

PALIWA GAZOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-75
	Paliwa gazowe Oznaczania siarki i związków siarki Oznaczanie siarki siarkowodorowej, siarki tiolowej (merkaptanowej), tlenosiarczku i dwusiarczku węgla w paliwach gazowych	0541-03 Arkusze 17
		Grupa katalogowa X 39

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania siarki siarkowodorowej, siarki tiolowej (merkaptanowej), tlenosiarczku węgla i dwusiarczku węgla w paliwach gazowych wg PN-71/C-96001, metodą selektywnej absorpcji i miareczkowania o -hydroksyrtęciobenzoesanem (HMB).

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę należy stosować przy zawartości wymienionych składników powyżej 1 mg siarki na 1 m³ paliwa gazowego.

Do stężeń niższych metoda wymaga adaptacji.

1.3. Określenia - wg BN-72/0541-03 ark. 02.

2. METODA BADANIA

2.1. Zasada metody. Metoda polega na kolejnym usuwaniu oznaczanych składników z przepływającego strumienia gazu.

Ponadto usuwa się składniki przeszkadzające: cyjanowódór i dwutlenek węgla, które nie są oznaczane.

Siarkowódór zostaje oddzielony w postaci siarczku antymonowego, cyjanowódór - za pomocą węglanu niklawego, tiole - w postaci merkaptydów trójbutylocynowych, dwutlenek węgla - za pomocą 40-procentowego roztworu wodorotlenku potasowego, dwusiarczek i tlenosiarczek węgla - za pomocą roztworu 1,3-dwuaminopropanu.

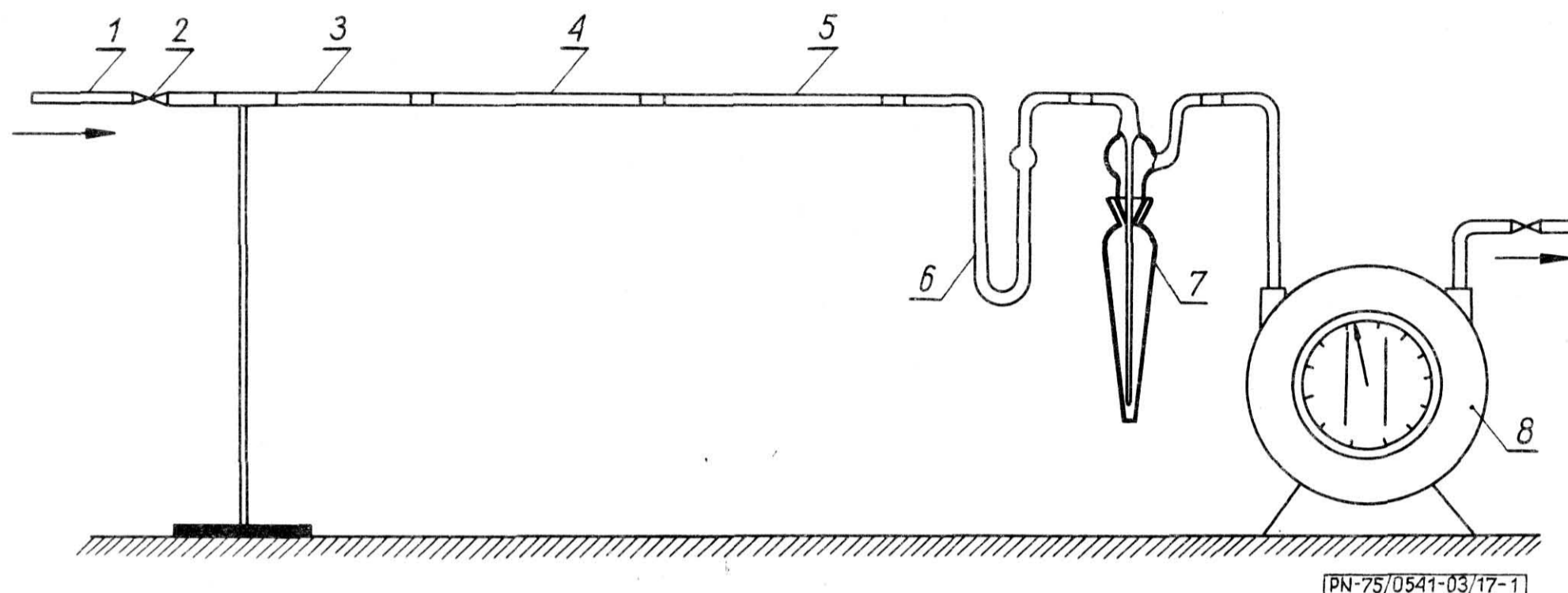
Ostatnie dwa związki oznaczają się obok siebie na podstawie różnicy szybkości rozkładu w kwaśnym środowisku odpowiedniego - dwutio- i monotiokarbaminianu.

