fe^{3+} w 1 cm³ rozcieńczyć w stosunku: 10 cm³ roztworu wzorcowego i 990 cm³ wody. 1 cm³ rozcieńczonego roztworu zawiera 0,01 mg Fe^{3+} .

5.2.8.2. Wykonanie oznaczania. Do cylindra Nesslera odmierzyć 100 cm³ badanego metanolu, dodać 1 cm³ roztworu nadtlenuku wodoru i wymieszać. Po 10 min dodać 10 cm³ kwasu solnego, 10 cm³ roztworu rodanku amonowego i dobrze wymieszać. Do drugiego takiego samego cylindra wlać 100 cm³ wody destylowanej, dodać takie same ilości odczynników i wkraplać z mikrobiurety wzorcowy roztwór żelaza, stale mieszając, do osiągnięcia jednakowego zabarwienia w obu cylindrach. Po koniec miareczkowania doprowadzić poziom cieczy w obu cylindrach do jednakowej wysokości przez dodanie wody. Porównanie zabarwienia przeprowadzić w kolorymetrze optycznym. Roztwór obserwować z góry, trzymając cylindry na białym tle.

Zawartość żelaza w przeliczeniu na Fe^{3+} (X_4) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{V \cdot 0,01 \cdot 100}{100 \cdot \rho_4^{20} \cdot 1000} = \frac{V \cdot 0,00001}{\rho_4^{20}} \quad (4)$$

w którym:

V - objętość dodanego roztworu wzorcowego żelaza, cm³,

ρ_4^{20} - gęstość badanego metanolu wg 5.2.2, g/cm³

5.2.8.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż 20% ich średniej arytmetycznej.

5.2.9. Oznaczanie zawartości wody wykonać wg PN-65/C-04086 metodą bezpośrednią lub wg BN-67/6020-01.

5.2.10. Badanie zawartości substancji ciemniejących pod wpływem kwasu siarkowego

5.2.10.1. Odczynniki i roztwory

a) Dwuchromian potasowy cz.d.a., roztwór wzorcowy. W kolbie pomiarowej pojemności 100 cm^3 rozpuścić w wodzie $0,4\text{ g}$ dwuchromianu potasowego odważonego z dokładnością do $0,001\text{ g}$, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać (roztwór A). 10 cm^3 roztworu A rozcieńczyć w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm^3 do kreski wodą (roztwór B). Roztwór B należy przygotować każdorazowo,

b) Kwas siarkowy cz.d.a. (1,83).

5.2.10.2. Wykonanie oznaczania. Do 10 cm^3 badanego metanolu umieszczonego w cylindrze z doszlifowanym korkiem pojemności 50 cm^3 przemytego uprzednio kwasem siarkowym, wkraplać, oziębiając i ciągle mieszając 10 cm^3 kwasu siarkowego.

Badany metanol odpowiada:

- gatunkowi ch.cz. i cz.d.a., jeżeli badana próbka pozostanie bezbarwna,

- gatunkowi cz., jeżeli zabarwienie badanej próbki będzie intensywniejsze niż zabarwienie wzorca przygotowanego przez zmieszanie 1 cm^3 roztworu B i 19 cm^3 wody.

5.2.11. Próba z nadmanganianem potasowym

5.2.11.1. Odczynniki i roztwory

a) Kwas azotowy cz.d.a., roztwór 2 N

b) Nadmanganian potasowy cz.d.a., roztwór 0,04-procentowy. Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed oznaczaniem, stosując wodę destylowaną uprzednio wygotowaną w ciągu 30 min z dodatkiem nadmanganianu potasowego do lekko różowego zabarwienia i ochłodzoną.

c) Roztwór wzorcowy chlorku kobaltowego i azotanu uranylu. W kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 rozpuścić w małej ilości wody dokładnie odważone $2,5\text{ g}$ chlorku kobaltowego ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i $2,8\text{ g}$ azotanu uranylu [$\text{UO}_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. Dodać 10 cm^3 roztworu kwasu azotowego uzupełnić wodą do kreski i dobrze wymieszać. Roztwór ten jest trwały w ciągu 3 miesięcy.

d) Roztwór wzorcowy chlorku kobaltowego i dwuchromianu potasowego. W kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 rozpuścić $5,800\text{ g}$ azotanu kobaltowego ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i uzupełnić wodą do kreski (roztwór A). W kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 rozpuścić $0,020\text{ g}$ dwuchromianu potasowego ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) i uzupełnić wodą do kreski (roztwór B). Roztwory te można stosować przez 3 miesiące. Przed wykonaniem próby z nadmanganianem potasowym mieszać roztwór A z roztworem B w stosunku objętościowym 1 + 1.

5.2.11.2. Wykonanie oznaczenia Przygotować dwa cylindry pojemności 50 cm³ z doszlifowanymi korkami. Do jednego cylindra odmierzyć 50 cm³ roztworu wzorcowego wg 5.2.11.1 c) lub 5.2.11.1 d), a do drugiego 50 cm³ badanego metanolu (cylinder ten uprzednio przepłukać badanym metanolem).

Badaną próbkę umieścić na łaźni wodnej o stałej temperaturze 20 ± 0,2°C lub w ultratermostacie. Po 15 min wyjąć z łaźni lub ultratermostatu i dodać z mikrobiurety 1 cm³ roztworu nadmanganianu potasowego, zanotować czas, zamknąć, wymieszać, ponownie umieścić na łaźni wodnej lub w ultratermostacie.

