

NADTLENEK WODORU

STABILIZOWANE ROZTWORY WODNE 35; 49,5; 50 i 60%

WT-2012/ZA-3

1. PRZEDMIOT WARUNKÓW TECHNICZNYCH

Przedmiotem Warunków Technicznych jest nadtlenek wodoru w postaci stabilizowanych 35; 49,5; 50 i 60% roztworów wodnych, otrzymywany w procesie antrachinonowym, a następnie zatężony. Roztwory nadtlenku wodoru są nietrwałe i rozkładają się z wydzieleniem tlenu. Katalizatorami rozkładu są metale (np. żelazo, miedź, chrom, mangan, platyna, srebro), ich sole, węgiel drzewny, kurz z powietrza, środki redukujące, substancje organiczne.

W zależności od stężenia i stopnia czystości rozróżnia się następujące rodzaje nadtlenku wodoru:

- nadtlenek wodoru; stabilizowany 35% roztwór wodny,
- nadtlenek wodoru; stabilizowany 49,5% roztwór wodny,
- nadtlenek wodoru; stabilizowany 50% roztwór wodny,
- nadtlenek wodoru; stabilizowany 60% roztwór wodny,
- nadtlenek wodoru; stabilizowany 49,5% roztwór wodny dla przemysłu celulozowo – papierniczego,
- nadtlenek wodoru; stabilizowany 50% roztwór wodny dla przemysłu celulozowo – papierniczego.

2. WYMAGANIA

2.1. WYMAGANIA OGÓLNE

Nadtlenek wodoru w postaci stabilizowanych 35; 49,5; 50 i 60% roztworów wodnych oraz 49,5 i 50% roztwór wodny dla przemysłu celulozowo - papierniczego jest cieczą przezroczystą i bezbarwną.

2.2. WYMAGANIA SZCZEGÓLWE

2.2.1. Wymagania szczególne dla nadtlenku wodoru w postaci stabilizowanych 35; 49,5; 50 i 60% roztworów wodnych przedstawiono w Tabelicy 1.

Tabelica 1

Lp.	Wymagania	Jednostka miary	Rodzaje			
			35 %	49,5%	50 %	60 %
1	Zawartość H ₂ O ₂	% (m/m)	co najmniej 35	49,0 ÷ 49,9	co najmniej 50	60
2	Zawartość wolnych kwasów [jako H ₂ SO ₄] nie więcej niż	% (m/m)	0,02	0,02	0,02	0,02
3	Stabilność* nie więcej niż	%	5	5	5	5
4	Zawartość fosforanów [jako PO ₄ ³⁻] nie więcej niż	mg/l	300	400	400	450

* stabilność - stopień rozkładu w temperaturze 96^oC w czasie 16 godz.

NADTLENEK WODORU

STABILIZOWANE ROZTWORY WODNE 35; 49,5; 50 i 60%

WT-2012/ZA-3

2.2.2. Wymagania szczegółowe dla nadtlenuku wodoru w postaci stabilizowanego 49,5 i 50 % roztworu wodnego dla przemysłu celulozowo-papierniczego przedstawiono w Tablicy 2.

Tablica 2

Lp.	Wymagania	Jednostka miary	Wartość	
1	Zawartość H ₂ O ₂	% (m/m)	49,0 ÷ 49,9	co najmniej 50
2	Zawartość wolnych kwasów nie więcej niż	mmol/l	1,5	1,5
3	Stabilność* nie więcej niż	%	2	2
4	Zawartość fosforanów [jako PO ₄ ³⁻] nie więcej niż	mg/l	400	400

* stabilność - stopień rozkładu w temperaturze 96⁰C w czasie 16 godz.

3. ELEMENTY OZNAKOWANIA

Oznakowanie opakowania nadtlenuku wodoru musi być umieszczone w miejscu widocznym, pozostawać nieusuwalne oraz wyraźnie czytelne.

