

ROPA NAFTOWA GAZ ZIEMNY I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-64
	Oznaczanie zawartości azotu	0530-08
		Grupa katalogowa II 39

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania zawartości azotu powyżej 0,1% w olejach smarowych z dodatkami, w dodatkach do olejów i ich koncentratkach jak również w smarach stałych i smarach ochronnych z dodatkami.

1.2. Zastosowanie. Metody niniejszej nie można stosować do badania produktów, w których azot występuje w grupie nitrowej lub nitrozowej.

1.3. Normy związane

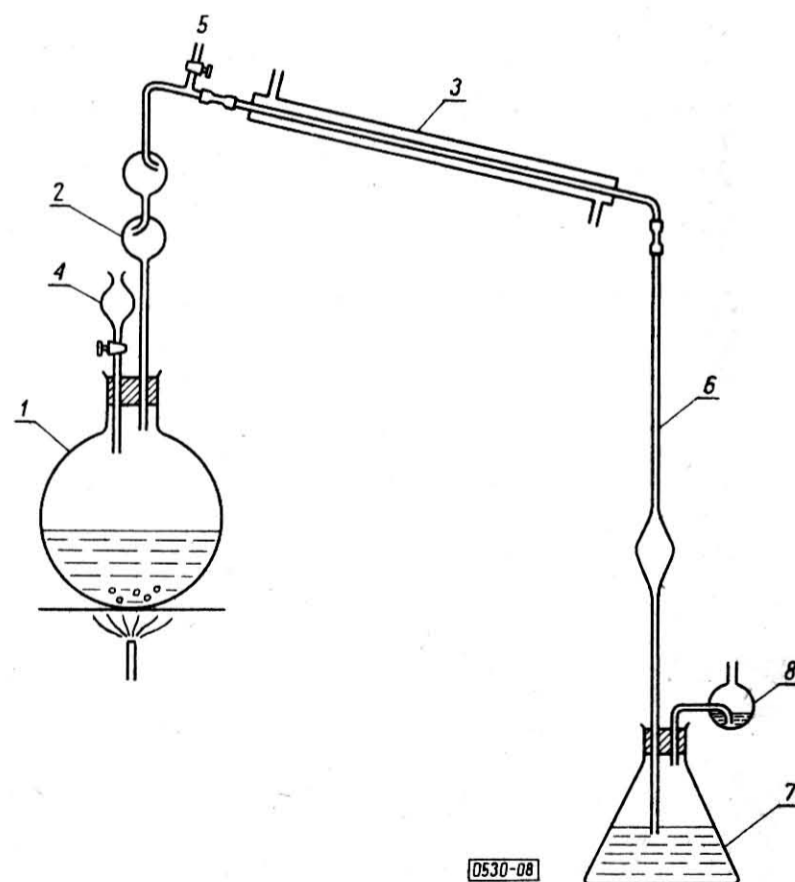
PN-61/C-04000 Przetwory naftowe. Pobieranie próbek

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na mokrym spalaniu badanego produktu za pomocą wrzącego stężonego kwasu siarkowego, przy czym azot zawarty w substancji przechodzi w siarczan amonowy. Po dodaniu wodorotlenku sodowego siarczan amonowy rozkłada się wydzielając amoniak, który wiąże się z mianowanym kwasem solnym odmierzoną w nadmiarze. Amoniak oznacza się ilościowo przez miareczkowanie niezwiązanego kwasu solnego.

2.2. Przyrządy i materiały

- Aparat do oznaczania azotu - wg rysunku.
- Szkło laboratoryjne i materiały pomocnicze zwykle stosowane w laboratoriach.



1 kolba z dnem okrągłym pojemności 500 ml, 2 łapacz kropelek, 3 chłodnica wodna, 4 wkraplacz, 5 kurek probierczy, 6 rurka doprowadzająca amoniak do absorbera z rozszerzeniem dla uniknięcia wciągania płynu, 7 kolba absorbcyjna o pojemności 300 lub 500 ml, 8 zabezpieczenie absorbera.

