

PRODUKTY WĘGLOPOCHODNE	NORMA BRANŻOWA	BN-78 0511-32
	Koksownictwo	
	Metody kontroli analitycznej odsiarczalni Thylox w koksowniach	Grupa katalogowa X 39

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP

- 1.1. Przedmiot normy
- 1.2. Zakres stosowania normy
 - przy badaniu surowców
 - w kontroli międzyoperacyjnej
 - przy badaniu półproduktów i produktów
- 1.3. Określenia
 - 1.3.1. Gaz koksowniczy surowy i końcowy
 - 1.3.2. Roztwór płuczkowy
 - 1.3.3. Roztwór arsenikowo-sodowy
 - 1.3.4. Kondensat autoklawowy
 - 1.3.5. Roztwór poneutralizacyjny
 - 1.3.6. Piana siarkowa
 - 1.3.7. Pasta siarkowa
 - 1.3.8. Roztwór płuczący

2. METODY BADAŃ SUROWCÓW

- 2.1. Oznaczanie zawartości siarkowodoru w gazie koksowniczym
- 2.2. Oznaczanie zawartości cyjanowodoru w gazie koksowniczym
 - 2.2.1. Zasada metody
 - 2.2.2. Aparatura i przyrządy
 - 2.2.3. Odczynniki i roztwory
 - 2.2.4. Wykonanie oznaczania
 - 2.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 2.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 2.2.7. Wynik końcowy oznaczania
- 2.3. Oznaczanie smoły i olejów w gazie koksowniczym
- 2.4. Oznaczanie stężenia roztworu sody kalcynowanej
 - 2.4.1. Zasada metody
 - 2.4.2. Odczynniki i roztwory

Zgłoszona przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla
 Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali
 zarządzeniem nr 11/78 z dnia 12 kwietnia 1978 r.

jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1978 r.

- 2.4.3. Wykonanie oznaczania
- 2.4.4. Obliczanie wyniku oznaczania
- 2.4.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
- 2.4.6. Wynik końcowy oznaczania
- 2.5. Oznaczanie stężenia roztworu siarczanu żelazawego
 - 2.5.1. Zasada metody
 - 2.5.2. Odczynniki i roztwory
 - 2.5.3. Wykonanie oznaczania
 - 2.5.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 2.5.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 2.5.6. Wynik końcowy oznaczania
- 2.6. Oznaczanie stężenia kwasu siarkowego technicznego
- 2.7. Oznaczanie zawartości arszeniku w roztworze arszenikowo-sodowym z roztwarzalnika
 - 2.7.1. Zasada metody
 - 2.7.2. Odczynniki i roztwory
 - 2.7.3. Wykonanie oznaczania
 - 2.7.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 2.7.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 2.7.6. Wynik końcowy oznaczania

3. METODY BADAŃ DLA POTRZEB KONTROLI MIĘDZYOPERACYJNEJ

- 3.1. Oznaczanie pH roztworu płuczkowego
 - 3.1.1. Zasada metody
 - 3.1.2. Aparatura i przyrządy
 - 3.1.3. Odczynniki i roztwory
 - 3.1.4. Sporządzanie wzorców
 - 3.1.5. Wykonanie oznaczania
 - 3.1.6. Wynik oznaczania
- 3.2. Oznaczanie alkaliczności roztworu płuczkowego
 - 3.2.1. Zasada metody
 - 3.2.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.2.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.2.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.2.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.2.6. Wynik końcowy oznaczania
- 3.3. Oznaczanie aktywności roztworu płuczkowego
 - 3.3.1. Zasada metody
 - 3.3.2. Aparatura i przyrządy
 - 3.3.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.3.4. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.3.5. Wynik końcowy oznaczania
- 3.4. Oznaczanie zawartości arszeniku w roztworze płuczkowym i kondensacie autoklawowym
 - 3.4.1. Zasada metody
 - 3.4.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.4.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.4.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.4.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.4.6. Wynik końcowy oznaczania
- 3.5. Oznaczanie zawartości siarki ogólnej w roztworze płuczkowym i w zbiorniku dojrzewania
 - 3.5.1. Zasada metody