Oznakowanie opakowania powinno zawierać następujące elementy:

- nazwę, adres, numer telefonu i logo producenta
- nazwę handlową produktu
- numer indeksowy zgodny z Załącznikiem VI Rozporządzenia (WE) nr 1272/2008
- nominalną ilość produktu
- piktogramy określające rodzaj zagrożenia określone w pkt. 2.2. karty charakterystyki
- hasło ostrzegawcze: Niebezpieczeństwo
- zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia określone w pkt. 2.2. karty charakterystyki
- zwroty wskazujące środki ostrożności określone w pkt. 2.2. karty charakterystyki
- datę produkcji
- numer partii
- warunki przechowywania wg pkt. 5 warunków technicznych
- nalepka ostrzegawcza dla materiałów utleniających klasy 5.1 wg wzoru RID/ADR , i materiałów żrących klasy 8 wg RID/ADR
- znaki manipulacyjne: „Góra, nie przewracać” oraz "Chronić przed nagrzeniem (ciepłem)" wg PN-EN ISO 780:2001.
- znak $\begin{pmatrix} u \\ n \end{pmatrix}$ na dużych pojemnikach do pakowania luzem (DPPL) oraz na kanistrach.

Cysterny kolejowe, autocysterny oraz kontenery powinny być zaopatrzone w następujące trwale przytwierdzone elementy:

- nalepka ostrzegawcza dla materiałów utleniających klasy 5.1. wg wzoru RID/ADR , i materiałów żrących klasy 8 wg RID/ADR

NADTLENEK WODORU


STABILIZOWANE ROZTWORY WODNE 35; 49,5; 50 i 60%

WT-2012/ZA-3

- tablica ADR zawierająca numer rozpoznawczy zagrożenia: 58 oraz numer UN: 2014

4. PAKOWANIE

Nadtlenek wodoru w postaci stabilizowanych 35; 49,5; 50 i 60% roztworów wodnych należy ładować do cystern, autocystern, kontenerów oraz dużych pojemników do przewozu luzem (DPPL) przeznaczonych specjalnie do przewozu tego produktu i posiadających dopuszczenie Kolejowego Dozoru Technicznego lub pakować do kanistrów z tworzyw sztucznych oznakowanych zgodnie z wymaganiami przepisów o transporcie materiałów niebezpiecznych. Opakowania powinny mieć atest Centralnego Ośrodka Badawczo-

Rozwojowego Opakowań uprawniający do nadania znaku  na opakowaniu.

Cysterny, autocysterny i kontenery powinny być zaopatrzone w urządzenia odpowietrzające, natomiast kanistry i duże pojemniki do przewozu luzem (DPPL) w przynajmniej jedną nakrętkę z kanałem odpowietrzającym.

Przed załadunkiem nadtlenu wodoru należy upewnić się, że wewnątrz cysterny, autocysterny, kontenera, opakowania (tj. DPPL, kanistra) nie zostało zanieczyszczone.

5. PRZECHOWYWANIE

Nadtlenek wodoru w postaci stabilizowanych 35; 49,5; 50 i 60% roztworów wodnych w opakowaniach należy przechowywać w zadaszonych, chłodnych, suchych, dobrze wentylowanych, bezpiecznych pod względem pożarowym pomieszczeniach. Unikać bezpośredniego działania promieni słonecznych, źródeł ciepła, gorących powierzchni i otwartego ognia. Produkt może być również przechowywany w zbiornikach stokażowych zaopatrzonych w odpowiednie odpowietrzenie, urządzenia do napełniania i opróżniania. Na zbiornikach powinien być umieszczony napis podający nazwę produktu. Dopuszcza się stosowanie następujących materiałów konstrukcyjnych:

- niektóre typy stali kwasoodpornej (316 L),
- polietylen wysokiej gęstości (HDPE).

Przed pierwszym napełnieniem zbiorniki stokażowe muszą być odpowiednio wyczyszczone i spasywowane.

W czasie przechowywania należy chronić roztwory wodne nadtlenu wodoru przed wszelkimi zanieczyszczeniami.

Nie przechowywać razem z: alkaliami, reduktorami, solami metali (ryzyko rozkładu), rozpuszczalnikami organicznymi (niebezpieczeństwo wybuchu).

6. TRANSPORT

Roztwory wodne nadtlenu wodoru należy transportować zgodnie z obowiązującymi przepisami dotyczącymi międzynarodowego przewozu drogowego/kolejowego towarów niebezpiecznych.

