

ROPA NAFTOWA I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-73
	Oznaczanie siarkowodoru i siarki merkaptanowej w gazach rafineryjnych	0532-08
		Grupa katalogowa II 09

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości siarkowodoru i siarki merkaptanowej w gazach rafineryjnych.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Niniejszą normę można stosować do oznaczania siarkowodoru w zakresie  $0,1 \div 200 \text{ mg/dm}^3$  i siarki merkaptanowej  $0,01 \div 5 \text{ mg/dm}^3$  w gazach rafineryjnych, np. gazach węglowodorowych (płynnych), gazach pirolitycznych i innych.

1.3. Normy związane

PN-70/C-96000 Przetwory naftowe. Gazy węglowodorowe (płynne  $C_3 - C_4$ )

2. METODA OZNACZANIA2.1. Zasada oznaczania

a) Zasada oznaczania siarkowodoru polega na przepuszczaniu badanego gazu przez płuczki napełnione zakwaszonym roztworem siarczanu kadmowego, odsączeniu powstałego w reakcji osadu siarczku kadmowego, wprowadzeniu go do znanej ilości mianowanego roztworu jodu, którego nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego wobec roztworu skrobi jako wskaźnika.

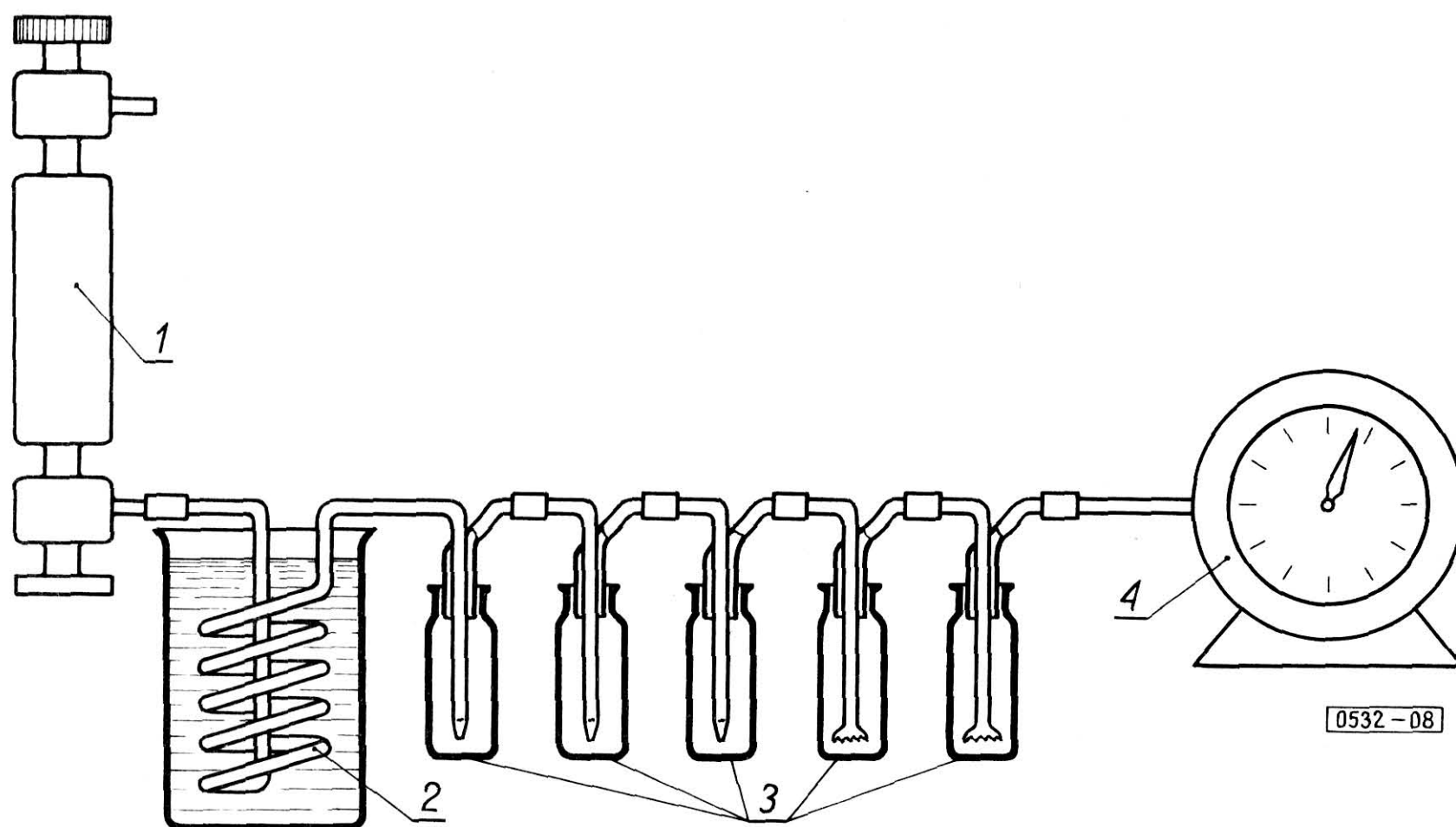
b) Zasada oznaczania siarki merkaptanowej polega na przepuszczaniu badanego gazu po usunięciu siarkowodoru przez płuczki napełnione znaną ilością mianowanego roztworu azotanu srebrowego, którego nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem rodanku amonowego wobec alunu żelazowo-amonowego jako wskaźnika.

