

PRODUKTY CHEMICZNE	N O R M A B R A N Ź O W A	BN-80
	Produkty organiczne Oznaczenie siarki metodą redukcji niklem Raneya	0551-02
		Zamiast BN-65/0551-02
		Grupa katalogowa X 29

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania w związkach organicznych siarki dającej się przeprowadzić za pomocą niklu Raneya w siarczkach niklu.

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę stosuje się do oznaczania zawartości siarki w zakresie od 0,1 ÷ 200 mg/kg w węglowodorach, a w szczególności benzenie, toluenie, ksylenach, fenolu oraz benzynach, w których zawartość olefin nie przekracza 2%.

Podaną metodą nie oznacza się ilościowo tlenowych połączeń siarkowych, jak np. kwasów sulfonowych.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada metody polega na przeprowadzeniu siarki organicznej w siarkę siarczkową przez redukcję aktywnym niklem Raneya, wydzieleniu siarkowodoru roztworem kwasu solnego, usunięciu go ze środowiska

reakcji strumieniem azotu do roztworu wodorotlenku sodowego i oznaczaniu jonu siarczkowego przez miareczkowanie roztworem octanu rtęciowego wobec ditiżonu jako wskaźnika.

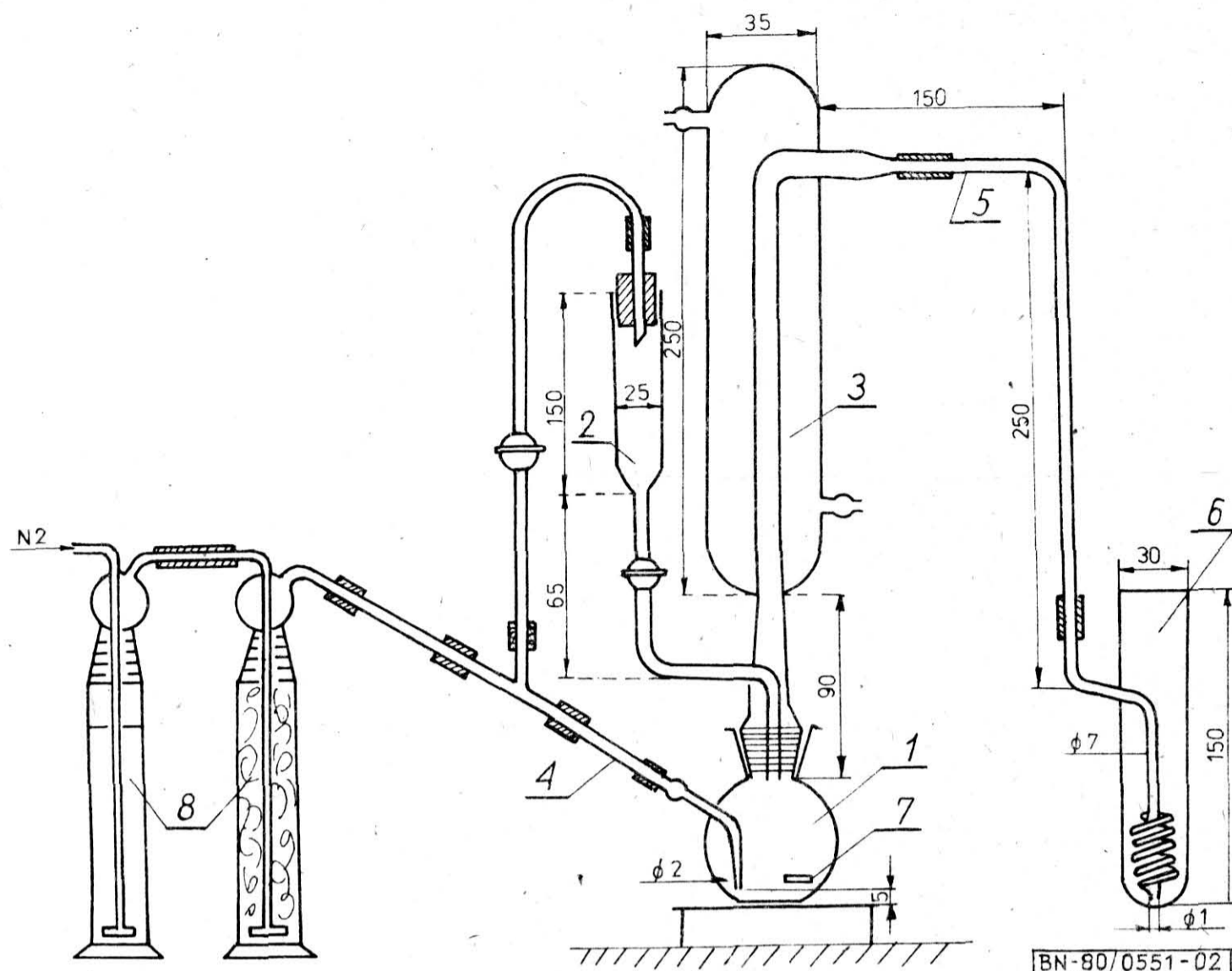
2.2. Aparatura i przyrządy. Zestaw aparatury wg rysunku składający się z:

a) kolby kulistej z dnem płaskim pojemności 150 cm³ (1), wykonanej ze szkła trudno topliwego, zaopatrzonej we wkraplacz (2), chłodnicę kulkową (3), doprowadzenie azotu (4), odprowadzenie siarkowodoru (5), odprowadzenie absorbera (6) pojemności 100 cm³, mieszadła magnetycznego (7) z ogrzewaniem elektrycznym i płuczek gazowych Drechsla (8) ze spiekem, wypełnionych roztworem wodorotlenku potasowego wg 2.3n) i watą szklaną; połączenia ze szlifem należy smarować smarem beziarkowym,

b) mikrobiurety pojemności 2 cm³ i 5 cm³ z podziałką co 0,01 cm³,

c) węży z tworzyw sztucznych beziarkowych.

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia PETROCHEMIA dnia 15 lutego 1980 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 października 1980 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 7/1980 poz. 40)



2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Aceton cz.d.a.
- b) Alkohol izopropylowy cz.d.a.
- c) Azot sprężony techniczny, gatunek I wg PN-71/C-84912 lub argon wolny od tlenu.
- d) Benzen bez tiofenu cz.d.a.
- e) Ditizon (dwufenyloitiokarbazon), roztwór: w kolbie pomiarowej pojemności 25 cm³ rozpuścić 0,025 g ditizonu w acetonie, a następnie uzupełnić acetonem do kreski. Codziennie sporządzać świeży roztwór.
- f) Glikol etylenowy cz.d.a.
- g) Izooktan cz.d.a.
- h) Kwas octowy lodowaty cz.d.a.
- i) Kwas solny cz.d.a., roztwór: 3 objętości kwasu solnego o gęstości 1,19 g/cm³ zmieszać z 2 objętościami alkoholu izopropylowego.
- j) Nikiel Raneya sproszkowany (stop 50% Ni i 50% Al). Aktywowanie: do zlewki pojemności 100 cm³ odmierzyć 10 cm³ 2,5N roztworu wodorotlenku sodowego, ogrzewać zawartość do temperatury 75 ÷ 80°C, dodać 0,5 ÷ 0,6 g niklu Raneya i kilkakrotnie silnie zamieszać do zaniku wydzielania się wodoru.

Ścianki zlewki spłukać 15 cm³ wody, zamieszać i po opadnięciu osadu na dno zlać górną warstwę. Czynności te powtórzyć jeszcze trzykrotnie, dodając porcjami po 10 cm³ wody, a w końcu osad przemyć 10 cm³ alkoholu izopropylowego. Wymyty aktywowany nikiel Raneya należy przechowywać pod warstwą 10 cm³ alkoholu izopropylowego.

Tak przygotowana ilość niklu Raneya wystarcza na zredukowanie około 0,0015 g siarki.