Instytut Technologii Nafty
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 22 września 1964 r.
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 27 stycznia 1965 r.
(Mon. Pol. nr 5/1965 poz. 17)

2.3. Odczynniki

- a) Sód metaliczny cz.d.a.
- b) Siarczan żelazawy cz.d.a.
- c) Chlorek żelazawy cz.d.a., roztwór 1-procentowy,
- d) Kwas solny cz.d.a., roztwór 2n.
- e) Kwas siarkowy cz.d.a. (1,84).
- f) Rtęć metaliczna cz.d.a.
- g) Siarczan potasowy cz.d.a. bezwodny.
- h) Cynk granulowany cz.d.a.
- i) Kwas solny cz.d.a., roztwór 0,2n.
- j) Siarczek sodowy cz.d.a., roztwór 6-procentowy.
- k) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 30-procentowy.
- l) Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,2n.
- ł) Wskaźnik Tashiro: 100 ml 0,03-procentowego roztworu czerwieni metylowej zmieszać z 15 ml 0,1-procentowego roztworu wodnego błękitu metylenowego. Przechowywać w ciemnej flaszcze.

2.4. Metoda jakościowa. W celu stwierdzenia, czy w badanym produkcie jest zawarty azot, należy wykonać analizę jakościową. W tym celu pobrać zgodnie z PN-61/C-04000 badaną próbkę, ogrzać do temperatury $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i po dokładnym wymieszaniu odważyć około 1 g do próbki szklanej. Następnie do próbki wrzucić około 3 g sodu metalicznego i ogrzewać na palniku do czerwonego żaru przez 3 min. Gorącą próbkę zanurzyć w 10 ml wody destylowanej znajdującej się w zlewce pojemności 100 ml. Probówka pęka, a wydzielający się pod działaniem sodu na wodę wodór zapala się. Po ochłodzeniu do temperatury $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ roztwór przesączyć przez sączek jakościowy miękki do zlewki pojemności 100 ml i dodać do przesączu 1 g siarczanu żelazawego. Ogrzać i utrzymać przez 5 min w stanie wrzenia, po czym dodać 0,5 ml roztworu chlorku żelazawego i ponownie ogrzać, utrzymując w stanie wrzenia przez 5 min. Odczyn roztworu sprawdzić papierkiem wskaźnikowym, przy czym odczyn powinien być alkaliczny. Po ochłodzeniu do temperatury $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ do roztworu dodać 2n kwasu solnego do reakcji kwaśnej, sprawdzając uniwersalnym papierkiem wskaźnikowym. Jeżeli po zakwaszeniu roztworu wytrąca się niebieski osad błękitu pruskiego, należy uważać, że badany produkt zawiera azot. W przypadku gdy pojawi się jedynie niebieskozielone zabarwienie, przy czym dopiero po upływie kilku godzin pojawi się niebieski osad (kłaczkę), należy uznać, że badany produkt zawiera azot w bardzo małej ilości.

2.5. Przygotowanie przyrządów. Stosowane do oznaczania przyrządy szklane należy przemyć mieszaniną chromową, wodą zwykłą a następnie destylowaną, po czym wysuszyć w suszarce.

2.6. Przygotowanie próbki. W przypadku badania olejów smarowych, dodatków i ich koncentratów badaną próbkę pobraną zgodnie z PN-61/C-04000 ogrzać do temperatury $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ i dokładnie wymieszać bezpośrednio przed odważeniem.

2.7. Wykonanie oznaczania. Odważyć w kolbie Kjeldahla badany produkt w ilości i z dokładnością podaną w tabl. 1.

Tablica 1

Przypuszczalna zawartość azotu %	Przybliżona wielkość odważki g	Dokładność ważenia g
powyżej 5,0	0,5	0,0004
0,5 ÷ 5,0	1 ÷ 2	0,004
poniżej 0,5	10	0,01

Przy wprowadzaniu badanego produktu do kolby uważać, aby nie zwilżył on ścian szyjki kolby. Następnie do kolby dodać kwasu siarkowego stężonego w ilości podanej w tabl. 2.

Tablica 2

Odważka badanego produktu g	Objętość kwasu siarkowego ml
0,5	20
1,0 ÷ 2,0	30
10,0	60

Do kolby dodać 1 kroplę (1 g) rtęci, włożyć kulkę szklaną i całość dokładnie wymieszać, potrząsając kolbę ruchem wirowym. Kolbę ustawić skośnie na siatce, a szyjkę zamknąć lejkiem szklanym. Ogrzewać powoli w ten sposób, aby tylko dno kolby było ogrzane, pozostała zaś część kolby i szyjka powinny być odizolowane od źródła ciepła. Szyjka na $\frac{3}{4}$ swojej długości powinna być chłodzona powietrzem. Początkowo ogrzewać bardzo słabo, aby uniknąć zbyt silnego pienienia i rozpryskania cieczy. Po upływie 10 min, gdy ciecz przestanie się pienić i wrze spokojnie, dodać 15 g siarczanu potasowego. Następnie zwiększyć płomień, usunąć siatkę i gotować bezpośrednio na ogniu, uważając aby płomień nie ogrzewał kolby powyżej poziomu cieczy. Spalanie prowadzić tak długo, aż ciecz stanie się bezbarwna. Po odbarwieniu cieczy gotować jeszcze w ciągu 15 min.