Wszystkie oznaczania oparte są na miareczkowaniu roztworem HMB wobec dwutiofluoresceiny lub ditizonu jako wskaźnika.

Zgłoszona przez Instytut Gazownictwa
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Gazowniczego dnia 5 maja 1975 r.
jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą
od dnia 1 stycznia 1977 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 19/1975 poz. 68)

2.2. Aparatura i przyrządy

a) Filtry z rurek szklanych 3, 4, 5 (rys. 1) o średnicy 10 mm i długości 100 mm.



Rys. 1

1 - przewód gazowy, 2 - kurek gazowy, 3, 4, 5 - filtry, 6 - U-rurka, 7 - płuczka stożkowa, 8 - gazomierz laboratoryjny mokry.

b) U-rurka z kulką 6 (rys. 1) o średnicy rurki 10 mm i długości 300 mm.

c) Płuczka gazowa stożkowa 7 (rys. 1) o wysokości 120 mm i średnicy 25 mm.

d) Płuczka gazowa cylindryczna (rys. 2 na str. 3) o średnicy 14 mm i wysokości 120 mm, z rurką wlotową bez zagięcia.

e) Probówka o średnicy około 14 mm.

f) Pipety pomiarowe z podziałką pojemności 2 i 5 cm³.

g) Biureta pojemności 10 cm³ z działką elementarną 0,02 cm³.

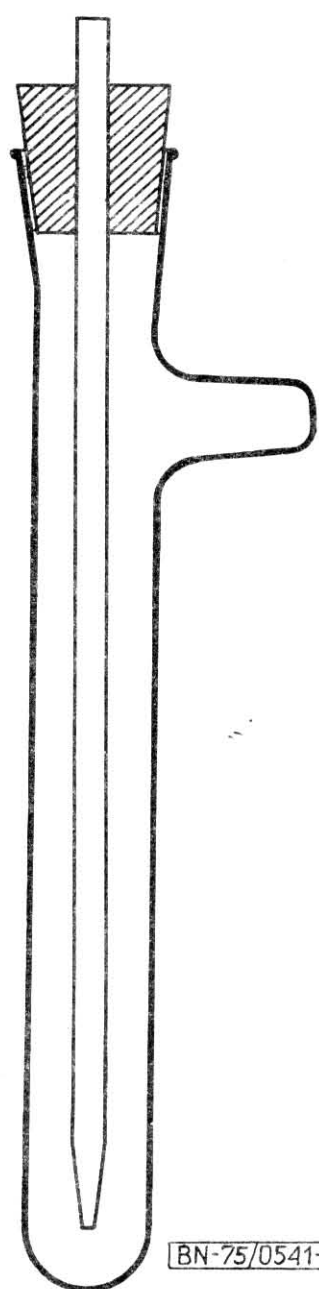
h) Pręcik szklany o średnicy 8 mm.

i) Próżniowa pompka wodna.

j) Gazomierz laboratoryjny 8.

2.3. Odczynniki i roztwory

a) HMB, roztwór 0,05 N w 50-procentowym propanolu; rozpuścić 16 g bezwodnika o-hydroksyrtęciobenzoesowego w 100 cm³ 1 N wodorotlenku sodowego i rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie pomiarowej do objętości 1 dm³.



Rys. 2

W celu ustalenia normalności przygotować odważki 20 ÷ 80 mg dwufenyloctiomocznika (ciężar równoważnikowy 114,15) przekrystalizowanego z 96-procentowego alkoholu etylowego. Odważki rozpuścić w 20 cm³ 96-procentowego alkoholu etylowego, dodać 2 cm³ 1 N wodorotlenku sodowego, ogrzać minutę we wrzącej wodzie i miareczkować roztworem 0,05 N HMB wobec dwutiofluoresceiny do zaniku niebieskiego zabarwienia. Następnie odmierzyć sporządzony roztwór tak, aby w jego objętości był zawarty 1 miligramorównoważnik HMB (około 20 cm³), dodać 10 cm³ roztworu 1 N wodorotlenku sodowego i 500 cm³ propanolu, po czym rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie pomiarowej do objętości 1 dm³.

b) Dwutiofluoresceina, roztwór: rozpuścić około 5 mg dwutiofluoresceiny w 5 cm³ 0,3 N wodorotlenku potasowego zawierającego 0,1% wersenianu dwusodowego i rozcieńczyć 96-procentowym alkoholem etylowym do 50 cm³. Do miareczkowania użyć 0,2 cm³ roztworu. Roztwór przechowywać w brunatnej butelce w całkowitej ciemności.

c) Ditizon, roztwór: rozpuścić 5 mg ditizonu w 50 cm³ 96-procentowego alkoholu etylowego.