Instytut Technologii Nafty

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego „Petrochemia”  
dnia 7 kwietnia 1973 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1974 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 23/1973 poz. 68)

## 2.2. Aparatura

Zestaw absorpcyjny (rysunek) składa się:



- z próbnika gazowego metalowego 1 wg PN-70/C-96000 p. 5.1 lub skalowanej pipety gazowej szklanej pojemności 1500, 1000, 500 lub 250 cm<sup>3</sup>,

- ze spirali szklanej lub stalowej 2 wykonanej z rurki o średnicy 5 mm i długości 2000 mm, umieszczonej w naczyniu z wodą o temperaturze 50 ÷ 60°C,

- z 5 płuczek szklanych 3 każda pojemności 150 cm<sup>3</sup>,

- z gazomierza laboratoryjnego 4 pojemności 5 dm<sup>3</sup>.

## 2.3. Odczynniki

a) Azotan srebrowy cz.d.a., roztwór 0,01n.

b) Azot techniczny sprężony w butli, nie zawierający związków siarkowych.

c) Ałun żelazowo-amonowy  $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$  cz.d.a.: 40 g ałunu żelazowo-amonowego rozpuścić w 20 cm<sup>3</sup> 6n roztworu kwasu azotowego i 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Roztwór utrzymywać w stanie wrzenia aż do całkowitego usunięcia tlenków azotu, a następnie rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 400 cm<sup>3</sup>.

d) Jod cz.d.a., roztwory 0,1n i 0,01n mianowane roztworem tiosiarczanu sodowego.

e) Kwas solny cz.d.a. (1,18), roztwór 1:1 (obj.).

f) Siarczan kadmowy ( $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) cz.d.a., roztwór przygotować w następujący sposób: do kolby pomiarowej pojemności 1000 cm<sup>3</sup> odważyć 150 g siarczanu kadmowego rozpuścić w 120 cm<sup>3</sup> 1n roztworu siarkowego i dopełnić do kreski wodą destylowaną.

g) Skrobia, roztwór 0,5-procentowy, świeżo przygotowany.

h) Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,1 i 0,01n.

i) Rodanek amonowy cz.d.a., roztwór 0,01n.

**2.4. Przygotowanie aparatury do oznaczania.** Ustawić szeregowo 5 płuczek. Do pierwszych trzech wlać po 100 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu kadmowego, a do następnych dwóch odmierzyć pipetą po 25 cm<sup>3</sup> roztworu azotanu srebrowego. Płuczki połączyć tak, aby uzyskać styk szkło-szkło. Pierwszą płuczkę połączyć ze spiralą (rysunek), a wylot ostatniej z gazomierzem.

## 2.5. Wykonanie oznaczania

**2.5.1. Czynności wstępne.** Próbki badanego gazu o objętości powyżej 2 dm<sup>3</sup> należy pobierać do próbników zgodnie z PN-70/C-96000, a próbki o objętości poniżej 2 dm<sup>3</sup> do pipet gazowych.

Próbki należy pobierać, w zależności od przewidywanej zawartości siarki merkaptanowej i siarkowodoru, wg tabl. 1.

Tablica 1

Przewidywana zawartość siarkowodoru mg/dm <sup>3</sup>	Przewidywana zawartość siarki merkaptanowej mg/dm <sup>3</sup>	Wielkość próbki dm <sup>3</sup>
1	2	3
150÷200	-	0,250
100÷150	-	0,500
30÷100	-	1,0
5÷30	5÷2	1,5
1,5÷30	2÷1	5
0,5÷30	1÷0,1	10
0,2÷30	0,1÷0,05	20
0,1÷30	0,05÷0,01	50

W przypadku gdy dla przewidywanych zakresów zawartości siarki merkaptanowej przewidywana zawar-

tość siarkowodoru będzie mniejsza od dolnych granic podanych w tabl. 1 kol. 2, należy zawartość siarkowodoru oznaczyć oddzielnie, pobierając odpowiednio większą objętość próbki.

