

PRODUKTY WĘGLOPOCHODNE	NORMA BRANŻOWA	BN-74
	Oznaczanie zawartości dwusiarczku węgla w produktach benzolowych	0511-26
		Zamiast BN-66,0551-03
		Grupa katalogowa X 39

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody oznaczania dwusiarczku węgla w surowcach i produktach benzolowych.

1.2. Rodzaje metod badań. Niniejsza norma obejmuje następujące metody oznaczania dwusiarczku węgla:

- Metoda A — kolorymetryczna,
- Metoda B — objętościowa.

1.3. Zakres stosowania metod. Metodę A należy stosować dla próbek zawierających 0,0001 do 0,1% wag. dwusiarczku węgla.

Metodę B należy stosować dla próbek zawierających powyżej 0,1% wag. dwusiarczku węgla.

2. METODA BADANIA A

2.1. Zasada metody. Dwusiarczek węgla tworzy z dwuetyloaminą w obecności octanu miedziowego żółto zabarwiony związek, którego intensywność zabarwienia porównuje się z barwą wzorca o znanej zawartości dwusiarczku węgla lub wyznacza się jego absorbancję za pomocą fotokolorymetru.

2.2. Przyrządy

- Fotokolorometr,
- Monochromator.

2.3. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy, bezwodny.
- Dwusiarczek węgla cz.
- Dwuetyloamina cz.d.a., świeżo przedestylowana (przechowywana najwyżej 14 dni w butelce z ciemnego szkła).
- Octan miedziowy cz.d.a., roztwór alkoholowy. W kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ rozpuścić 0,03 g octanu miedziowego (Cu(CH₃COO)₂·H₂O) w alkoholu etylowym bezwodnym i dopełnić alkoholem etylowym do kreski.
- Benzen cz.d.a., sprawdzony na nieobecność dwusiarczku węgla w następujący sposób: Barwa roztworu zawierającego 25 cm³ benzenu, 1 cm³

dwuetyloaminy i 1 cm³ alkoholowego roztworu octanu miedziowego nie powinna się różnić od barwy benzenu bez odczynników.

2.4. Przygotowanie roztworów wzorcowych. Do zważonej z dokładnością ± 0,0002 g kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, zawierającej 50 cm³ benzenu, wkropić za pomocą pipety 0,08 cm³ (0,1 g) dwusiarczku węgla, uważając aby w czasie wkraplania krople nie zatrzymywały się na ściankach szyjki kolby.

Kolbę zważyć z tą samą dokładnością i dopełnić benzenem do kreski. Zawartość kolby wymieszać, zamknąć szczelnie korkiem i przechowywać w chłodnym pomieszczeniu. Otrzymany roztwór podstawowy A zawiera około 1 mg dwusiarczku węgla w 1 cm³ roztworu. Sporządzony roztwór nadaje się do użycia najwyżej przez 7 dni.

1 cm³ roztworu podstawowego A przenieść za pomocą pipety do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, zawierającej około 50 cm³ benzenu, dopełnić benzenem do kreski i dokładnie wymieszać. 1 cm³ tak sporządzonego roztworu podstawowego B zawiera około 0,01 mg dwusiarczku węgla.

Dokładne stężenie dwusiarczku węgla (C) w roztworze podstawowym B obliczyć w miligramach dwusiarczku węgla na cm³ roztworu wg wzoru

$$C = \frac{m \cdot 1000}{100 \cdot 100} = \frac{m}{10} \quad (1)$$

w którym

m — masa odważonego dwusiarczku węgla, g.

2.5. Sporządzanie krzywej wzorcowej. Sporządzić osiem roztworów wzorcowych zawierających 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,14; 0,16 mg dwusiarczku węgla przez odmierzenie biuretą odpowiednich objętości roztworu podstawowego B do kolb pomiarowych pojemności 25 cm³. Następnie dodać po 1 cm³ dwuetyloaminy i 1 cm³ roztworu octanu miedziowego, po czym kolby dopełnić benzenem do kreski. Zawartość kolb wymieszać i odstawić w temperaturze pokojowej na 8 min. Następnie zmierzyć absorbancję kolejnych wzorców przy długości fali 430 nm. Grubość ku-

Zgłoszona przez Zakłady Koksochemiczne HAJDUKI
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego
PETROCHEMIA dnia 7 października 1974 r.
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 lipca 1975 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 33/1974 poz. 110)

wety należy dobrać tak, aby absorbancja wynosiła $0,2 \div 0,8$. Jako odnośnika używać równolegle sporządzony roztwór składający się z 1 cm^3 roztworu octanu miedziowego rozcieńczonego w kolbie pomiarowej benzenem do objętości 25 cm^3 .