Do miareczkowania użyć 0,2 cm³ roztworu.

Roztwór przechowywać w ciemności. Gdy zielona barwa zmieni się na żółtozieloną, należy przygotować świeży roztwór.

d) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 1 N.

e) Wodorotlenek potasowy cz.d.a., roztwór 0,3 N (zawierający 0,1% wersenianu dwusodowego), 4 N oraz 40-procentowy.

f) Mieszanka roztworów: 1 mol kwasu fosforowego cz.d.a. oraz 0,5 mola kwasu winowego cz.d.a. w 1 dm³.

g) 1,3-dwuaminopropan, roztwór 2,5% obj. w toluenie cz.d.a. Toluenu cz.d.a. pozostawić przed użyciem na parę dni z kawałkami sodu metalicznego.

h) Czerwień metylowa, roztwór 0,01-procentowy.

i) Masa do wypełniania filtru do pochłaniania siarkowodoru sporządzona z roztworu: 30 g winianu antymonylo-potasowego, 50 g winianu dwusodowego, 10 g wersenianu dwusodowego oraz 4 g węgl-

nu potasowego rozpuścić w kolbie pomiarowej o objętości 1 dm³ w wodzie destylowanej. 12 cm³ tego roztworu wymieszać z 10 g celulozy Whatman CF 11 do chromatografii kolumnowej.

j) Masa do wypełniania filtra do pochłaniania cyjanowodoru sporządzona z roztworu: 2,5 g sześciowodnego chlorku niklawego cz.d.a. rozpuścić w 7,5 cm³ wody destylowanej, dodać 1,5 g węglanu potasowego w 2,5 cm³ wody. Cały roztwór wymieszać z 10 g celulozy.

k) Masa do wypełniania filtra do pochłaniania tioli sporządzona z roztworu: 10 cm³ 0,5 M roztworu chlorku trójbutyllocynowego w 2-etyloheksanolu i 0,4 cm³ trójetyloaminy.

Całość wymieszać z 10 g celulozy.

Masy do filtrów należy przechowywać w szczelnie zamkniętych słoikach.

Filtry do pochłaniania przygotować przez wypełnienie części rurki, o średnicy 10 mm, stosując lekkie upychanie za pomocą dwóch pręcików szklanych. Z obu stron masy umieścić małe kłębuszki waty. Przygotowane filtry przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu.

2.4. Przygotowanie zestawu do oznaczania i pobierania próbki. Poszczególne elementy zestawu połączyć za pomocą elastycznej gumy tak, aby szklane części stykały się krawędziami w następującej kolejności (wg rys. 1), licząc od strony wlotu gazu:

- filtr 3 do pochłaniania siarkowodoru (1 cm wypełnienia);
- filtr 4 do pochłaniania cyjanowodoru (0,5 cm wypełnienia);
- filtr 5 do pochłaniania tioli (1,5 cm wypełnienia);
- U-rurka 6 zawierająca 3 do 10 cm³ roztworu 40-procentowego wodorotlenku potasowego, w zależności od stężenia dwutlenku węgla w gazie;
- płuczka gazowa stożkowa 7 zawierająca 4 cm³ 2,5-procentowego roztworu 1,3-dwuaminopropanu w toluenie;
- aspirator wodny, przygotowany z butli pojemności 5 dm³ albo gazomierz laboratoryjny mokry 8.

Wypełnienie filtra niklawego do pochłaniania cyjanowodoru i U-rurka z 40-procentowym roztworem wodorotlenku potasowego mogą być używane kilkakrotnie.

Przez tak przygotowany zestaw przepuścić około 3 dm³ badanego gazu z szybkością 0,1 dm³/min. Po odłączeniu przewodu doprowadzającego gaz przepuścić w ciągu 5 min przez zestaw powietrze.

W przypadku gdy oczyszczony gaz nie zawiera oznaczalnych ilości siarkowodoru i tioli, zestaw można uprościć stosując tylko U-rurkę z 40-procentowym roztworem wodorotlenku potasowego i płuczkę z roztworem 1,3-dwuaminopropanu.

Po zaabsorbowaniu próbki poszczególne elementy zestawu zostają odłączone.

