

PRODUKTY ORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-79
	Melamina Metody badań	6023-01
		Grupa katalogowa X 29

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy są metody badań melaminy otrzymywanej przez termiczny rozkład mocznika.

### 1.2. Rodzaje metod badań

- a) oznaczanie zawartości melaminy (2.1),
- b) oznaczanie zawartości popiołu (2.2),
- c) oznaczanie zawartości wilgoci (2.3),
- d) oznaczanie reaktywności (2.4),
- e) oznaczanie barwy roztworu melaminy w formalinie (2.5),
- f) oznaczanie zawartości żelaza (2.6),
- g) oznaczanie pH 2-procentowego roztworu melaminy w wodzie (2.7),
- h) oznaczanie przezroczystości roztworu żywicy melaminowo-formaldehydowej (2.8),
- i) oznaczanie barwy roztworu żywicy melaminowo-formaldehydowej (2.9).

## 2. METODY BADAŃ

### 2.1. Oznaczenie zawartości melaminy

**2.1.1. Zasada oznaczania** polega na wytrącaniu melaminy z roztworu w postaci szczawianu melaminy.

#### 2.1.2. Odczynniki

- a) Aceton cz. d. a.
- b) Kwas szczawiowy krystaliczny cz. d. a.

**2.1.3. Wykonanie oznaczania.** Odważyć 1 g melaminy z dokładnością do  $\pm 0,0002$  g, przenieść ilościowo do zlewki pojemności  $400 \text{ cm}^3$  i rozpuścić w  $50 \text{ cm}^3$  wody. Oddzielnie odważyć 3 g kwasu szczawiowego z dokładnością do  $\pm 0,01$  g i rozpuścić w  $25 \text{ cm}^3$  wody w zlewce pojemności  $100 \text{ cm}^3$ .

Ogrzewać jednocześnie oba roztwory i utrzymać je w temperaturze wrzenia 1 min. Roztwór kwasu szczawiowego przelać do roztworu melaminy, ciągle mieszając, i pozostawić na 1 h w temperaturze pokojowej. Do zlewki z reagentami dodać  $225 \text{ cm}^3$  acetonu o temperaturze  $20 \pm 2^\circ \text{C}$  i

umieścić zlewkę w termostacie w temperaturze  $20 \pm 2^\circ \text{C}$  na 1 h, mieszając pręcikiem 4÷5 razy. Po upływie tego czasu osad szczawianu melaminy przesączyć przez tygiel ze spiekanego szkła G3 uprzednio przemyty acetonem i wysuszony do stałej masy w temperaturze  $105 \pm 110^\circ \text{C}$ . Do ilościowego przeniesienia osadu do tygla i przemycia należy użyć dokładnie  $75 \text{ cm}^3$  acetonu o temperaturze  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ . Osad suszyć do stałej masy w temperaturze  $105 \pm 110^\circ \text{C}$ . Ochłodzić w eksykatorze przez 1 h i zważyć z dokładnością do  $\pm 0,0002$  g.

Zawartość melaminy ( $X_1$ ) należy obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{0,5865 \cdot m_1}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

w którym:

- $m_1$  - masa osadu szczawianu melaminy, g,
- $m$  - masa odważki melaminy, g,

0,5865 - mnożnik przeliczeniowy szczawianu melaminy na melaminę uwzględniający rozpuszczalność szczawianu melaminy w roztworze wodno-acetonowym.

**2.1.4. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się najwyżej o 0,2%.

### 2.2. Oznaczenie zawartości popiołu

**2.2.1. Zasada oznaczania.** Metoda polega na oznaczaniu popiołu po spaleniu próbki melaminy nad otwartym płomieniem i wyprażeniu w temperaturze  $900^\circ \text{C}$ .