Z otrzymanych wyników wykreślić krzywą wzorcową zależności absorbancji od stężenia.

2.6. Przygotowanie próbki do badań. Jeżeli badana próbka pobrana zgodnie z PN-73/C-04333 jest zabarwiona, należy poddać ją destylacji normalnej wg PN-64/C-97054 stosując do oznaczania cały otrzymany destylat.

2.7. Wykonanie oznaczania. Do kolby pomiarowej pojemności 25 cm^3 odmierzyć 1 cm^3 dwuetyloaminy, 1 cm^3 roztworu octanu miedziowego i taką objętość próbki, aby zawierała $0,02 \div 0,16 \text{ mg}$ dwusiarczku węgla. Kolbę dopełnić benzenem do kreski i dokładnie wymieszać. Po 8 min zmierzyć absorbancję otrzymanego roztworu, postępując jak w 2.4. Absorbancja roztworu powinna wynosić $0,2 \div 0,8$.

Dopuszcza się wykonanie oznaczania monochromatorem lub przez porównanie w cylindrach Neslera barwy otrzymanego roztworu z barwami wzorców. Barwy należy porównywać patrząc na cylindry z góry, trzymając je w pozycji pionowej w odległości $7,5 \text{ cm}$ ponad płytą ze szkła matowego odbijającą rozproszone światło dzienne. Wzorzec o najbardziej zbliżonej barwie należy uznać za odpowiadający porównywanej próbce pod względem zawartości dwusiarczku węgla.

W przypadku gdy próbka zawiera więcej niż $0,1 \text{ mg}$ dwusiarczku węgla w 1 cm^3 należy ją rozcieńczyć.

2.8. Obliczanie wyniku. Zawartość dwusiarczku węgla (X) obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$X = \frac{D \cdot 100}{V \cdot \rho \cdot 1000} = \frac{D}{V \cdot \rho \cdot 10} \quad (2)$$

w którym:

D — zawartość dwusiarczku węgla odczytana z krzywej wzorcowej lub roztworu wzorcowego o barwie zgodnej z barwą próbki, mg,

V — objętość badanej próbki pobrana do oznaczania, cm^3 ,

ρ — gęstość próbki w temperaturze pomiaru, oznaczona wg PN-66/C-04004, g/cm^3 .

2.9. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń zaokrągloną zgodnie z PN-70/N-02120 p. 3.3.2 nie różniących się więcej niż o:

dla próbek zawierających poniżej $0,01\%$ dwusiarczku węgla — $0,0001$,

dla próbek zawierających powyżej $0,01\%$ dwusiarczku węgla — $0,001$.

3. METODA BADANIA B

3.1. Zasada metody. Metoda polega na związaniu dwusiarczku węgla alkoholowym roztworem wodorotlenku potasowego w ksantogenian etylowo-potasowy, który oznacza się objętościowo przez miareczkowanie mianowanym roztworem jodu.

3.2. Odczynniki i roztwory

a) Wodorotlenek potasowy cz.d.a., roztwór alkoholowy przygotowany w następujący sposób: $33 \pm 0,1 \text{ g}$ wodorotlenku potasowego rozpuścić w 20 cm^3 wody, rozcieńczyć do 500 cm^3 alkoholem etylowym 96-procentowym, otrzymany roztwór wymieszać, odstawić na 24 godz i sączyć przez watę szklaną.

b) Kwas octowy, cz., roztwór 2n.

c) Skrobia, roztwór 0,5-procentowy.

d) Jod cz.d.a., roztwór 0,1n.

e) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 5-procentowy.

f) Azotan srebra cz., roztwór 1-procentowy.

