

ROPA NAFTOWA GAZ ZIEMNY I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-64
	Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego metodą kriometryczną	0530-02
		Grupa katalogowa II 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest kriometryczne oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego produktów naftowych. Norma niniejsza obejmuje dwie metody: właściwą i skróconą.

1.2. Normy i dokumenty związane

PN-61/C-04000 Przetwory naftowe. Pobieranie próbek
Farmakopea Polska III

2. METODY OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na obniżeniu temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika przez rozpuszczenie w nim znacznej ilości badanej substancji i obliczeniu ciężaru cząsteczkowego przy zastosowaniu prawa Raoult'a.

2.2. Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego produktów naftowych oprócz parafiny i cerezyny

2.2.1. Przyrządy

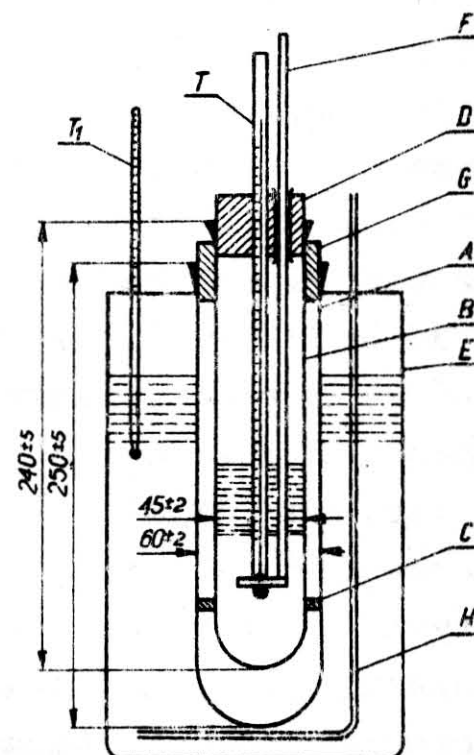
a) Probówka A (rys. 1) zamknięta korkiem gumowym G z otworem dla probówki B. Wewnątrz probówki w jej dolnej części powinien znajdować się pierścień korkowy C utrzymujący stałą odległość między dwiema probówkami. W przypadku przeprowadzania oznaczania metodą skróconą probówka powinna mieć średnicę wewnętrzną 28 ± 30 mm i długość 145 ± 150 mm.

b) Probówka B zamknięta korkiem D z dwoma otworami - jeden dla termometru Beckmanna, drugi dla mieszadła. W przypadku przeprowadzania oznaczania metodą skróconą probówka powinna mieć średnicę wewnętrzną 42 ± 45 mm i długość 160 ± 165 mm.

c) Naczynie cylindryczne E na mieszaninę oziębiającą pojemności 2 l.

d) Termometr Beckmanna T o zakresie skali 5°C i działce elementarnej $0,01^{\circ}\text{C}$ umożliwiający odczytanie temperatury za pomocą lupy z dokładnością do $0,001^{\circ}\text{C}$ lub inny termometr umożliwiający pomiar temperatury z dokładnością do $0,001^{\circ}\text{C}$ np. Roberteau.

e) Termometr T_1 , rtęciowy o zakresie pomiarowym od -15°C do $+20^{\circ}\text{C}$ z działką elementarną 1°C do mierzenia temperatury mieszaniny oziębiającej.



Rys. 1

f) Mieszadło *F* wykonane ze szkła lub metalu, poruszane mechanicznie z regulacją szybkości mieszania. Dolna część mieszadła ukształtowana jest w pierścień obejmujący nóżkę termometru Beckmanna.

g) Mieszadło *H* z drutu, do mieszania mieszaniny oziębiającej.

h) Pipeta pojemności 50 ml.

i) Pipeta pojemności 20 ml.

j) Zlewka pojemności 25 ml.

k) Pipeta dozująca pojemności 10 ml (rys. 2).

l) Lupa powiększająca 5X.

ł) Sekundomierz.