**2.2.2. Wykonanie oznaczania.** W tyglu porcelanowym, uprzednio wyprażonym do stałej masy w temperaturze  $900^\circ \text{C}$  i zważonym z dokładnością do  $\pm 0,0002$  g, odważyć 10 g melaminy z dokładnością do  $\pm 0,01$  g. Zawartość tygla powoli spalać nad palnikiem do chwili, gdy przestaną wydzielać się dymy i utworzy się żółta pozostałość. Pozostałość prażyć w piecu muflowym w temperaturze  $900^\circ \text{C}$  do stałej masy, a po ochłodzeniu w eksykatorze zważyć z dokładnością do  $\pm 0,0002$  g.

Tygiel z popiołem należy zachować do oznaczania zawartości żelaza wg 2.6.

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA  
Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA  
dnia 6 listopada 1979 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1980 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 1/1980 poz. 3 )

Zawartość popiołu ( $X_2$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (2)$$

w którym:

$m$  - masa odważki melaminy, g,

$m_1$  - masa popiołu, g,

**2.2.3. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń różniących się najwyżej o 0,005%.

### 2.3. Oznaczanie zawartości wilgoci

**2.3.1. Zasada oznaczania.** Metoda polega na wysuszeniu określonej ilości melaminy do stałej masy w temperaturze  $100 \pm 105^\circ\text{C}$ .

**2.3.2. Wykonanie oznaczania.** W naczynku wagowym o średnicy  $45 \pm 55$  mm wysuszonym do stałej masy w temperaturze  $105 \pm 110^\circ\text{C}$  i zważonym z dokładnością do  $\pm 0,0002$  g odważyć około 10 g melaminy z tą samą dokładnością, po czym suszyć w suszarce w temperaturze  $100 \pm 105^\circ\text{C}$  do stałej masy. Po ochłodzeniu w eksykatorze zważyć z dokładnością do  $\pm 0,0002$  g.

Zawartość wilgoci ( $X_3$ ) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (3)$$

w którym:

$m$  - masa odważki melaminy, g,

$m_1$  - ubytek masy po wysuszeniu, g,

**2.3.3. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się najwyżej o 0,02%.

### 2.4. Oznaczanie reaktywności

**2.4.1. Zasada oznaczania.** Oznaczanie polega na pomiarze czasu potrzebnego do zakończenia zżyczenia melaminy z formaliną.

#### 2.4.2. Przyrządy

- Pehametr z elektrodami szklaną i kalomelową.
- Kolba kulista dwuszyjnapojemności  $500\text{ cm}^3$ .
- Mieszadło elektryczne z zamknięciem glicerynowym.
- Chłodnica zwrotna.
- Zegar (minutnik).
- Łaźnia wodna.
- Zlewka pojemności  $100\text{ cm}^3$ .

#### 2.4.3. Odczynniki i roztwory

- Formalina, roztwór  $37 \pm 0,5\%$  o zawartości  $5 \pm 6\%$  metanolu zobojętniony do  $\text{pH} = 8,5 \pm 0,1$  roztworem wodorotlenku sodowego. Formalina nie może zawierać polimerów formaldehydu. Barwa formaliny najwyżej  $5^\circ$  wg skali Pt-Co.
- Wodorotlenek sodowy cz. d. a, roztwór 0,1N.

**2.4.4. Wykonanie oznaczania.** Do kolby dwuszyjnej odważyć 60 g melaminy z dokładnością  $\pm 0,1$  g dodać  $110\text{ cm}^3$  roztworu formaliny. Połączyć kolbę z chłodnicą zwrotną i mieszadłem. Zanurzyć kolbę we wrzącej łaźni wodnej do  $\frac{3}{4}$  wysokości kolby i jednocześnie uruchomić mieszadło oraz zanotować czas. Po upływie 40 min pobierać pipetą w odstępach co 5 min po  $5\text{ cm}^3$  roztworu do suchej zlewki pojemności  $100\text{ cm}^3$  i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodać  $20\text{ cm}^3$  wody destylowanej o temperaturze pokojowej. Pod zlewką należy umieścić arkusz białego papieru, na którym nakreślono czarnym tuszem dwie przecinające się linie o grubości 1 mm. Za koniec oznaczania reaktywności przyjmuje się czas, kiedy linie na papierze będą niewidoczne na skutek powstałego zmętnienia.