Po tym czasie zawartość kolby ochłodzić do temperatury $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, przemyć szyjkę kolby oraz gruszkę 30 ml wody destylowanej i przenieść ilościowo zawartość kolby Kjeldahla do kolby z dnem okrągłym pojemności 500 ml, przemywając kolbę Kjeldahla kilkakrotnie wodą destylowaną, zużywając łącznie 100 ml wody.

Zmontować aparaturę wg rysunku.

Do kolby absorbcyjnej wlać 50 ml 0,2n kwasu solnego i ustawić ją w ten sposób, aby rurka doprowadzająca amoniak była zanurzona na głębokości nie większej niż 1 cm. Do urządzenia zabezpieczającego wlać również 10 ml 0,2n kwasu solnego. Do kolby z dnem okrągłym wrzucić kilka kawałków cynku granulowanego oraz dodać 25 ml 6-procentowego roztworu siarczku sodowego. Przez wkraplacz wprowadzić 100 ml 30-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego w przypadku, gdy do utleniania zużyto 20 lub 30 ml stężonego kwasu siarkowego, lub 150 ml 30-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego, w przypadku gdy do utleniania użyto 60 ml stężonego kwasu siarkowego, przy czym temperatura wodorotlenku sodowego nie powinna przekraczać 20°C . Natychmiast po wprowadzeniu roztworu wodorotlenku sodowego zamknąć wkraplacz, aby nie dopuścić do wydobywania się amoniaku na zewnątrz. Kurek probierczy powinien być również zamknięty.

Ogrzać w kolbie ciecz do wrzenia i oddestylować $\frac{2}{3}$ jej objętości, po czym sprawdzić otwierając zawór kontrolny, zwilżonym wodą destylowaną papierkiem lakmusowym, czy cały amoniak został już odpędzony. W przypadku zmiany barwy papierka lakmusowego na kolor niebieski odpędzenie amoniaku prowadzić dalej, ogrzewając kolbę. Kurek probierczy otwierać na czas możliwie krótki, aby uniknąć strat amoniaku. Po ukończeniu destylacji odłączyć kolbę absorbcyjną, koniec rurki zanurzonej w kwasie przemyć małą ilością wody destylowanej nad kolbą. Kwas z zabezpieczenia absorbera wlać do kolby absorbcyjnej, po czym przemyć go małą ilością wody destylowanej, zlewając roztwór z przemycia do absorbera. Następnie odmiareczkować nadmiar kwasu solnego przy pomocy 0,2n roztworu wodorotlenku sodowego wobec wskaźnika Tashiro, do zmiany barwy z fioletowej na zieloną.

Równocześnie wykonać ślepa próbę, stosując ściśle te same ilości użytych odczynników i roztworów oraz prowadząc w ten sam sposób destylację.

Zawartość azotu (X) obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$X = \frac{0,002802 \cdot (V_1 - V_2) - (V_3 - V_4)}{G} \cdot 100$$

w którym:

0,002802 - ilość azotu odpowiadająca 1 ml ściśle 0,2n roztworu kwasu solnego lub wodorotlenku sodowego, g,

V_1 - całkowita objętość ściśle 0,2n roztworu kwasu solnego wprowadzonego do oznaczania, ml,

V_2 - objętość ściśle 0,2n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego w oznaczaniu do miareczkowania nadmiaru kwasu solnego, ml,

V_3 - całkowita objętość ściśle 0,2n roztworu kwasu solnego wprowadzonego do oznaczania ślepej próby, ml,

V_4 - objętość ściśle 0,2n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego w ślepej próbie do miareczkowania nadmiaru kwasu solnego, ml,

G - odważka badanego produktu, g.

2.8. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się o więcej niż 5% od ich średniej arytmetycznej.

K O N I E C