Próbnik należy połączyć ze spiralą i otworzyć zaciskacze śrubowe oraz wylot gazomierza i odczytać stan licznika gazowego (gazomierza).

Otworzyć zawór próbniaka z badanym gazem i przepuszczać gaz przez zestaw płuczek z natężeniem przepływu  $30 \text{ dm}^3/\text{godz}$ .

Po przejściu wymaganej wg tabl. 1 gazu należy zamknąć zawór próbniaka i wylot gazu, odczytać ponownie stan licznika gazowego, po czym odłączyć próbnik. Następnie zestaw płuczek należy przedmuchać azotem w celu usunięcia resztek gazu.

W przypadku stosowania pipet gazowych do pobierania próbek gazu w zestawie należy wyeliminować spiralę i licznik gazowy, a pipetę podłączyć z jednej strony do butli z azotem, a z drugiej do zestawu płuczek. Odkręcić krany pipety i przedmuchać jej zawartość do płuczek.

Po tych czynnościach płuczki rozłączyć, odczytać temperaturę i ciśnienie barometryczne badanego gazu.

**2.5.2. Oznaczenie zawartości siarkowodoru.** Zawartość trzech pierwszych płuczek zawierających roztwór siarczanu kadmowego należy wlać do jednego naczynia i przesączyć przez twardy sącdek. Płuczki przemyć gorącą destylowaną wodą, którą należy przesączyć przez ten sam sącdek. Sącdek z osadem należy przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności  $250 \text{ cm}^3$  zawierającej  $25 \text{ cm}^3$   $0,1n$  roztworu jodu lub  $0,01n$  - w przypadku przewidywanej zawartości siarkowodoru poniżej  $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Następnie należy dodać  $10 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu solnego i pozostawić całość w ciemnym miejscu na  $10 \text{ min}$ . Po tym czasie nadmiar jodu należy odmiareczkować roztworem tiosiarczanu sodowego o normalności takiej, jaką posiadał użyty roztwór jodu wobec  $1 \div 2 \text{ cm}^3$  roztworu skrobi jako wskaźnika, aż do zniknięcia barwy fioletowej.

Równolegle należy wykonać ślepe próbę stosując ściśle te same ilości użytych odczynników i roztworów, lecz bez badanego produktu.

Zawartość siarkowodoru ( $X$ ) w  $\text{mg}/\text{dm}^3$  obliczyć wg wzoru

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 17,01}{V_0} \quad (1)$$

w którym:

$V_1$  - objętość roztworu tiosiarczanu sodowego użytego do miareczkowania ślepej próby,  $\text{cm}^3$ ,

$V_2$  - objętość roztworu tiosiarczanu sodowego użytego do miareczkowania badanego produktu,  $\text{cm}^3$ ,

$n$  - normalność użytego tiosiarczanu sodowego,  $17,01$  - ilość siarkowodoru odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$   $1n$  roztworu tiosiarczanu sodowego lub  $1n$  roztworu jodu,  $\text{mg}$ ,

$V_0$  - objętość gazu pobrana do oznaczania,  $\text{dm}^3$ , przeliczona na warunki normalne wg wzoru

$$V_0 = K \cdot V \quad (2)$$

w którym:

$K$  - poprawka odczytana z tabl. 2 na str. 4 i 5,

$V$  - objętość gazu pobrana do oznaczania w warunkach badania,  $\text{dm}^3$ .

**2.5.3. Oznaczenie zawartości siarki merkaptanowej.** Zawartość dwóch ostatnich płuczek zawierających azotan srebrowy należy przenieść ilościowo do kolby stożkowej pojemności  $200 \text{ cm}^3$ . Płuczki przemyć możliwie jak najmniejszą objętością wody destylowanej. Wodę z przemycia należy dołączyć do roztworu w kolbie stożkowej, po czym odmiareczkować nadmiar azotanu srebrowego roztworem rodanku amonowego w obecności  $2 \text{ cm}^3$  roztworu alunu żelazowo-amonowego jako wskaźnika, do słabo różowego zabarwienia.

W czasie miareczkowania roztwór należy mieszać.