Roztwór melaminy w formalinie zachować do oznaczania barwy wg 2.5.

**2.4.5. Wynik.** Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 5 min.

### 2.5. Oznaczanie barwy roztworu melaminy w formalinie

**2.5.1. Zasada metody** polega na porównaniu barw badanej próbki z wzorcami skali platynowo-kobaltowej.

**2.5.2. Przygotowanie skali wzorcowej** - wg BN-71/6020-02.

**2.5.3. Wykonanie oznaczania.** Po przeprowadzeniu oznaczania reaktywności gorący roztwór żywicy szybko przesączyć. Ochłodzić do temperatury  $30 \pm 35^\circ\text{C}$ , a następnie wykonać oznaczenie barwy zgodnie z BN-71/6020-02 p. 2.5.

**2.5.4. Wynik.** Wynik należy podawać z dokładnością wg BN-71/6020-02 p. 2.6.

### 2.6. Oznaczanie zawartości żelaza

**2.6.1. Zasada oznaczania** polega na tworzeniu się soli zespolonych o czerwonej barwie na skutek działania na sole żelazowe 2,2'-dwupirydylem i spektrofotometrycznym pomiarze absorbancji utworzonego kompleksu oraz odczytaniu stężenia żelaza z krzywej wzorcowej.

**2.6.2. Przyrządy.** Spektrofotometr lub fotokolorymetr z filtrem o długości fali 530 nm.

#### 2.6.3. Odczynniki i roztwory

- Chlorowodorek hydroksyloaminy cz. d. a, roztwór: 10 g chlorowodoru hydroksyloaminy rozpuścić w wodzie destylowanej w kolbie pomiarowej pojemności  $100\text{ cm}^3$  i rozcieńczyć wodą do kreski.
- 2,2'-dwupirydydyl cz. d. a., roztwór: do kolby pomiarowej pojemności  $100\text{ cm}^3$  odważyć 1 g 2,2'-dwupirydydu,

rozpuścić w 98% alkoholu etylowym i rozcieńczyć alkoholem etylowym do kreski.

c) Kwas siarkowy cz. d. a., roztwór: 1:1.

d) Octan amonowy cz. d. a., roztwór: 200 g octanu amonowego rozpuścić w 1 dm<sup>3</sup> wody destylowanej.

e) Pirosiarczan potasowy cz. d. a.

f) Roztwór wzorcowy żelaza Fe<sup>2+</sup> o stężeniu 1 mg/cm<sup>3</sup> należy przygotować wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.56. Do kolby pomiarowej pojemności 1 dm<sup>3</sup> odmierzyć 50 cm<sup>3</sup> tego roztworu i dopełnić wodą destylowaną do kreski. 1 cm<sup>3</sup> roztworu rozcieńczonego zawiera 0,05 mg żelaza (Fe<sup>2+</sup>). Roztwór można przechowywać najwyżej 3 dni.

g) Woda amoniakalna cz. d. a., roztwór 10-procentowy.

2.6.4. Sporządzanie krzywej wzorcowej. Do 7 kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup> odważyć po 3 g pirosiarczanu potasowego, a następnie odmierzyć po 2 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego, 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej oraz ilości wzorcowego rozcieńczonego roztworu żelaza wg tablicy.

Nr kolby	1	2	3	4	5	6	7
Ilość wzorcowego roztworu żelaza, cm <sup>3</sup>	0,0	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	10,0
Odpowiadająca ilość Fe <sup>2+</sup> , mg	0,0	0,05	0,10	0,15	0,25	0,35	0,50

Następnie do wszystkich kolb dodać 5 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 10 cm<sup>3</sup> roztworu octanu amonowego, 10 cm<sup>3</sup> roztworu wody amoniakalnej i 1 cm<sup>3</sup> roztworu 2,2-dwupirydyli, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Po 30 min zmierzyć na spektrofotometrze lub fotokolorymetrze absorbancję przygotowanych roztworów wzorcowych względem jednocześnie przygotowanej próby kontrolnej (kolba nr 1), przy długości fali równej 522 nm w kuwetach o odpowiedniej grubości warstwy. Z otrzymanych danych sporządzić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych stężenie żelaza w mg/100 cm<sup>3</sup> roztworu, a na osi rzędnych odpowiadające im wartości absorbancji.