Przy oznaczaniach seryjnych dopuszcza się przeprowadzanie aktywacji niklu Raneya w odpowiednio większych ilościach, przechowując go pod warstwą alkoholu izopropylowego. Codziennie należy sporządzać świeży aktywny nikiel Raneya.

k) Octan rtęciowy

Roztwór I. W kolbie pomiarowej pojemności 2 dm³ rozpuścić w 50 cm³ wody i 2 cm³ kwasu octowego 0,4045 g tlenku rtęciowego żółtego, odważonego z dokładnością do 0,0001 g, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu I octanu rtęciowego odpowiada około 0,00003 g siarki.

Roztwór II. W kolbie pomiarowej pojemności 1 dm³ rozpuścić w 25 cm³ wody i 1 cm³ kwasu octowego 0,6768 g tlenku rtęciowego żółtego, odważonego z dokładnością do 0,0001 g, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm³ tak przygotowanego roztworu II octanu rtęciowego odpowiada około 0,0001 g siarki.

Miana roztworów octanu rtęciowego ustalić następująco: do kolby (I) odmierzyć 2,5 cm³ roztworu siarki wg 2.3 i), dodać 12,5 cm³ izooktanu, a następnie porcję aktywnego niklu Raneya (0,5 g) wg 2.3 j) w 10 cm³ alkoholu izopropylowego.

Zestawić aparaturę w sposób podany na rysunku i oznaczenie prowadzić zgodnie z 2.4.

W analogiczny sposób wykonać ślepą próbę z tymi samymi odczynniki, lecz bez roztworu siarki.

Ilość gramów siarki odpowiadającej 1 cm³ roztworu I lub II octanu rtęciowego (M) obliczyć wg wzoru

$$M = \frac{C}{V - V_0}$$

w którym:

- C — masa siarki pobranej w próbce, g,
 V — objętość roztworu octanu rtęciowego zużytego do zmiareczkowania próbki, cm^3 ,
 V_o — objętość roztworu octanu rtęciowego zużytego do zmiareczkowania ślepej próby, cm^3 .

l) Siarka cz.d.a., roztwór wzorcowy: w kolbie kulistej pojemności 100 cm^3 umieścić $0,050 \text{ g}$ siarki krystalicznej o czystości co najmniej $99,9\%$, odważonej z dokładnością do $0,0001 \text{ g}$ i dodać 50 cm^3 benzenu bez tiofenu. Kolbę połączyć z chłodnicą zwrotną i ogrzewać na łaźni wodnej przez 15 min stale mieszając. Po ochłodzeniu przelać roztwór do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3 , dopełnić izooktanem do kreski i wymieszać. 1 cm^3 tak przygotowanego roztworu wzorcowego zawiera $0,00005 \text{ g}$ siarki.

m) Tlenek rtęciowy żółty cz.d.a.

n) Wodorotlenek potasowy cz.d.a., roztwór: 4 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w 100 cm^3 glikolu etylenowego.

o) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór $2,5\text{N}$ i 1N .

2.4. Wykonanie oznaczania. Zlać alkohol izopropylowy nad aktywnego niklu Raneya wg 2.3 j) i przenieść porcję niklu (około $0,5 \pm 0,1 \text{ g}$) do kolby (1), dodać 10 cm^3 alkoholu izopropylowego, przemywając nią ścianki kolby tak, aby nikiel był całkowicie zanurzony w roztworze, a następnie dodać próbkę badanego produktu pobranego zgodnie z PN-73/C-04333 w ilości odpowiadającej zawartości siarki wg tabl. 1.

Tablica 1

Przypuszczalna zawartość siarki w produkcie mg/kg	Wielkość próbki badanego produktu cm^3	Rodzaj roztworu octanu rtęciowego
$0,1 \div 1$	50	I
powyżej $1 \div 10$	50	II
powyżej $10 \div 20$	20	II
powyżej $20 \div 100$	5	II
powyżej $100 \div 200$	2	II

Zestawić aparaturę w sposób podany na rysunku, nie podłączając absorbera do zestawu i uregulować szybkość przepływu azotu do 2 pęcherzyków na sekundę. Zawartość kolby ogrzewać do wrzenia w ciągu 30 min przy równoczesnym intensywnym mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego.