Według przepisów RID/ADR nadtlenek wodoru w postaci stabilizowanych 35; 49,5; 50 i 60% roztworów wodnych jest zaliczany do klasy 5.1. „Materiały utleniające”, Numer UN: 2014.

W czasie transportu opakowania z produktem należy zabezpieczyć przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych.

7. BADANIA

7.1. PROGRAM BADAŃ

Program badań dla roztworów stabilizowanych 35; 49,5; 50 i 60% podano w Tablicy 3.

Tablica 3

Rodzaje badań	Wymagania wg	Opis badań wg
a) sprawdzenie wymagań ogólnych	2.1	7.4
b) oznaczanie zawartości nadtlenu wodoru	2.2.1.1	7.5

NADTLENEK WODORU

STABILIZOWANE ROZTWORY WODNE 35; 49,5; 50 i 60%

WT-2012/ZA-3

c) oznaczanie zawartości wolnych kwasów	2.2.1.2	7.6.1
d) oznaczanie stabilności (stopnia rozkładu)	2.2.1.3	7.7
e) oznaczanie zawartości fosforanów	2.2.1.4	7.8

Program badań dla nadtlenu wodoru stabilizowanego 49,5 i 50% roztworu wodnego dla przemysłu celulozowo - papierniczego podano w Tablicy 4.

Tablicy 4

Rodzaje badań	Wymagania wg	Opis badań wg
a) sprawdzenie wymagań ogólnych	2.1	7.4
b) oznaczanie zawartości nadtlenu wodoru	2.2.2.1	7.5
c) oznaczanie zawartości wolnych kwasów	2.2.2.2	7.6.2
d) oznaczanie stabilności (stopnia rozkładu)	2.2.2.3	7.7
e) oznaczanie zawartości fosforanów	2.2.2.4	7.8

7.2. WIELKOŚĆ PARTII

Partię wodnego roztworu nadtlenu wodoru stanowi zawartość jednego kontenera, cysterny, autocysterny lub jego ilość w jednakowych opakowaniach do jednorazowego odbioru.

7.3. POBÓR PRÓBEK

Wykonać zgodnie z PN-67/C-04500. Z każdej cysterny należy pobrać z różnych głębokości trzy próbki pierwotne o objętości co najmniej 500 ml. Próbki należy pobierać próbnikiem 1 wg PN-74/C-60008. W przypadku braku próbnika dopuszcza się pobieranie próbek przy użyciu czerpaka ręcznego. Średnią próbkę laboratoryjną należy pobrać w ilości co najmniej 1000 ml do butelki ze szkła borokrzemowego lub butelki z polietylenu z korkiem posiadającym kanalik wydechowy. Ze względu na żrący charakter produktu należy zachować szczególne środki ostrożności, zarówno przy pobieraniu próbek jak i przy wykonywaniu analiz. Należy również stosować środki ochrony osobistej, zwłaszcza ochrony oczu. Dopuszcza się pobór próbki ze zbiornika stokażowego lub rurociągu napełniającego. W przypadku opakowań jednostkowych z każdej partii przeznaczonej do odbioru należy wybrać w sposób losowy, w zależności od liczności partii, liczbę opakowań, z których pobierane będą próbki, zgodnie z Tablicą 2 normy PN-91/C-84102 p. 5.3.

7.4. SPRAWDZANIE WYMAGAŃ OGÓLNYCH

Wykonać zgodnie z PN-91/C-84102 p. 5.4.2.

7.5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI NADTLENU WODORU.

Wykonać zgodnie z PN-91/C-84102 p. 5.4.3.

7.6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WOLNYCH KWASÓW.

7.6.1. Oznaczanie zawartości wolnych kwasów dla nadtlenu wodoru w postaci stabilizowanych 35;

NADTLENEK WODORU

STABILIZOWANE ROZTWORY WODNE 35; 49,5; 50 i 60%

WT-2012/ZA-3

49,5; 50 i 60% roztworów wodnych.

7.6.1.1. Zasada metody.

Metoda polega na miareczkowaniu rozcieńczonej próbki mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego w obecności wskaźnika mieszanego.