Dla każdego punktu krzywej wzorcowej wykonać co najmniej trzy pomiary z trzech odrębnych odważek i za wynik przyjąć ich średnią arytmetyczną.

2.6.5. Wykonanie oznaczenia. Pozostałość po oznaczeniu popiołu wg 2.2 stopić z 3 g pirosiarczanu potasowego. Po ochłodzeniu stop rozpuścić, ogrzewając w parownicy z 2 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego i 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej, po czym przenieść do zlewki pojemności 150 cm<sup>3</sup>. Do ochłodzonego roztworu odmierzyć 5 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, 10 cm<sup>3</sup> roztworu octanu amonowego, 10 cm<sup>3</sup> roztworu wody amoniakalnej i 1 cm<sup>3</sup> roztwo-

ru 2,2-dwupirydyli. Otrzymany roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 cm<sup>3</sup> i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Po 30 min wykonać pomiar absorbancji w takich samych warunkach jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej. Z krzywej wzorcowej odczytać stężenie żelaza w mg/100 cm<sup>3</sup> roztworu odpowiadające zmierzonej absorbancji. Zawartość żelaza (X<sub>4</sub>) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{m_1 \cdot 100}{m \cdot 1000} = \frac{m_1}{10m} \quad (4)$$

w którym:

m<sub>1</sub> - zawartość żelaza odczytana z krzywej wzorcowej, g/100 cm<sup>3</sup> roztworu,

m - odważka melaminy wg 2.2, g.

2.6.6. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się najwyżej o 0,0002%.

2.7. Oznaczanie pH 2-procentowego roztworu melaminy w wodzie. W zlewce pojemności 300 cm<sup>3</sup> umieścić 2 g melaminy odważonej z dokładnością do ±0,1 g. Odmierzyć do zlewki 100 cm<sup>3</sup> świeżo przygotowanej gorącej wody destylowanej i rozpuścić melaminę, mieszając w ciągu 15 min. Po zdekantowaniu zmierzyć pH roztworu z dokładnością do 0,1 w temperaturze 20 ± 25°C za pomocą pehametru, stosując elektrody: szklaną i kalomelową.

