

WYROBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO	N O R M A B R A N Ż O W A		BN-86
	Produkty organiczne		6026-63
	Kwas szczawiowy techniczny		Zamiast BN-74/6026-63
			Grupa katalogowa 1021

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest kwas szczawiowy dwuwodny techniczny otrzymywany przez utlenianie węglowodanów kwasem azotowym.

Kwas szczawiowy dwuwodny ma:

- wzór sumaryczny $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$,
- wzór strukturalny $HOOC-COOH \cdot 2H_2O$,
- masę molową 126,07 g/mol,
- inną nazwę — kwas etanodwukarboksylowy dwuwodny.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Kwas szczawiowy techniczny stosowany jest w przemyśle chemicznym, skórzanym, farmaceutycznym, włókienniczym i papierniczym.

2. PODZIAŁ I OZNACZENIE

2.1. Gatunki. W zależności od zawartości głównego składnika i ilości zanieczyszczeń rozróżnia się dwa gatunki kwasu szczawiowego technicznego, oznaczone symbolami I i II.

2.2. Przykład oznaczenia kwasu szczawiowego gatunku I:

KWAS SZCZAWIOWY TECHNICZNY I BN-86/6026-63

3. WYMAGANIA

3.1. Wymagania ogólne. Kwas szczawiowy powinien mieć postać białych kryształków. Dopuszcza się odcień szary.

3.2. Wymagania chemiczne — wg tabl. 1.

Tablica 1

Wymagania	Gatunki	
	I	II
a) Kwasu szczawiowego dwuwodnego, ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$), % (m/m),	$\geq 99,3$	≥ 96
b) Azotu całkowitego (N), % (m/m),	$\leq 0,1$	$\leq 0,2$
c) Popiołu, % (m/m),	$\leq 0,15$	$\leq 0,25$
d) Żelaza (Fe^{3+}), % (m/m),	$\leq 0,005$	$\leq 0,01$

cd. tabl. 1

Wymagania	Gatunki	
	I	II
e) Metali ciężkich (Pb^{2+}), % (m/m),	$\leq 0,002$	nie normalizuje się
f) Siarczanów (SO_4^{2-}), % (m/m),	$\leq 0,01$	nie normalizuje się
g) Substancji nierozpuszczalnych w wodzie, % (m/m),	$\leq 0,1$	nie normalizuje się

4. PAKOWANIE, PRZECHOWYWANIE I TRANSPORT

4.1. Pakowanie. Kwas szczawiowy należy pakować po 50 kg do worków z folii polietylenowej o grubości 0,04 mm, wykonanych wg wymagań określonych w PN-81/O-79781, umieszczonych w workach dzianych z tasiemek poliolefinowych wg BN-79/7671-01.

Dopuszcza się inny rodzaj i wielkość opakowania uzgodnione pomiędzy dostawcą, odbiorcą i przewoźnikiem, zabezpieczający produkt w sposób nie gorszy niż podane opakowanie oraz mający wymiary zgodne z PN-78/O-79021.

W przypadku stosowania paletyzacji opakowania należy formować na paletach 800 × 1200 mm wg PN-81/M-78216 zgodnie z PN-78/O-79021. Ładunek na paletce powinien tworzyć zwartą, stabilną jednostkę ładunkową.

Na każdym opakowaniu należy umieścić trwały napis zawierający co najmniej:

- nazwę lub znak wytwórcy,
- oznaczenie wg 2.2,
- numer partii,
- masę netto,
- liczbę warstw składowania — najwyżej 5,
- liczbę warstw ładowania — najwyżej 5,
- znak niebezpieczeństwa określający środki szkodliwe i materiały stałe żrące zgodnie z przepisami transportowymi o przewozie materiałów niebezpiecznych.

4.2. Przechowywanie. Kwas szczawiowy należy przechowywać w pomieszczeniach krytych, suchych i przewiewnych. Liczba warstw składowania nie powinna przekraczać 5.

Zgłoszona przez Zakłady Azotowe im. Pawła Findera w Chorzowie
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Chemii Przemysłowej dnia 30 kwietnia 1986 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1987 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 12/1986 poz. 23)

4.3. Transport. Kwas szczawiowy opakowany wg 4.1 należy przewozić krytymi środkami transportowymi zgodnie z obowiązującymi przepisami dla transportu kolejowego i drogowego materiałów niebezpiecznych¹⁾.

Worki z kwasem szczawiowym należy układać ściśle obok siebie na całej powierzchni środka transportowego tak, aby ładunek tworzył zwartą całość zabezpieczoną przed przesuwaniem i uszkodzeniem. Liczba warstw ładowania nie powinna przekraczać 5 ale powinna uwzględniać pełne wykorzystanie granicy obciążenia wagonu.