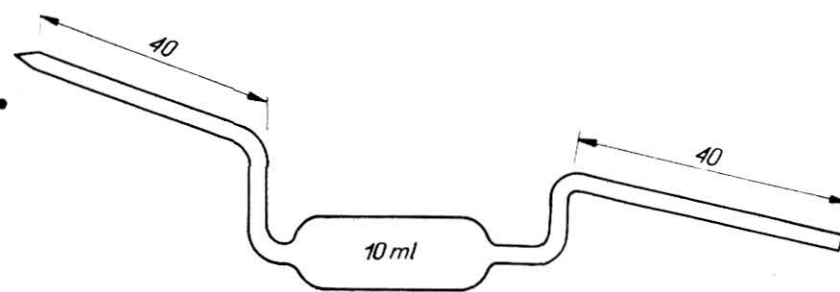
2.2.2. Odczynniki i materiały

a) Benzen cz.d.a. lub cykloheksan cz.d.a.

Cykloheksan stosować dla produktów o ciężarze cząsteczkowym powyżej 400.

b) Nadchloran barowy lub magnezowy cz.d.a. używane jako substancje osuszające (sproszkowane).

c) Mieszanina oziębiająca - woda z lodem.



0530-02-2

Rys. 2

2.2.3. Nastawienie termometru Beckmanna. Termometr nastawić tak, aby słupek rtęci w temperaturze krzepnięcia rozpuszczalnika sięgał co najmniej do połowy skali.

2.2.4. Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego metodą właściwą

2.2.4.1. Oznaczanie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika. Do próbówki *B* odmierzyc pipetą 50 ml rozpuszczalnika i dodać 2 ÷ 3 g nadchloranu magnezowego lub barowego. Probówkę zamknąć korkiem z osadzonym w nim termometrem Beckmanna i mieszadłem.

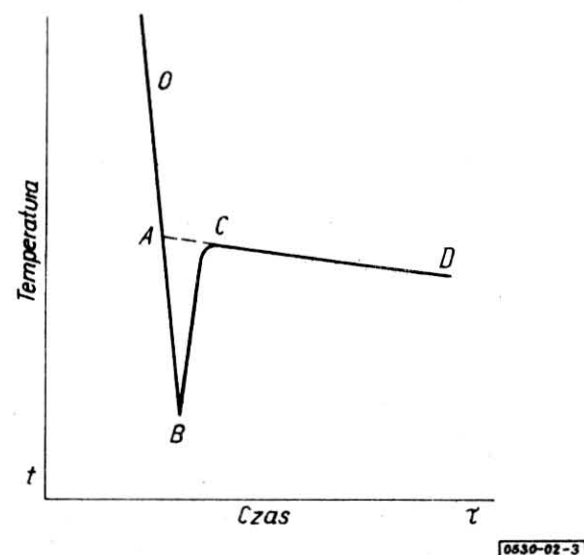
Termometr powinien być umieszczony tak, aby zbiornik z rtęcią znajdował się w jednakowej odległości od ścian próbówki. Odległość dolnego końca zbiornika od dna próbówki nie powinna być mniejsza niż 10 mm.

Mieszadło powinno być tak umieszczone, aby nie ocierało ścian próbówki ani termometru. Następnie próbówkę umieścić w mieszaninie oziębiającej w naczyniu *E*. W czasie przeprowadzania oznaczania temperaturę mieszaniny oziębiającej należy utrzymywać o 5°C niższą od temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika. Od tej chwili mieszać nieustannie rozpuszczalnik aż do pojawienia się kryształków. Wówczas próbówkę wyjąć z naczynia *E*, ogrzewać ją delikatnie (np. dłonią) do momentu stopienia kryształków i włożyć ponownie do naczynia *E*. Czynność oziębiania i ogrzewania powtórzyć trzy razy. Następnie próbówkę *B* z rozpuszczalnikiem włożyć do próbówki *A* umieszczonej w naczyniu *E* z mieszaniną oziębiającą i zestawić całość aparatu jak na rys. 1. Ustalić szybkość mieszania tak, aby na minutę przypadało 60 ÷ 70 suwów mieszadła. Stukając delikatnie w termometr palcem lub pręcikiem szklanym z nałożoną dla ochrony termometru gumą odczytywać przy użyciu lupy temperaturę w odstępach minutowych z dokładnością do 0,001°C do czasu, kiedy po początkowym obniżeniu temperatury nastąpi jej gwałtowny wzrost i termometr wskaże najwyższą temperaturę. Odczytane temperatury zanotować i wyznaczyć temperaturę krzepnięcia rozpuszczalnika wg 2.2.4.2.