2.8. Oznaczanie przezroczystości roztworu żywicy melaminowo-formaldehidowej

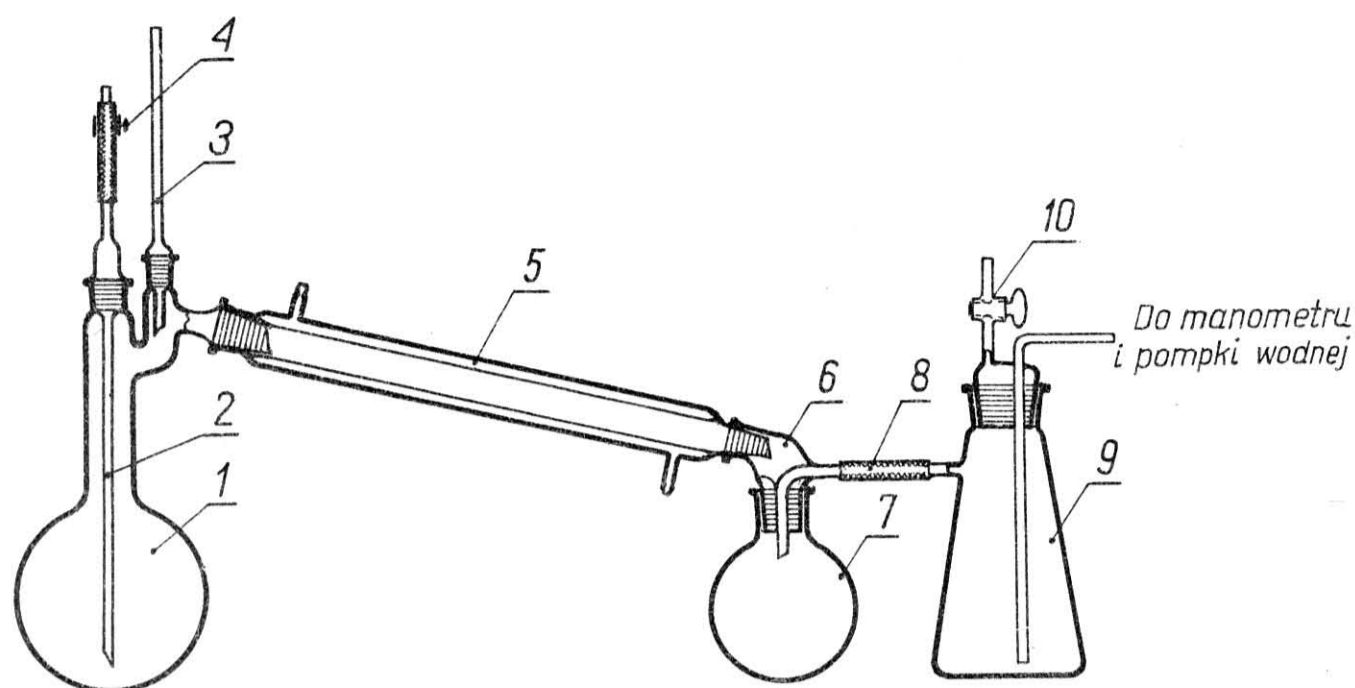
2.8.1. Zasada oznaczania. Melamina może zawierać składniki nierozpuszczalne w roztworze formaliny. Składniki te stają się widoczne po rozpuszczeniu określonej ilości melaminy w roztworze formaliny (stosunek masy formaldehyd : melamina = 3 : 1) w temperaturze 80°C. Porównuje się wizualnie zmętnienie wywołane przez te składniki z kontrolnym wzorcem graficznym.

2.8.2. Odczynniki. Formalina techniczna wg PN-74/C-88000.

2.8.3. Przyrządy. Mieszadło magnetyczne z płytą grzejną o mocy 500 W lub łożnia wodna elektryczna.

2.8.4. Przygotowanie formaliny niskometanolowej. Formalinę niskometanolową otrzymuje się w wyniku destylacji formaliny technicznej pod zmniejszonym ciśnieniem. Aparaturę do destylacji należy zestawić wg rysunku, smarując szlify smarem silikonowym.





Zestaw do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem 1 - kolba destylacyjna Cleisena pojemności 1 dm<sup>3</sup>, 2 - grubościenna rurka kapilarna o średnicy zewnętrznej 3 - 5 mm, 3 - termometr o zakresie 0-100°C, 4 - ściskacz śrubowy, 5 - chłodnica, 6 - przedłużacz, 7 - odbieralnik, 8 - grubościenna rurka gumowa, 9 - kolba ssawkowa pojemności 1 dm<sup>3</sup>, 10 - kran jednodrożny

Do kolby 1 odmierzyć cylindrem pomiarowym 650 cm<sup>3</sup> formaliny technicznej. Kolbę z formaliną umieścić w termostacie wodnym, połączyć z zestawem destylacyjnym i owinąć wystającą część kolby sznurem azbestowym. Wyciągniętą część grubościennej rurki kapilarnej 2 umieścić tak, aby była oddalona o 1 ± 2 mm od dna kolby. Podłączyć wodę do chłodnicy 5, uruchomić pompkę wodną, a ściskacz śrubowy 4 przykręcić tak, aby przez ciecz przedostawał się bardzo mały strumień pęcherzyków powietrza.

Po ustaleniu się ciśnienia w aparaturze na wartości od 160,0 do 210 hPa włączyć termostat nastawiony na temperaturę 84°C.