Równolegle należy wykonać ślepe próbę przy użyciu tych samych odczynników, w tej samej objętości, lecz bez badanego produktu.

Zawartość siarki ( $X_2$ ) w  $\text{mg}/\text{dm}^3$  obliczyć wg wzoru

$$X_2 = \frac{(V_3 - V_4) \cdot 0,3206}{V_0} \quad (3)$$

w którym:

$V_3$  - objętość ściśle  $0,01n$  rodanku amonowego zużytego do miareczkowania ślepej próby,  $\text{cm}^3$ ,

$V_4$  - objętość ściśle  $0,01n$  rodanku amonowego zużytego do miareczkowania badanego produktu,  $\text{cm}^3$ ,

$0,3206$  - ilość siarki odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  ściśle  $0,01n$  roztworu azotanu srebrowego lub rodanku amonowego,  $\text{mg}$ ,

$V_0$  - jak we wzorze (2).

**2.6. Wynik.** Za wynik oznaczania zawartości siarkowodoru i siarki merkaptanowej należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o  $10\%$  ich średniej arytmetycznej.

K O N I E C



Ciśnienie mm Hg	Temperatura, °C																			Ciśnienie mm Hg	
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28		29
730	0,9266	0,9233	0,9201	0,9169	0,9137	0,9105	0,9073	0,9042	0,9011	0,8980	0,8950	0,8919	0,8889	0,8859	0,8829	0,8799	0,8770	0,8741	0,8712	0,8683	730
732	0,9291	0,9259	0,9226	0,9194	0,9162	0,9130	0,9098	0,9067	0,9036	0,9005	0,8974	0,8944	0,8913	0,8883	0,8853	0,8824	0,8794	0,8765	0,8736	0,8707	732
734	0,9317	0,9284	0,9251	0,9219	0,9187	0,9155	0,9123	0,9092	0,9060	0,9029	0,8999	0,8968	0,8938	0,8907	0,8877	0,8848	0,8818	0,8789	0,8759	0,8730	734
736	0,9342	0,9309	0,9277	0,9244	0,9212	0,9180	0,9148	0,9117	0,9085	0,9054	0,9023	0,8992	0,8962	0,8932	0,8902	0,8872	0,8842	0,8813	0,8783	0,8754	736
738	0,9368	0,9334	0,9302	0,9269	0,9237	0,9205	0,9173	0,9141	0,9110	0,9079	0,9048	0,9017	0,8986	0,8956	0,8926	0,8896	0,8866	0,8837	0,8807	0,8778	738
740	0,9393	0,9360	0,9327	0,9294	0,9262	0,9230	0,9198	0,9166	0,9135	0,9103	0,9072	0,9041	0,9011	0,8980	0,8950	0,8820	0,8890	0,8861	0,8831	0,8802	740
742	0,9418	0,9385	0,9352	0,9319	0,9287	0,9255	0,9223	0,9191	0,9159	0,9128	0,9097	0,9066	0,9035	0,9005	0,8974	0,8944	0,8914	0,8884	0,8855	0,8826	742
744	0,9444	0,9410	0,9377	0,9345	0,9312	0,9280	0,9248	0,9216	0,9184	0,9153	0,9121	0,9090	0,9059	0,9029	0,8998	0,8968	0,8938	0,8908	0,8879	0,8849	744
746	0,9469	0,9436	0,9403	0,9370	0,9337	0,9305	0,9272	0,9240	0,9209	0,9177	0,9146	0,9115	0,9084	0,9053	0,9023	0,8992	0,8962	0,8932	0,8903	0,8873	746
748	0,9494	0,9461	0,9428	0,9395	0,9362	0,9329	0,9297	0,9265	0,9233	0,9202	0,9170	0,9139	0,9108	0,9077	0,9047	0,9016	0,8986	0,8956	0,8927	0,8897	748
750	0,9520	0,9486	0,9453	0,9420	0,9387	0,9354	0,9322	0,9290	0,9258	0,9226	0,9195	0,9164	0,9132	0,9102	0,9071	0,9041	0,9010	0,8980	0,8950	0,8921	750
752	0,9545	0,9511	0,9478	0,9445	0,9412	0,9379	0,9347	0,9315	0,9283	0,9251	0,9219	0,9188	0,9157	0,9126	0,9095	0,9065	0,9034	0,9004	0,8974	0,8945	752