Kwas szczawiowy należy do klasy 8 RID/ADR p. 21 oraz zaliczony jest Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 28 grudnia 1963 r. do środków szkodliwych (WYKAZ B).

5. BADANIA

5.1. Rodzaje badań

- oznaczanie zawartości kwasu szczawiowego (3.2a),
- oznaczanie zawartości azotu całkowitego (3.2b),
- oznaczanie zawartości popiołu (3.2c),
- oznaczanie zawartości żelaza (3.2d),
- oznaczanie zawartości metali ciężkich (3.2e),
- oznaczanie zawartości siarczanów (3.2f),
- oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie (3.2g).

5.2. Wielkość partii. Partię produktu stanowi najwyżej 3000 kg kwasu szczawiowego jednego gatunku, przeznaczony dla jednego odbiorcy.

5.3. Pobieranie próbek. Przy pobieraniu próbek należy stosować wytyczne ogólne wg PN-67/C-04500.

Z każdej partii przeznaczonej do wysyłki należy wybrać w sposób losowy, w zależności od liczności partii, liczbę opakowań wg tabl. 2.

Tablica 2

Liczba opakowań w partii	Liczba opakowań, które należy wybrać dla pobierania próbek
do 15	6
16 ÷ 25	9
26 ÷ 60	12

Z każdego wylosowanego opakowania należy pobrać dwie próbki pierwotne, każda o masie co najmniej 200 g. Próbkę należy pobierać próbnikiem 16 wg PN-74/C-60008, w którym element wewnętrzny nie ma przegród.

5.4. Opis badań

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

Podane liczby mas odważek oraz dokładności ważenia należy interpretować zgodnie z PN-81/C-01055 p. 2.4.3 lub 2.4.4, jeżeli w opisie nie podano inaczej.

5.4.2. Oznaczanie zawartości kwasu szczawiowego dwuwodnego ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

5.4.2.1. Odczynniki i roztwory

a) Nadmanganian potasowy, roztwór mianowany o $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$, przygotowany wg PN-81/C-04530/02 p. 2,9,

b) Kwas siarkowy ($d = 1,84 \text{ g/l}$), roztwór (1+4).

5.4.2.2. Wykonanie oznaczania. Odważyć około 2 g badanego kwasu szczawiowego z dokładnością do 0,0002 g, rozpuścić i dopełnić wodą w kolbie pomiarowej pojemności 250 ml, a następnie wymieszać.

Z roztworu w kolbie pobrać $25 \pm 0,05 \text{ ml}$, przenieść do kolby stożkowej pojemności 300 ml, rozcieńczyć 25 ml wody, dodać 15 ml kwasu siarkowego, podgrzać do temperatury około 80°C i miareczkować roztworem nadmanganianu potasowego do wystąpienia różowego zabarwienia, trwałego przez okres co najmniej 30 s.

Zawartość kwasu szczawiowego dwuwodnego (X) obliczyć w procentach masowych wg wzoru

$$X = \frac{V \cdot 0,00630 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25} = \frac{V \cdot 6,30}{m} \quad (1)$$

w którym:

V — objętość roztworu nadmanganianu potasowego o $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,1000 \text{ mol/l}$,

zużytego na miareczkowanie próbki, ml,

m — masa odważki próbki, g,

0,00630 — masa kwasu szczawiowego dwuwodnego, odpowiadająca 1 ml roztworu nadmanganianu potasowego o $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,1000 \text{ mol/l}$, g/ml.

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,5% wyniku niższego.

5.4.3. Oznaczanie zawartości azotu całkowitego (N)

5.4.3.1. Aparatura — wg rysunku.

5.4.3.2. Odczynniki i roztwory

a) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 30% (m/m),

b) Wodorotlenek sodowy, roztwór mianowany o $c(\text{NaOH}) = 0,25 \text{ mol/l}$, przygotowany wg PN-81/C-04530/01 p. 2,2.

c) Kwas siarkowy, roztwór mianowany o $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \text{ mol/l}$, przygotowany wg PN-81/C-04530/01 p. 2,1.

d) Stop Devardy, sproszkowany.

e) Wskaźnik mieszany: czerwień metylowa — błękit metylenowy, przygotowany wg PN-81/C-06501 p. 2,4.