Po oddestylowaniu 200 cm<sup>3</sup> destylatu, głównie wody z metanolem w temperaturze 61 ± 65°C, wyłączyć termostat oraz usunąć stopniowo próżnię przez otwarcie kranu 10 na kolbie ssawkowej 9 oraz całkowite odkręcenie ściskacza śrubowego 4.

Pozostałość w kolbie destylacyjnej 1 stanowi stężona formalina niskometanolowa, której skład należy oznaczyć wg metod podanych w PN-74/C-88000 p. 5.4.1, 5.4.2 i 5.4.3.

Stężoną formalinę niskometanolową można przechowywać w temperaturze 20°C nie dłużej niż 26 dni. Skład jej wskutek polimeryzacji formaldehydu i powstawania poliglikoli wytrącających się w postaci osadu ulega ciągłej zmianie. Należy ją przed użyciem przesączyć przez sączonek fałdowany i zbadać jej skład.

Stężoną formalinę niskometanolową należy rozcieńczyć wodą tak, aby otrzymać roztwór o składzie (w przeliczeniu na masę):

- aldehyd mrówkowy (HCHO) 36,0 + 37,0%,
- metanol (CH<sub>3</sub>OH) 1,0 + 2,0%,
- kwas mrówkowy (HCOOH) nie więcej niż 0,0262%.

Następnie oznacza się barwę roztworu wg BN-71/

6020-02 p. 2.5.1. Barwa nie może przekraczać 5° w skali platynowo-kobaltowej.

2.8.5. Wykonanie oznaczenia. Do kolby stożkowej pojemności 250 cm<sup>3</sup> odważyć 50 ± 0,1 g melaminy, dodać 86 cm<sup>3</sup> roztworu formaliny (stosunek molowy melaminy i formaliny wynosi 1:3). Umieścić w kolbie mieszadło magnetyczne. Ustawić kolbę na płycie grzejnej mieszadła magnetycznego i ciągle mieszając ogrzać szybko przez około 3 min, do temperatury 80°C. Kolbę zdjąć z płyty grzejnej i po upływie około 2 min przeprowadzić wizualną ocenę przezroczystości roztworu. W przypadku braku mieszadła magnetycznego o mocy 500 W z płytą grzejącą roztwór ogrzać na łaźni wodnej, mieszając mieszadłem mechanicznym.

2.8.6. Ocena przezroczystości roztworu. Przezroczystość ocenia się w świetle dziennym wg czterostopniowej skali, stanowiąc kolbę na kartce białego papieru, na której uprzednio narysowano czarnym tuszem dwie przecinające się ze sobą linie o grubości 1 mm:

- przezroczysty - linie widoczne bardzo dobrze,
- lekko mętny - linie jeszcze dobrze widoczne,
- mętny - linie słabo widoczne,
- bardzo mętny - linie niewidoczne.

2.9. Oznaczanie barwy roztworu żywicy melaminowo-formaldehydowej. Po określeniu przezroczystości roztworu żywicy melaminowo-formaldehydowej wg 2.8, roztwór przelać do ogrzanego do 80°C cylindra Nesslera i oznaczyć barwę wg BN-71/6020-02 p. 2.5.1. W przypadku gdy występuje zmętnienie roztworu, należy przed wystąpieniem do oznaczania barwy przesączyć go przez sączonek karbowany.

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

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

<u>1. Instytucja opracowująca normę</u> - Zakłady Azotowe "Puławy", Puławy.	BN-71/6020-02 Oznaczenie barwy produktów organicznych Przepisy analityczne Voest-Alpine Montan AG i Chemie- -Linz
<u>2. Normy i dokumenty związane</u>	<u>3. Normy zagraniczne i zalecenia międzynarodowe</u>
PN-68/C-06500 Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii	Japonia JIS 1531(1957) Melamine
PN-74/C-88000 Formalina techniczna	NRD TGL 1229(1976) Grundchemikalien, Melamin technisch
PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb	ZSRR ГОСТ 7579-76 Меламин технический
	RWPG PC 4270-73 Меламин