754	0,9571	0,9537	0,9504	0,9470	0,9437	0,9404	0,9372	0,9339	0,9307	0,9276	0,9244	0,9212	0,9181	0,9150	0,9119	0,9089	0,9058	0,9028	0,8998	0,8968	754
756	0,9596	0,9562	0,9529	0,9495	0,9462	0,9429	0,9397	0,9364	0,9332	0,9300	0,9268	0,9237	0,9206	0,9174	0,9144	0,9113	0,9082	0,9052	0,9022	0,8992	756
758	0,9621	0,9587	0,9554	0,9520	0,9487	0,9454	0,9422	0,9389	0,9357	0,9325	0,9293	0,9261	0,9230	0,9199	0,9168	0,9137	0,9106	0,9076	0,9046	0,9016	758
760	0,9647	0,9613	0,9579	0,9546	0,9512	0,9479	0,9446	0,9414	0,9381	0,9349	0,9317	0,9286	0,9254	0,9223	0,9192	0,9161	0,9130	0,9100	0,9070	0,9040	760
762	0,9672	0,9638	0,9604	0,9571	0,9537	0,9504	0,9471	0,9439	0,9406	0,9374	0,9342	0,9310	0,9279	0,9247	0,9216	0,9185	0,9154	0,9124	0,9094	0,9064	762
764	0,9698	0,9663	0,9630	0,9596	0,9562	0,9529	0,9496	0,9463	0,9431	0,9399	0,9366	0,9335	0,9303	0,9272	0,9240	0,9209	0,9178	0,9148	0,9118	0,9087	764
766	0,9723	0,9689	0,9655	0,9620	0,9587	0,9554	0,9521	0,9488	0,9456	0,9423	0,9391	0,9359	0,9327	0,9296	0,9265	0,9233	0,9202	0,9172	0,9141	0,9111	766
768	0,9748	0,9714	0,9680	0,9646	0,9612	0,9579	0,9546	0,9513	0,9480	0,9448	0,9415	0,9383	0,9352	0,9320	0,9289	0,9258	0,9227	0,9196	0,9165	0,9135	768
770	0,9774	0,9739	0,9705	0,9671	0,9637	0,9604	0,9571	0,9538	0,9505	0,9472	0,9440	0,9408	0,9376	0,9344	0,9313	0,9282	0,9251	0,9220	0,9189	0,9159	770
772	0,9799	0,9764	0,9730	0,9696	0,9662	0,9629	0,9596	0,9562	0,9530	0,9497	0,9464	0,9432	0,9400	0,9369	0,9337	0,9306	0,9275	0,9244	0,9213	0,9182	772
774	0,9825	0,9790	0,9756	0,9721	0,9687	0,9654	0,9620	0,9587	0,9554	0,9522	0,9489	0,9457	0,9425	0,9393	0,9361	0,9330	0,9299	0,9268	0,9237	0,9206	774
776	0,9850	0,9815	0,9781	0,9746	0,9712	0,9679	0,9645	0,9612	0,9579	0,9546	0,9514	0,9481	0,9449	0,9417	0,9385	0,9354	0,9323	0,9292	0,9261	0,9230	776
778	0,9875	0,9840	0,9806	0,9772	0,9737	0,9704	0,9670	0,9637	0,9604	0,9571	0,9538	0,9506	0,9473	0,9441	0,9410	0,9378	0,9347	0,9316	0,9285	0,9254	778
780	0,9901	0,9866	0,9831	0,9797	0,9763	0,9729	0,9695	0,9662	0,9628	0,9595	0,9563	0,9530	0,9498	0,9466	0,9434	0,9402	0,9371	0,9340	0,9308	0,9278	780
782	0,9926	0,9891	0,9856	0,9822	0,9788	0,9754	0,9720	0,9686	0,9653	0,9620	0,9587	0,9555	0,9522	0,9490	0,9458	0,9426	0,9395	0,9363	0,9332	0,9301	782
784	0,9952	0,9916	0,9882	0,9847	0,9813	0,9778	0,9745	0,9711	0,9678	0,9645	0,9612	0,9579	0,9546	0,9514	0,9482	0,9450	0,9419	0,9387	0,9356	0,9325	784
786	0,9977	0,9942	0,9907	0,9872	0,9838	0,9803	0,9770	0,9736	0,9702	0,9669	0,9636	0,9603	0,9571	0,9538	0,9506	0,9474	0,9443	0,9411	0,9380	0,9349	786
788	1,0002	0,9967	0,9932	0,9897	0,9863	0,9828	0,9794	0,9761	0,9727	0,9694	0,9661	0,9628	0,9595	0,9563	0,9531	0,9499	0,9467	0,9435	0,9404	0,9373	788