Jako temperaturę krzepnięcia rozpuszczalnika przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej 3 wyników oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 0,005°C.

2.2.4.2. Oznaczanie pozornego ciężaru cząsteczkowego. Do próbówki zawierającej rozpuszczalnik wprowadzić ze zważonej pipety dozującej lub zlewki pojemności 25 ml pierwszą porcję badanej substancji pobranej wg PN-61/C-04000 w takiej ilości, aby temperatura krzepnięcia rozpuszczalnika obniżyła się o około 0,1°C. Badaną substancję rozpuścić przy ciągłym mieszaniu rozpuszczalnika po wyjęciu próbówki *B* z mieszaniny oziębiającej. Ilość badanej substancji obliczyć z dokładnością do 0,001 g z różnicy

ciężarów pipety dozującej lub zlewki przed i po wkropleniu badanej substancji do próbki B. Po rozpuszczeniu substancji zestawiać aparat wg rys. 1 i oznaczyć temperaturę krzepnięcia roztworu postępując jak w 2.2.4.1 z tą różnicą, że szybkość mieszania zwiększyć do 120 suwów mieszadła na minutę. Temperaturę zacząć odczytywać co najmniej o $0,5^{\circ}\text{C}$ powyżej spodziewanej temperatury krzepnięcia roztworu, a zakończyć po 10 min od chwili, kiedy termometr wykaże najwyższą temperaturę, po początkowym obniżeniu (rys. 3, punkt B wykresu). Temperaturę notować w odstępach 1-minutowych. Następnie wyznaczyć właściwą temperaturę krzepnięcia roztworu z wykresu (rys. 3) odcinając na osi rzędnych odczytane temperatury, a na osi odciętych czas. Jako właściwą temperaturę krzepnięcia roztworu przyjąć punkt A otrzymany przez przedłużenie odcinka CD do przecięcia z OB. Następnie oznaczać temperaturę krzepnięcia roztworu wprowadzając kolejno do rozpuszczalnika taką ilość badanej substancji, aby temperatura krzepnięcia obniżała się o około $0,1^{\circ}\text{C}$ w stosunku do temperatury oznaczonej przy każdym poprzednim stężeniu. Oznaczanie powtarzać do stężenia, przy którym nastąpi obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu o około $0,5^{\circ}\text{C}$ w stosunku do temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika. Przy oznaczaniu temperatury krzepnięcia zarówno rozpuszczalnika, jak i roztworu dla poszczególnych stężeń badanej substancji należy utrzymać stopień przechłodzenia, tj. różnicę temperatur między punktami B i C (rys. 3), z dokładnością $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$. Oznaczanie powtórzyć z każdą nową porcją badanej substancji co najmniej trzy razy. Jako wynik oznaczania temperatury krzepnięcia roztworu dla każdego stężenia należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej trzech wyników oznaczeń nie różniących się więcej niż o $0,003^{\circ}\text{C}$.