7.6.1.2. Odczynniki i roztwory.

- wodorotlenek sodowy, roztwór mianowany o stężeniu 0.1 mol/l przygotowany wg PN-81/C-04530/01 p.2.2.,
- wskaźnik mieszany przygotowany z czerwieni metylowej i błękitu metylenowego wg PN-81/C-06501 p. 2.4.4.,
- woda destylowana nie zawierająca dwutlenku węgla wg PN-89/C-06500 p. 2.2.148.

7.6.1.3. Wykonanie oznaczania.

Do kolby stożkowej o pojemności 500 ml należy odważyć około 10g próbki z dokładnością do 0,0002g, dodać 200 ml wody destylowanej nie zawierającej dwutlenku węgla, dodać 5 kropeł wskaźnika mieszanego i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego do zmiany zabarwienia fioletowego na jasnozielone.

Zawartość wolnych kwasów w przeliczeniu na H₂SO₄, wyrażoną jako procent (m/m) obliczyć według wzoru:

V_1 - objętość roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania, [ml],

$$X = \frac{V_1 \cdot c_1 \cdot 0,049 \cdot 100}{m}$$

c_1 - stężenie molowe roztworu wodorotlenku sodowego, [mol/l],

0,049 - ilość gramów kwasu siarkowego równoważna 1 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/l, [(g-l)/(mol·ml)],

m - masa próbki, [g].

7.6.1.4. Wynik końcowy oznaczania.

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza 0,002 % (m/m).

7.6.2. Oznaczanie zawartości wolnych kwasów dla nadtlenu wodoru stabilizowanego 49,5 i 50 % roztworu wodnego dla przemysłu celulozowo – papierniczego.

Wykonać zgodnie z PN-91/C-84102 pkt. 5.4.4.

7.7. OZNACZANIE STABILNOŚCI (STOPNIA ROZKŁADU).

Wykonać zgodnie z ISO/DIS 7161:1984.

7.8. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI FOSFORANÓW.

NADTLENEK WODORU

STABILIZOWANE ROZTWORY WODNE 35; 49,5; 50 i 60%

WT-2012/ZA-3

7.8.1. Zasada metody.

Metoda polega na wytrąceniu fosforanów w postaci osadu fosforomolibdenianu amonu, po uprzednim rozłożeniu nadtlenu wodoru. Wyznacza się równoważną ilość wodorotlenku sodu użytą do rozpuszczenia osadu.

7.8.2. Odczynniki i roztwory.

- a) wodorotlenek sodowy, roztwór mianowany o stężeniu 0,8 mol/l przygotowany wg PN-81/C-04530/01 p.2.2.2.2.,
- b) kwas solny, roztwór mianowany o stężeniu 0,8 mol/l przygotowany wg PN-81/C-04530/01 p.2.1.,
- c) fenoloftaleina - 1 % roztwór w etanolu wg PN-81/C-06501 wg tablicy 1, p. 17,
- d) molibdenian amonu - roztwór przygotowany wg następującej procedury:
 - roztwór 1: 99,45g molibdenianu amonu rozpuścić w 250 ml wody destylowanej,
 - roztwór 2: 400 ml kwasu azotowego o gęstości 1,42 g/cm³ rozcieńczyć z 710 ml wody destylowanej,
 - roztwór 3: do roztworu 1 wlać powoli stale mieszając roztwór 2, otrzymany roztwór schłodzić i przelać do butelki,
- e) wodorotlenek sodowy - roztwór 20 % w wodzie destylowanej,
- f) kwas azotowy cz. d. a. o gęstości $d = 1,394 \text{ g/cm}^3$,
- g) kwas solny cz. d. a. o gęstości $d = 1,183 \text{ g/cm}^3$,
- h) azotan amonu cz. d. a.,
- i) azotan potasu roztwór wodny 10 %.