Oznaczyć czas od momentu dodania roztworu nadmanganianu potasowego do zrównania się barwy badanej próbki z wzorcem (oglądać na białym tle).

Badane próbki chronić w czasie wykonywania oznaczania przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych.

Próbkę z nadmanganianem potasowym należy wykonać w pierwszej kolejności przed innymi oznaczeniami, zaraz po otrzymaniu metanolu do badań.

5.2.12. Oznaczanie suchej pozostałości po odparowaniu. W parownicy platynowej, kwarcowej lub ze szkła borokrzemianowego o średnicy około 50 mm odparować porcjami 100 cm³ badanego metanolu na łaźni wodnej o temperaturze wody 50 ± 60°C. Pozostałość po odparowaniu suszyć do stałej masy w temperaturze 105 ± 110°C. Pierwsze ważenie wykonać po 30 min. Wszystkie ważenia wykonać z dokładnością do 0,0002 g.

Zawartość pozostałości po odparowaniu (X_5) w procentach obliczyć ze wzoru

$$X_5 = \frac{m \cdot 100}{V \cdot e_4^{20}} \quad (5)$$

w którym:

m - pozostałość po odparowaniu, g,

e_4^{20} - gęstość badanego metanolu wg 5.2.2, g/cm³,

V - objętość badanego metanolu pobrana do odparowania.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się o więcej niż 10% ich średniej arytmetycznej.

5.3. Interpretacja wyników. Wartości liczbowe występujące w normie oraz wyniki obliczeń należy interpretować zgodnie z PN-70/N-02120 p.3.3.2 (metoda Z).

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Istotne zmiany w stosunku do BN-68/6191-84

- a) zweryfikowano ilość wymagań (wykreślono zawartość siarki)
- b) wprowadzono dodatkowo gatunek ch.cz.,
- c) zaktualizowano postanowienia odnośnie pakowania, przechowywania, transportu i pobierania próbek,
- d) zastrzono w gat.cz.d.a. wymagania dotyczące zawartości aldehydów i ketonów, zawartości żelaza oraz próby z KMnO_4 ,
- e) uzupełniono znakowanie, wprowadzono informacje dotyczące własności wybuchowych i toksycznych metanolu i ratownictwa w przypadku pożaru i zatrucia,
- f) wprowadzono jako równorzędne z metodą Fischera oznaczanie zawartości wody metodą van der Meulena,
- g) w próbie z KMnO_4 obok wzorca z azotanem uranylu wprowadzono, jako równorzędny tani wzorzec z dwuchromianem potasu.

2. Różnice w stosunku do zalecenia RS 3264-71

- a) zamiast oznaczania procentowej zawartości metanolu metodą chromatograficzną - pozostawiono destylację,
- b) pozostawiono oznaczanie zawartości żelaza
- c) pozostawiono metodę próby z nadmanganianem potasowym jak w normie BN-68/6191-84 metodą ta jest zgodna z ISO R 1387 z 1970 Metanol do użytku przemysłowego. Metoda badań,
- d) Pozostawiono metodę oznaczania zawartości aldehydów i ketonów wg BN-68/6191-84 metoda ta jest zgodna z ISO R 1387 z 1970.

3. Normy i dokumenty związane

- PN-66/C-04004 Przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości (masy właściwej)
- PN-65/C-04086 Przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości wody metodą Fischera
- PN-69/C-04512 Produkty organiczne. Oznaczanie granic temperatur wrzenia
- PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kalorymetrii i nefelometrii
- PN-70/C-80001 Odczynniki. Pakowanie, przechowywanie i transport
- PN-70/C-80047 Odczynniki. Wytyczne pobierania i przygotowania średniej próbki laboratoryjnej

- PN-64/0-79021 System wymiarowy opakowań
- PN-67/0-79252 Produkty w opakowaniach transportowych. Znaki i znakowanie. Wymagania podstawowe
- BN-65/6831-13 Opakowania szklane artykułów chemicznych. Butelki typu POCh
- BN-67/6020-01 Potencjometryczne oznaczanie zawartości wody w związkach organicznych odczynnikiem Van der Meulena
- Przepisy o przewozie koleją materiałów i przedmiotów niebezpiecznych (PMN) z dnia 15 września 1968 r. (Dz.T. i ZK nr 20, poz.84 z 1968 r.)
- Rozporządzenie Ministrów 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)
- Obwieszczenie Ministrów Komunikacji i Spraw Wewnętrznych z dnia 1 września 1972 r. w sprawie zatwierdzenia szczegółowych przepisów bezpieczeństwa ruchu przy przewozie materiałów niebezpiecznych na drogach publicznych (Dz.T. i Z.K. Załącznik do nr 26 z 1972 r. poz. 115).
- Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej - stanowiące załącznik 4 do Umowy SMGS (Dz.T. i ZP z 1966r. nr 7, poz. 35)
- Regulamin międzynarodowy dla przewozu koleją towarów niebezpiecznych RID stanowiący załącznik 1 do konwencji CİN (Dz.U. nr 21, poz. 137 z dnia 29 czerwca 1968 r.).
- Zawartość metanolu oznaczona metodą chromatograficzną wynosi nie mniej niż 99,5%.

5. Normy zagraniczne

- CSRS ČSN 68 6484-1970 Ciste chemikalie. Metanol
- NRD TGL 13129 (62) Labor und Feinchemikalien. Methanol
- ZSRR ГОСТ 6995-67 Реактивы. Метанол - яд
- PC 3264-71 Реактивы. Метанол