Rys. 3

Pozorny ciężar cząsteczkowy (M_p) obliczyć osobno dla każdego stężenia wg wzoru

$$M_p = \frac{(K - \Delta t) \cdot g \cdot M_r}{\Delta t \cdot G}$$

w którym:

K - stała krioskopowa rozpuszczalnika:

dla benzenu $K = 65,6$,

dla cykloheksanu $K = 248,9$,

} tylko w zastosowaniu do tego wzoru

M_r - ciężar cząsteczkowy rozpuszczalnika:

dla benzenu $M_r = 78,1$,

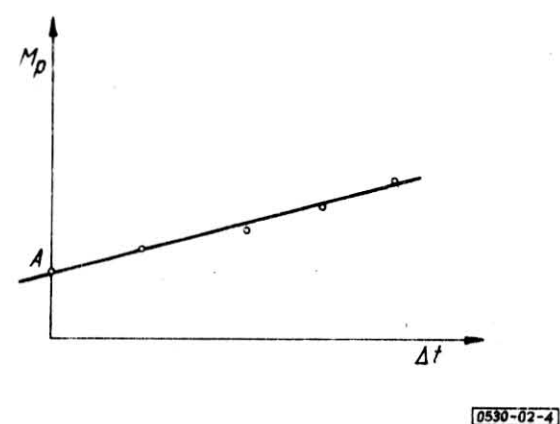
dla cykloheksanu $M_r = 84,1$,

Δt - różnica między temperaturą krzepnięcia rozpuszczalnika, a temperaturą krzepnięcia roztworu przy danym stężeniu, $^{\circ}\text{C}$,

g - odważka badanej substancji, g,

G - masa rozpuszczalnika obliczona na podstawie objętości i gęstości, g.

2.2.4.3. Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego. Średni ciężar cząsteczkowy wyznaczyć z wykresu (rys. 4), odcinając na osi rzędnych pozorne ciężary cząsteczkowe M_p obliczone dla każdego stężenia, a na osi odciętych różnice temperatur krzepnięcia roztworu i rozpuszczalnika Δt dla każdego stężenia. Średni ciężar cząsteczkowy otrzymuje się, extrapolując na osi rzędnych do $\Delta t = 0$ linię wykresu będącą funkcją Δt poszczególnych stężeń o odpowiadających im pozornych ciężarach cząsteczkowych M_p (rys. 4, punkt A).



Rys. 4

2.2.4.4. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń średniego ciężaru cząsteczkowego nie różniących się między sobą więcej niż o $\pm 10\%$. Średni ciężar cząsteczkowy podawać w zaokrągleniu do liczb całkowitych.

2.2.5. Oznaczanie przybliżonego ciężaru cząsteczkowego metodą skróconą

2.2.5.1. Oznaczanie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika. Czystą i suchą probówkę B zamkniętą korkiem zważyć z dokładnością do 0,002 g. Następnie odmierzyć do niej pipetą 20 ml rozpuszczalnika. Probówkę zamknąć korkiem i zważyć z dokładnością do 0,002 g. Termometr Beckmanna i mieszadło osadzić w probówce wg 2.2.4 przy czym należy uważać, aby zbiornik termometru był całkowicie zanurzony w cieczy (około 20 mm od powierzchni). Następnie probówkę B z rozpuszczalnikiem włożyć do próbówki A umieszczonej w naczyniu E z mieszaniną oziębiającą i zestawić całość aparatu jak na rys. 1. Temperaturę mieszaniny oziębiającej doprowadzić do 5°C poniżej temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika i temperaturę tę utrzymywać przez cały czas trwania oznaczania. Gdy mieszanina oziębiająca osiągnie pożądaną temperaturę, rozpuszczalnik nieustannie mieszać mieszadłem F ze stałą szybkością $60 \div 70$ suwów na minutę i odczytywać temperaturę w sposób podany w 2.2.4.1.

Jako temperaturę krzepnięcia rozpuszczalnika przyjąć najwyższą temperaturę wskazaną przez termometr od momentu przechłodzenia. Wykonać co najmniej trzy oznaczenia, przy czym po każdym oznaczeniu probówkę B wyjąć z próbówki A i ogrzewać do momentu stopienia kryształków. Jako wynik jednego oznaczenia przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej trzech wyników oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o $0,002^{\circ}\text{C}$. Następnie wykonać trzy razy oznaczanie temperatury krzepnięcia rozpuszczalnika pobierając nową porcję 20 ml rozpuszczalnika do przemytej i wysuszonej próbówki B.