5.4.3.3. Wykonanie oznaczania. Odważyć 10,0 g badanego kwasu szczawiowego, przenieść do kolby kulistej służącej jako kolba destylacyjna i dodać około 200 ml wody. Do kolby stożkowej służącej jako odbieralnik odmierzyć 50,0 ml kwasu siarkowego, rozcieńczyć około 50 ml wody, dodać 2-3 krople wskaźnika

¹⁾ Patrz Informacje dodatkowe.

rozpuszczenia się pozostałości, dodając 2 — 3 krople roztworu nadtlenu wodoru i odparować na łaźni do sucha. Do suchej pozostałości dodać 5 ml kwasu solnego o $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$, ogrzewać do rozpuszczenia się osadu, rozcieńczyć za pomocą około 10 ml gorącej wody i ostudzić. Roztwór przenieść ilościowo z tygla do kolby pomiarowej pojemności 200 ml, dopełnić wodą do kreski i wymieszać (roztwór A_1).

Roztwór A_1 należy zachować do oznaczania zawartości metali ciężkich wg 5.4.5.

Jeżeli roztwór A_1 nie jest klarowny, należy go przesączyć przez ilościowy sącdek średniej gęstości do suchego naczynia, odrzucając pierwszą część przesączu.

Z klarownego roztworu A_1 pobrać 10,0 ml, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 50 ml, dodać 1 ml kwasu solnego 25% (m/m), 5 ml roztworu tiocyjanianu amonowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Równoległe przygotować próbkę porównawczą.

Do kolby pomiarowej pojemności 50 ml odmierzyć taką objętość 1 roztworu wzorcowego roboczego, aby zawierała podaną poniżej masę żelaza (Fe^{3+}), rozcieńczyć wodą do około 10 ml i postępować dalej identycznie jak z badaną próbką, a po 2 min zmierzyć absorbancję roztworów wg PN-81/C-04521/03 p. 6a.

Badany kwas szczawiowy odpowiada wymaganiom normy, jeżeli absorbancja roztworu badanego nie jest wyższa od absorbancji roztworu porównawczego zawierającego

dla gatunku I 0,025 mg Fe^{3+} ,

dla gatunku II 0,05 mg Fe^{3+} .

5.4.6. Oznaczanie zawartości metali ciężkich (Pb^{2+})

5.4.6.1. Odczynniki i roztwory — wg PN-80/C-04515 p. 2.4.3.

5.4.6.2. Wykonanie oznaczania. Z klarownego roztworu A_1 (lub z otrzymanego przesączu) pobrać 20,0 ml, przenieść do cylindra kolorymetrycznego i wykonać oznaczenie wg PN-80/C-04515 p. 2.4, sposobem wg 2.4.4 z tą różnicą, że nie należy zubożniać badanej próbki przed dodaniem winianu potasowo-sodowego.

Roztwór porównawczy powinien zawierać

dla gatunku I 0,02 mg Pb^{2+} .

5.4.7. Oznaczanie zawartości siarczanów (SO_4^{2-})

5.4.7.1. Odczynniki i roztwory — wg PN-82/C-04519 p. 2.3.1a), c), h), i) oraz

a) Alkohol metylowy.

b) Węglan sodowy, roztwór 5% (m/m).

c) Kwas azotowy ($d = 1,4 \text{ g/ml}$).

5.4.7.2. Wykonanie oznaczania. Odważyć 8,00 g badanego kwasu szczawiowego, przenieść ilościowo do szerokiego tygla porcelanowego pojemności 50 ml, do-

dać 10 ml alkoholu metylowego, 1 ml roztworu węgla-
nu sodowego i ogrzewać pod wyciągiem (powstający
szczawian metylu jest szkodliwy) na elektrycznej płycie
grzejnej, utrzymując próbkę w słabym wrzeniu, do zani-
ku gęstych, białych dymów, a następnie ogrzewać in-
tensywnie jeszcze przez 10 min i ostudzić. Do tygla
dodać 1 ml kwasu azotowego tak, aby zwilżyć nim
ścianki tygla, odparować do sucha, przenieść tygiel
do pieca muflowego i przez około 20 min ogrzewać
w temperaturze 450°C , a następnie ostudzić. Suchą
pozostałość w tyglu rozpuścić przez ogrzanie z 5 ml
wody, do której dodano 1 ml kwasu solnego 25% (m/m),
odparować na wrzącej łaźni do sucha, rozpuścić w oko-
ło 20 ml gorącej wody i ostudzić.

Roztwór przenieść ilościowo do kolby pomiarowej
pojemności 50 ml, dopełnić wodą do kreski i wymie-
szać.

Jeżeli roztwór nie jest klarowny, należy go przesączyć
przez mały, suchy sącdek ilościowy średniej gęstości
do suchego naczynia odrzucając pierwszą część prze-
sączu.

Z klarownego roztworu pobrać 25,0 ml, przenieść do
zlewki pojemności 100 ml, uzupełnić objętość roztworu
do 46 ml przez dodanie 21 ml wody i wykonać ozna-
czanie wg PN-82/C-04519, wariant II p. 2.5.3, nie zo-
bojętniając próbki.