Napełnić absorber (6) mieszaniną 20 cm^3 1N roztworu wodorotlenku sodowego, 20 cm^3 acetonu, 9 kropli ditazonu przygotowanego wg 2.3 e) i podłączyć go do zestawu.

Do wkraplacza (2) wlać 20 cm^3 roztworu kwasu solnego wg 2.3 i), otworzyć kran w miejscu dojścia azotu do wkraplacza i powoli małymi porcjami wkraplać roztwór kwasu solnego do kolby.

Wydzielający się siarkowodor zmienia barwę roztworu w absorberze z różowej na żółtą.

Miareczkowanie uwolnionego siarkowodoru, zaabsorbowanego w absorberze należy prowadzić równolegle w czasie absorpcji, dodając kroplami roztwór I lub II octanu rtęciowego wg 2.3 k) w takiej ilości, aby mieszanina była stale różowa.

Po wkropleniu roztworu kwasu solnego do kolby i uzyskaniu punktu końcowego miareczkowania (dodana kropla roztworu octanu rtęciowego powoduje stałe różowe zabarwienie), zamknąć doprowadzenie azotu do wkraplacza, a zawartość kolby utrzymywać w stanie wrzenia przez następne 30 min przy równoczesnym przepływie azotu. Następnie odłączyć odprowadzenie siarkowodoru (5) i przemyć kilkakrotnie wciągając do wnętrza spirali roztwór z absorbera (6) za pomocą gruszki gumowej.

W przypadku zmiany barwy z różowej na żółtą, domiareczkować mieszaninę w absorberze i odczytać objętość zużytego roztworu octanu rtęciowego.

Równolegle wykonać ślepą próbę, stosując takie same ilości odczynników jak w próbce badanej.

2.5. Obliczanie wyników oznaczania. Zawartość siarki (X) obliczyć w mg/kg wg wzoru

$$X = \frac{(V - V_o) \cdot M \cdot 10^6}{V_p \cdot \rho}$$

w którym:

- V — objętość roztworu octanu rtęciowego zużytego do miareczkowania badanej próbki, cm^3 ,
 V_o — objętość roztworu octanu rtęciowego zużytego do miareczkowania ślepej próby, cm^3 ,
 M — ilość gramów siarki odpowiadająca 1 cm^3 roztworu octanu rtęciowego,
 V_p — objętość badanej próbki, cm^3 ,
 ρ — gęstość badanej próbki oznaczona wg PN-66/C-04004, g/cm^3 .

2.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż podano w tabl. 2.

Tablica 2

Zawartość siarki, mg/kg	Powtarzalność, mg/kg
poniżej 1	0,1
$1 \div 10$	0,2
powyżej $10 \div 50$	0,5
powyżej $50 \div 100$	1
powyżej $100 \div 200$	6

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Mazowieckie Zakłady Rafineryjne i Petrochemiczne, Płock.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-65/0551-02

- a) rozszerzono zakres stosowania metody,
- b) zróżnicowano wielkość próbki badanego produktu,
- c) zastosowano dwa roztwory octanu rtęciowego oraz wprowadzono sprawdzanie ich miana,
- d) zmieniono sposób postępowania przy wykonaniu oznaczania na bardziej dokładny.

3. Normy związane

PN-66/C-04004 Przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości (masy właściwej)

PN-73/C-04333 Produkty węglowodorne. Pobieranie próbek i przygotowywanie średniej próbki laboratoryjnej

PN-71/C-84912 Azot sprężony techniczny

4. Autorzy projektu normy — mgr Wiesława Chmurska i mgr Zyta Wołosz — Mazowieckie Zakłady Rafineryjne i Petrochemiczne, Płock.