7.8.3. Wykonanie oznaczania.

Do cylindra o pojemności 1 l odmierzyć 50 ml próbki. Ostrożnie (małym strumieniem po ściance cylindra) dodać 5 ml 20 % roztworu wodorotlenku sodu. Rozkład rozpocznie się po upływie 6 - 10 minut. Przy wystąpieniu gwałtownego wrzenia dodawać porcjami wodę destylowaną. Roztwór przelać do zlewki o pojemności 500 ml, zatężyć przez odparowanie do około 1/3 jego objętości. Pozostawić do ostygnięcia. Dodać następnie 5 kropeł fenoloftaleiny, zobojętnić stopniowo dodając kwas azotowy o gęstości $d=1,394 \text{ g/cm}^3$, 4 ml kwasu solnego o gęstości $d = 1,183 \text{ g/cm}^3$ i 1,5 - 2 g azotanu amonu. Gotować przez 15 minut. Ostudzić do temperatury 60 °C, dodać 50 ml roztworu molibdenianu amonu. Roztwór pozostawić do wytrącenia się żółtego osadu. Roztwór przesączyć, osad przemyć 50 ml wodnego roztworu azotanu potasu, przemywać wodą do zaniku kwaśnego odczynu. Osad wraz z bibułą przenieść do zlewki dodając 75 ml wody destylowanej i dodawać porcjami odmierzoną objętość wodorotlenku sodu przygotowanego wg p. 7.8.2.a do rozpuszczenia osadu a następnie dodać 3 - 4 krople fenoloftaleiny. Odmiareczkować nadmiar wodorotlenku sodu kwasem solnym przygotowanym wg p. 7.8.2.b.

Obliczyć X tj. zawartość PO_4^{3-} w mg/l wg wzoru:

$$X = \frac{(V_1 \cdot N_1 - V_2 \cdot N_2) \cdot 0,0048 \cdot 1000 \cdot 1000}{V}$$

w którym:

V_1 - objętość wodorotlenku sodu, [ml],

V_2 - objętość kwasu solnego, [ml],

N_1 - stężenie wodorotlenku sodu, [mol/l],

NADTLENEK WODORU

STABILIZOWANE ROZTWORY WODNE 35; 49,5; 50 i 60%

WT-2012/ZA-3

N_2 - stężenie kwasu solnego, [mol/l],

0,0048 - ilość gramów PO_4^{3-} równoważna 1 ml roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 1 mol/l,
[(g·l)/(mol·ml)],

V - objętość próbki, [ml].

7.8.4. Wynik końcowy oznaczania.

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

7.9. OCENA WYNIKÓW BADAŃ

Partię nadtlenu wodoru należy uznać za zgodną z wymaganiami Warunków Technicznych, jeżeli wyniki badań odpowiadają wymaganiom wg Tablicy 1 lub Tablicy 2 w przypadku nadtlenu wodoru dla przemysłu celulozowo-papierniczego. Producent zobowiązany jest przesłać odbiorcy zaświadczenie stwierdzające zgodność produktu z wymaganiami WT.

8. ODWOŁANIA

- PN-67/C-04500 Produkty chemiczne. Wytyczne pobierania i przygotowywania próbek.
- PN-81/C-04530/01 Analiza chemiczna. Przygotowanie titrantów (roztworów mianowanych). Roztwory stosowane w miareczkowaniach kwas-zasada (alkacymetrycznych).
- PN-89/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników i roztworów pomocniczych.
- PN-81/C-06501 Analiza chemiczna. Przygotowanie roztworów wskaźników.
- PN-74/C-60008 Próbki do pobierania próbek produktów bezkształtnych.
- PN-91/C-84102 Nadtlenek wodoru techniczny.
- PN-EN ISO 780: 2001 Opakowania. Graficzne znaki manipulacyjne
- ISO/DIS 7161:1984 Hydrogen peroxide for industrial use - Stability test - Determination of percentage loss of hydrogen peroxide after 16 h at 96 °C
- Przepisy wykonawcze do Konwencji o Międzynarodowym Przewozie Kolejami (COTIF); Załącznik B - przepisy ujednolicone do umowy o międzynarodowym przewozie towarów kolejami (CIM); Aneks 1 - Regulamin dla międzynarodowego przewozu kolejami towarów niebezpiecznych (RID).
- Ustawa z dnia 31 marca 2004 r. o przewozie kolejną towarów niebezpiecznych (Dz.U. 2004 nr 97 poz. 962).
- Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011 r. o przewozie towarów niebezpiecznych (Dz.U.2011 nr 227 poz. 1367).

9. INFORMACJE DODATKOWE

WT-2012/ZA-3 zastępują WT-2005/ZA-3