Jako właściwą temperaturę krzepnięcia rozpuszczalnika przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o $0,005^{\circ}\text{C}$.

2.2.5.2. Oznaczanie przybliżonego ciężaru cząsteczkowego. Do próbówki B zawierającej rozpuszczalnik wprowadzić badany produkt wg 2.2.4.2. Całkowita masa substancji użytej do oznaczenia nie powinna przekraczać 0,3 g. Wykonać trzy razy oznaczanie temperatury krzepnięcia roztworu wg 2.2.5.1 dla różnych stężeń badanej substancji począwszy od około 0,2 g/20 ml rozpuszczalnika do 0,3 g/20 ml rozpuszczalnika. Każda nowa porcja badanej substancji powinna być ważona z dokładnością do 0,0002 g i wprowadzana kolejno do rozpuszczalnika. Oznaczanie powtórzyć z każdą nową porcją badanej substancji co najmniej trzy razy. Jako wynik oznaczania temperatury krzepnięcia roztworu dla każdego stężenia należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej trzech wyników nie różniących się więcej niż o $0,002^{\circ}\text{C}$.

Przybliżony ciężar cząsteczkowy (M_p) obliczyć osobno dla każdego stężenia według wzoru

$$M_p = \frac{K \cdot g \cdot 100}{\Delta t \cdot G}$$

w którym:

K - stała krioskopowa rozpuszczalnika:

dla benzenu $K = 5,12,$

dla cykloheksanu $K = 20,2,$

} tylko w zastosowaniu do tego wzoru

g - odważka badanej substancji, g,

G - masa rozpuszczalnika, obliczona na podstawie objętości i odczytana z tablic gęstości, g,

Δt - różnica między temperaturą krzepnięcia rozpuszczalnika a temperaturą krzepnięcia roztworu przy danym stężeniu, $^{\circ}\text{C}$.

2.2.5.3. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej trzech oznaczeń ciężarów cząsteczkowych dla poszczególnych stężeń, nie różniących się więcej niż o 2% od ich średniej arytmetycznej.

2.3. Oznaczanie średniego ciężaru cząsteczkowego parafin i cerezyn

2.3.1. Przyrządy

a) Kolba z dnem okrągłym A (rys. 5) pojemności 200 lub 250 ml ze szkła chemicznie obojętnego i odpornego na działanie wysokiej temperatury.

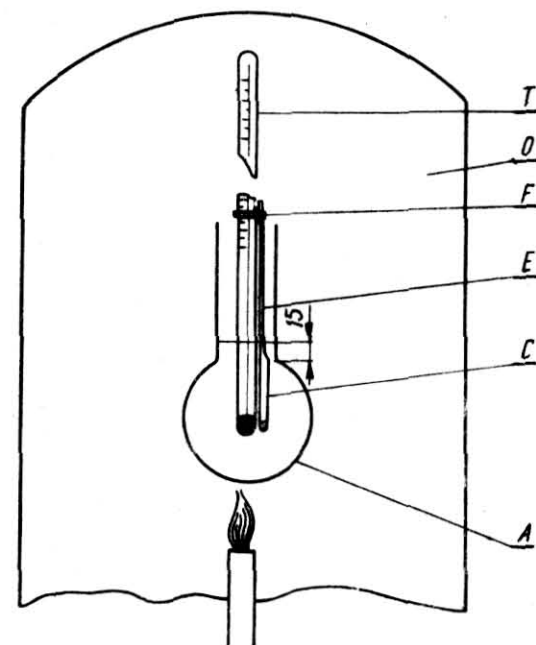
b) Termometr rtęciowy T (rys. 5) o zakresie pomiarowym $150 \div 200^{\circ}\text{C}$ z działką elementarną co $0,1^{\circ}\text{C}$, długości części zbiornikowej $100 \div 120$ mm.

c) Probówka cienkościenna C (rys. 5) z łatwo topliwego szkła średnicy 6 ± 1 mm, długości 80 ± 2 mm.

d) Kapilara szklana E (rys. 5) o średnicy 3 mm wyciągnięta z rurki, którą dotapia się do probówki.

e) Osłona metalowa O (rys. 5).

f) Gumka F (rys. 5).