3.3. Przygotowanie próbki do badań. Odmierzyć 50 cm^3 próbki, pobranej zgodnie z PN-73/C-04333, do rozdzielacza pojemności 100 cm^3 i dodać 5 cm^3 roztworu wodorotlenku sodowego. Zawartość rozdzielacza wytrząsać energicznie przez 5 min, w celu usunięcia z próbki siarkowodoru i dwutlenku siarki, które przeszkadzają w oznaczaniu dwusiarczku węgla. Po rozdzieleniu się warstw odrzucić dolną warstwę wodorotlenku sodowego, do pozostałej próbki w rozdzielaczu dodać 10 cm^3 wody, wytrząsać energicznie przez dwie minuty i odstawić do rozdzielenia się warstw. Dolną warstwę odrzucić, a do górnej dodać 10 cm^3 roztworu azotanu srebra i wytrząsać przez 5 min w celu usunięcia merkaptanów. Dolną warstwę odrzucić, a górną przemyć dwukrotnie 10 cm^3 wody.

3.4. Wykonanie oznaczania. Do suchego rozdzielacza pojemności 50 cm^3 odmierzyć pipetą 10 cm^3 próbki przygotowanej wg 3.3, dodać 20 cm^3 roztworu wodorotlenku potasowego i wytrząsać zawartość rozdzielacza przez 3 min. Następnie dodać 25 cm^3 wody, mieszać energicznie przez 1 minutę i odstawić do rozdzielenia się warstw. Dolną warstwę roztworu ksantogenianu etylowo-potasowego spuścić do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 , po czym dwukrotnie powtórzyć przemywanie wodą próbki w rozdzielaczu. Połączone ekstrakty wodne zakwasić w kolbie stożkowej roztworem kwasu octowego i natychmiast miareczkować roztworem jodu wobec skrobi jako wskaźnika, do trwałego zabarwienia się roztworu

na kolor fioletowy. Równocześnie należy wykonać ślepią próbę miareczkując 20 cm³ alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego rozcieńczonego 25 cm³ wody roztworem jodu wobec skrobi.

3.5. Obliczanie wyniku. Zawartość dwusiarczku węgla (X_1) w procentach wagowych obliczyć wg wzoru

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,076 \cdot 100}{\rho \cdot V} = \frac{(V_1 \cdot V_2) \cdot 7,6}{\rho \cdot V} \quad (3)$$

w którym:

V_1 — objętość ściśle 0,1n roztworu jodu zużyta do miareczkowania próbki, cm³,

V_2 — objętość ściśle 0,1n roztworu jodu zużyta do miareczkowania ślepej próby, cm³,

V — objętość próbki pobrana do oznaczenia, cm³,

0,076 — ilość dwusiarczku węgla odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1n roztworu jodu,

ρ — gęstość próbki oznaczona wg PN-66/C-04004, g/cm³.

3.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń zaokrągloną zgodnie z PN-70/N-02120 p. 3.3.2 nie różniących się więcej niż o:

dla próbek zawierających poniżej 1% dwusiarczku węgla — 0,05,

dla próbek zawierających powyżej 1% dwusiarczku węgla — 0,2.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Zakłady Koksochemiczne HAJDUKI w Chorzowie.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-66/0551-03

a) wprowadzono metodę objętościową dla próbek o dużej zawartości dwusiarczku węgla,

c) w metodzie kolorymetrycznej, oprócz wizualnego porównania zabarwienia, wprowadzono fotokolorymetr,

c) powołano PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

3. Normy związane

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

PN-64/C-97054 Produkty węglowodorne. Destylacja normalna metodą Krämera-Spilker

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

PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb

4. Normy zagraniczne

Anglia BS 135: 1963 Specification for Benzenes and Benzoles

Japonia JIS K 2421 — 1959 Testing Methods for Aromatic Hydrocarbons and Tar Products

USA ASTM D 2324 — 66 Determination of Carbon Disulfide in Benzene

5. Autor projektu normy — Roman Desol — Zakłady Koksochemiczne, HAJDUKI.