2.5. Oznaczanie siarkowodoru

2.5.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie siarkowodoru polega na przepuszczeniu gazu przez filtr zawierający winian antymonylopotasowy. Utworzony siarczek antymonowy wypłukać z filtra roztworem wodorotlenku sodowego i miareczkować roztworem 0,05 N HMB wobec ditizonu.

2.5.2. Wykonanie oznaczania. Filtr do pochłaniania siarkowodoru nałożyć na umieszczony w probówce pręcik szklany i wymyć siarczek antymonowy za pomocą 2 cm³ 1 N roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie 2 cm³ wody destylowanej.

W celu przyspieszenia przepływu po wprowadzeniu roztworu górny wylot filtra zamknąć rurką elastyczną i wywołać nadciśnienie. Po spłynięciu roztworu usunąć filtr oraz pręcik szklany, którego koniec spłukać wodą.

Zawarty w probówce roztwór miareczkować roztworem 0,05 N HMB wobec ditizonu do zmiany barwy żółtej w purpurową (V₁ cm³).

2.5.3. Obliczanie zawartości siarkowodoru. Zawartość siarkowodoru X_{H₂S} w mg/m³ gazu obliczyć wg wzoru

$$X_{H_2S} = \frac{V_1 \cdot 17}{V_0} \quad (1)$$

w którym:

V₁ - objętość 0,05 N roztworu HMB zużyta do miareczkowania roztworu z wypłukania filtra do pochłaniania siarkowodoru, cm³,

V₀ - objętość przepuszczanego gazu przeliczona na warunki normalne wg BN-65/0543-02, dm³,

17 - gramorównoważnik siarkowodoru.

2.6. Oznaczanie tioli (merkaptanów)

2.6.1. Zasada oznaczania. Gaz pozbawiony siarkowodoru na pierwszym filtrze kierowany jest z kolei na filtr z węglanem niklawym, zatrzymującym cyjanowodór, a w końcu na filtr z chlorkiem trójbutylocynowym, usuwającym tiole, które następnie wymywa się z filtra alkoholem etylowym i miareczkuje 0,05 N roztworem HMB, wobec dwutiofluoresceiny.

2.6.2. Wykonanie oznaczania. Filtr zawierający tiole przemyć za pomocą 5 cm³ 96-procentowego alkoholu etylowego. Do roztworu w próbówce dodaje się dwutiofluoresceinę, a następnie po kropli 1 N roztworu wodorotlenku sodowego do pojawienia się niebieskiej barwy. Otrzymany roztwór miareczkować 0,05 N HMB do zaniku niebieskiego zabarwienia (V₂ cm³).

2.6.3. Obliczanie zawartości tioli. Zawartość tiolu X_{CH₃SH} w przeliczeniu na merkaptan metylowy w mg/m³ gazu obliczyć ze wzoru

$$X_{\text{CH}_3\text{SH}} = \frac{V_2 \cdot 48}{V_0} \quad (2)$$

w którym:

V₂ - objętość 0,05 N roztworu HMB zużyta do miareczkowania roztworu z wypłukania filtru do pochłaniania tioli, cm³,

V₀ - objętość przepuszczanego gazu, przeliczana na warunki normalne wg BN-65/0543-02, dm³,

48 - gramorównoważnik merkaptanu metylowego.

2.7. Oznaczanie dwusiarczku węgla i tlenosiarczku węgla

2.7.1. Zasada oznaczania. Gaz pozbawiony na filtrach siarkowodoru, cyjanowodoru i tioli przechodzi przez U-rurkę z 40-procentowym roztworem wodorotlenku potasowego, gdzie zostaje usunięty dwutlenek węgla, a następnie przez toluenowy roztwór 1,3-dwuaminopropanu, z którym dwusiarczek węgla wiąże się na 3-aminopropylo-1-dwutiokarbaminian (NH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CSSH), a tlenosiarczek węgla na 3-aminopropylo-1-monotiokarbaminian (NH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH-COSH). Każdy z tych związków może być desulfuracyjnie miareczkowany roztworem HMB, odszczepiając przy tym cząsteczkę siarkowodoru i tworząc odpowiednio cykliczny propylenotiomocznik lub propylenomocznik. Pochodna dwusiarczku węgla jest dość trwała w kwaśnym środowisku, natomiast pochodna tlenosiarczku węgla ulega w tych warunkach szybkiemu rozkładowi. W zakresie pH 3,5 do 4,0 w ciągu 5 min w temperaturze pokojowej pochodna tlenosiarczku węgla rozkłada się ilościowo, podczas gdy pochodna dwusiarczku węgla praktycznie nie ulega rozkładowi. Umożliwia to oznaczanie obu związków w mieszaninie.