0530-02-5

Rys. 5

2.3.2. Odczynniki i materiały

a) Kamfora cz.d.a.

b) Parafina ciekła wg Farmakopei Polskiej III.

2.3.3. Oznaczanie temperatury krzepnięcia kamfory. Do co najmniej trzech kapilar zatopionych z jednego końca wsypać kamforę do wysokości $2 \div 3$ mm, po czym natychmiast zatopić nad palnikiem gazowym drugi otwarty koniec kapilary w odległości około 40 mm od poziomu wsypanej kamfory. Do górnego końca kapilary dotopić długą cienką kapilarę, która umożliwia przymocowanie całości do termometru. Kapilarę z kamforą umocować do termometru tak, aby jej dolny koniec znajdował się w połowie wysokości zbiornika rtęciowego i ściśle przylegał do niego. Termometr z umocowaną kapilarą umieścić w kolbie A napełnionej parafiną ciekłą do wysokości jak na rys. 5. Koniec części zbiornikowej termometru powinien znajdować się na $\frac{1}{3}$ wysokości kolby od jej dna. Następnie ogrzewać łącznie palnikiem gazowym przy zastosowaniu osłony, z szybkością taką, aby temperatura wzrastała nie więcej niż 1°C na minutę. Ogrzewać do stopienia się kamfory.

Jako temperaturę topnienia kamfory przyjąć temperaturę, przy której na dnie kapilary zostanie tylko kilka kryształków. Po całkowitym stopieniu kamfory powoli ochłodzić doprowadzając do krzepnięcia kamfory.

Jako temperaturę krzepnięcia kamfory przyjąć tę temperaturę, przy której pojawiają się pierwsze kryształki.

Jako właściwą temperaturę krzepnięcia kamfory należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej trzech oznaczeń temperatury topnienia i temperatury krzepnięcia. Jako wynik jednego oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń temperatury topnienia i temperatury krzepnięcia nie różniących się między sobą więcej niż o 2°C .

Jako wynik ostateczny należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej trzech oznaczeń, przy czym poszczególne wyniki nie mogą się różnić więcej niż o $0,5^{\circ}\text{C}$ od ich średniej arytmetycznej.

2.3.4. Oznaczanie ciężaru cząsteczkowego. Do probówki C odważyć 0,005 g badanej substancji z dokładnością do 0,0001 g, a następnie wprowadzić dziesięciokrotną ilość kamfory, tj. 0,05 g. Probówkę natychmiast zatopić i zważyć ją z dokładnością do 0,0001 g. Następnie oznaczyć temperaturę topnienia i krzepnięcia mieszaniny postępu-

jąc jak w 2.3.3 z tą różnicą, że po całkowitym stopieniu mieszaniny próbkę należy wyjąć z łaźni i dokładnie wymieszać jej zawartość przez kilkakrotne przechylenie. Jako właściwą temperaturę krzepnięcia roztworu przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej trzech oznaczeń temperatury krzepnięcia i temperatury topnienia. Wyniki przyjąć wg 2.3.3.

Średni ciężar cząsteczkowy (M_{sr}) obliczyć wg wzoru

$$M_{sr} = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{\Delta t \cdot G}$$

w którym:

- K - stała krioskopowa kamfory równa 40,
- g - odważka badanej substancji, g,
- G - masa kamfory, g,
- Δt - różnica między temperaturą krzepnięcia kamfory a temperaturą krzepnięcia roztworu, °C.

2.3.5. Wynik. Jako wynik ostateczny przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o $\pm 10\%$.

K O N I E C