Roztwór porównawczy powinien zawierać
dla gatunku I 0,4 mg SO_4^{2-} .

5.4.8. Oznaczanie zawartości substancji nierozpusz-
czalnych w wodzie. Odważyć 20,0 g badanego kwasu
szczawiowego do zlewki pojemności 400 ml, rozpuścić
w około 200 ml gorącej wody i postępować dalej wg
PN-54/C-04517.

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią
arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoleg-
łych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza
10% wyniku niższego.

5.5. Interpretacja wyników. Wartości liczbowe wyma-
gań i wyniki końcowe oznaczeń należy porównywać
stosując metodę Z wg PN-70/N-02120.

5.6. Ocena wyników badań. Partię produktu można
uznać za zgodną z wymaganiami normy, jeżeli wyniki
badań próbki kwasu szczawiowego pobranej wg 5.3 od-
powiadają wymaganiom podanym w rozdz. 3.

5.7. Zaświadczenie wytwórcy o wynikach badań. Dla
każdej partii produktu wytwórca obowiązany jest wy-
stawić i przesłać odbiorcy zaświadczenie, w którym
między innymi należy podać wyniki przeprowadzonych
oznaczeń.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Zakłady Azotowe im. Pawła
Findera, Chorzów.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-74/6026-63

a) podwyższono zawartość kwasu szczawiowego dla gatunku
I i II,

b) obniżono zawartość popiołu dla gatunku I i II,

c) zrezygnowano z oznaczania zawartości chlorków (Cl^-),

d) uaktualniono przepisy transportowe.

3. Normy i dokumenty związane

PN-81/C-01055 Analiza chemiczna. Wytyczne wykonywania badań

- PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowywania próbek
- PN-80/C-04515 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości metali ciężkich
- PN-54/C-04517 Chemiczne badania i próby. Oznaczanie substancji nierozpuszczalnych w wodzie w produktach chemicznych
- PN-82/C-04519 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości siarczanów w bezbarwnych roztworach metodą turbimetryczną
- PN-81/C-04521/03 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości żelaza metodą kolorymetryczną z zastosowaniem tiocyjanianu (rodanku) amonowego.
- PN-81/C-04530/01 Analiza chemiczna. Przygotowanie tirantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach kwas-zasada (alkacymetrycznych)
- PN-81/C-04530/02 Analiza chemiczna. Przygotowanie tirantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach utleniająco redukujących (redoks)
- PN-81/C-06501 Analiza chemiczna. Przygotowanie wskaźników roztworów
- PN-74/C-60008 Próbniki do pobierania próbek produktów bezkształtnych
- PN-81/M-78216 Palety ładunkowe płaskie jednopłytowe czterowieściowe bez skrzydeł drewniane 800×1200 — EUR
- PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb
- PN-78/O-79021 Opakowania. System wymiarowy
- PN-81/O-79781 Opakowania jednostkowe z tworzyw sztucznych. Torby z folii polietylenowej zgrzewane
- BN-79/7671-01 Worki dziane z tasiemek poliolefinowych
Ustawa z dnia 15 listopada 1984 r. — Prawo przewozowe (Dz. U. Nr 53, poz. 272 z 1984 r.).
- Regulamin Przedsiębiorstwa PKP o ładowaniu i zabezpieczaniu przesyłek towarowych (Dz. T. i Z.K. Nr 9, poz. 68 z 1985 r.).
- Przepisy o ładowaniu wagonów towarowych. Załącznik II do Umowy o wzajemnym użytkowaniu wagonów towarowych w komunikacji międzynarodowej (RIV). (Dz.T. i ZK. Nr 15, poz. 119 z 1981 r.) wraz z późniejszymi zmianami.
- 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 przewozie kolejną materiałów i przedmiotów niebezpiecznych (PMN) obowiązujące od dnia 15 września 1968 r. (Dz. T. i Z.K. Nr 20, poz. 84 z 1968 r.) wraz z późniejszymi zmianami.
- Specjalne warunki przewozu towarów niebezpiecznych w międzynarodowej komunikacji kolejowej. Załącznik Nr 4 do Umowy o międzynarodowej kolejowej komunikacji towarowej (SMGS). (Dz.T. i Z.K. 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.
- Regulamin dla międzynarodowego przewozu kolejami towarów niebezpiecznych (RID). Załącznik B do konwencji o międzynarodowym przewozie kolejami (COTIP). (Dz.T. i Z.K. Nr 7, poz. 44 z 1985 r.) wraz z późniejszymi zmianami.
- 4. Symbol wg SWW — 1241-521.**
- 5. Autorzy projektu normy —** inż. Jerzy Szaton, inż. Aleksandra Wartak-Iżycka, Zakłady Azotowe im. P. Findera, Chorzów.