2.7.2. Wykonanie oznaczania

a) Do płuczki z toluenowym roztworem związków powstałych z reakcji dwusiarczku węgla i tlenosiarczku węgla z 1,3-dwuaminopropanem

wprowadza się 4 cm³ 0,3 N wodorotlenku potasowego zawierającego 0,1% wersenianu dwusodowego i przepuszczając przez zawartość płuczki w ciągu 5 min silny strumień powietrza, mieszając obydwie fazy. Oznaczone produkty reakcji przechodzą do fazy wodnej, z której po rozdeleniu faz pobiera się pipetą 1 cm³ roztworu. W probówce dodaje się do niego 0,2 cm³ 4 N wodorotlenku potasowego oraz 2 cm³ 96-procentowego alkoholu etylowego i po zmieszaniu miareczkuje 0,05 N HMB wobec ditizonu, aż do uzyskania purpurowej barwy nie znikającej przez okres 2 min. Wynik miareczkowania (V_3 cm³) odpowiada sumarycznej zawartości dwusiarczku węgla i tlenosiarczku węgla.

b) Ponownie przenieść pipetą z fazy wodnej do cylindrycznej płuczki (rys. 2) 2 cm³ roztworu i po dodaniu kropli roztworu czerwieni metylowej oraz wciśnięciu nasadki przepuszczać przez zawartość płuczki powolny strumień powietrza. Kalibrowaną pipetą pojemności 2 cm³, zaopatrzoną w górnej części w wężyk z kulką szklaną, wkraplać przez rurkę wlotową płuczki roztwór 1 M kwasu fosforowego i 0,5 M kwasu winowego do pełnej zmiany barwy wskaźnika z żółtej w czerwoną, unikając jednak nadmiaru kwasu. Po osiągnięciu pH 3,5÷4,0 przez roztwór należy przepuszczać powietrze w ciągu 5 min, w celu usunięcia tlenosiarczku węgla.

Następnie do płuczki wprowadzić 4 N roztwór wodorotlenku potasowego równy objętości wprowadzonych kwasów (około 1 cm³). Rurki spłukać paroma cm³ 96-procentowego alkoholu etylowego i roztwór miareczkować w płuczce (rys. 2) 0,05 N roztworem HMB wobec ditizonu, aż do pozostającej bez zmiany w ciągu 3 min purpurowej barwy.

Wynik (V_4 cm³) odpowiada zawartości dwusiarczku węgla.

2.7.3. Obliczanie zawartości dwusiarczku węgla. Zawartość dwusiarczku węgla X_{CS_2} w mg/m³ gazu obliczyć wg wzoru

$$X_{CS_2} = \frac{V_4 \cdot 2,15 \cdot 38}{V_0} \quad (3)$$

w którym:

V_4 - objętość 0,05 N roztworu HMB zużyta do miareczkowania 2 cm³ fazy wodnej po rozkładzie, cm³,

V_0 - objętość przepuszczanego gazu, przeliczona na warunki normalne wg BN-65/0543-02, dm³,

2,15 - współczynnik empiryczny, uwzględniający zwiększenie objętości fazy wodnej i niecałkowitą wydajność reakcji,

38 - gramorównoważnik dwusiarczku węgla.

2.7.4. Obliczanie zawartości tlenosiarczku węgla. Zawartość tlenosiarczku węgla X_{COS} w mg/m^3 gazu obliczyć wg wzoru

$$X_{\text{COS}} = \frac{2,15 \cdot (2V_3 - V_4) \cdot 30}{V_0} \quad (4)$$

w którym:

V_3 - objętość roztworu 0,05 N HMB zużyta do miareczkowania 1 cm^3 fazy wodnej przed rozkładem, w cm^3 ,

30 - gramorównoważnik tlenosiarczku węgla, pozostałe określenia wg wzoru 3.

2.8. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 5% wyniku niższego w zakresie stężeń 20 do 200 mg/m^3 .

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Gazownictwa, Kraków.

2. Normy związane

PN-71/C-96001 Paliwa gazowe do dystrybucji w gospodarce komunalnej

BN-72/0541-03 ark. 02 Paliwa gazowe. Oznaczanie siarki i związków siarki. Podstawowe określenia

BN-65/0543-02 Paliwa gazowe. Pomiar objętości gazu za pomocą gazomierza laboratoryjnego

3. Autor projektu normy - prof. dr Mieczysław Wroński, Uniwersytet Łódzki.