- 3.5.2. Odczynniki i roztwory
- 3.5.3. Wykonanie oznaczania
- 3.5.4. Obliczanie wyniku oznaczania
- 3.5.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
- 3.5.6. Wynik końcowy oznaczania
- 3.6. Oznaczanie zawartości tiosiarczanu sodowego w roztworze płuczkowym
 - 3.6.1. Zasada metody
 - 3.6.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.6.3. Przygotowanie zawiesiny wodorotlenku cynkowego
 - 3.6.4. Wykonanie oznaczania
 - 3.6.5. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.6.6. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.6.7. Wynik końcowy oznaczania
- 3.7. Oznaczanie zawartości rodanku sodowego w roztworze płuczkowym
 - 3.7.1. Zasada metody
 - 3.7.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.7.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.7.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.7.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.7.6. Wynik końcowy oznaczania
- 3.8. Oznaczanie zawartości bituminów w roztworze płuczkowym
 - 3.8.1. Oznaczanie zawartości bituminów zaokludowanych na cząsteczkach siarki i zawiesinach
 - 3.8.1.1. Zasada metody
 - 3.8.1.2. Aparatura i przyrządy
 - 3.8.1.3. Odczynniki i roztwory
 - 3.8.1.4. Wykonanie oznaczania
 - 3.8.1.5. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.8.1.6. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.8.1.7. Wynik końcowy oznaczania
 - 3.8.2. Oznaczanie zawartości bituminów rozpuszczonych w roztworze
 - 3.8.2.1. Zasada metody
 - 3.8.2.2. Przyrządy
 - 3.8.2.3. Odczynniki i roztwory
 - 3.8.2.4. Wykonanie oznaczania
 - 3.8.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.8.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.8.2.7. Wynik końcowy oznaczania
 - 3.8.3. Obliczanie całkowitej zawartości bituminów w roztworze płuczkowym
- 3.9. Oznaczanie zawartości soli żelaza w roztworze płuczkowym
 - 3.9.1. Zasada metody
 - 3.9.2. Aparatura i przyrządy
 - 3.9.3. Odczynniki i roztwory
 - 3.9.4. Wykonanie oznaczania
 - 3.9.5. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.9.6. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.9.7. Wynik końcowy oznaczania
- 3.10. Oznaczanie zawartości siarczanu sodowego w roztworze płuczkowym i w roztworze po neutralizacji
 - 3.10.1. Zasada metody
 - 3.10.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.10.3. Przygotowanie roztworu płuczkowego i roztworu po neutralizacji do oznaczania

- 3.10.4. Wykonanie oznaczania
- 3.10.5. Obliczanie wyniku oznaczania
- 3.10.6. Dopuszczalna różnica między wynikami
- 3.10.7. Wynik końcowy oznaczania
- 3.11. Oznaczanie zawartości siarki w roztworze płuczkowym i w pianie siarkowej
 - 3.11.1. Zasada metody
 - 3.11.2. Przyrządy i materiały
 - 3.11.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.11.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.11.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.11.6. Wynik końcowy oznaczania
- 3.12. Oznaczanie kwasowości roztworu płuczkowego po neutralizacji kwasowej
 - 3.12.1. Zasada metody
 - 3.12.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.12.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.12.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.12.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.12.6. Wynik końcowy oznaczania
- 3.13. Oznaczanie alkaliczności roztworu płuczkowego po neutralizacji zasadowej
 - 3.13.1. Zasada metody
 - 3.13.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.13.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.13.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.13.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.13.6. Wynik końcowy oznaczania
- 3.14. Oznaczanie zawartości arsenu w roztworze poneutralizacyjnym
 - 3.14.1. Zasada metody
 - 3.14.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.14.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.14.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.14.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.14.6. Wynik końcowy oznaczania
- 3.15. Oznaczanie zawartości siarczku sodowego w roztworze płuczającym
 - 3.15.1. Zasada metody
 - 3.15.2. Odczynniki i roztwory
 - 3.15.3. Wykonanie oznaczania
 - 3.15.4. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 3.15.5. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 3.15.6. Wynik końcowy oznaczania

4. METODY BADAŃ PÓLPRODUKTÓW I PRODUKTÓW

- 4.1. Oznaczanie zawartości wody w paście siarkowej
 - 4.1.1. Metoda wagowa
 - 4.1.1.1. Zasada metody
 - 4.1.1.2. Wykonanie oznaczania
 - 4.1.1.3. Obliczanie wyniku oznaczania
 - 4.1.1.4. Dopuszczalna różnica między wynikami
 - 4.1.1.5. Wynik końcowy oznaczania
 - 4.1.2. Metoda destylacyjna
- 4.2. Oznaczanie jakości otrzymanej siarki

INFORMACJE DODATKOWE

1. W S T Ę P

1.1. Przedmiotem normy są metody badań wchodzące w zakres kontroli analitycznej odsiarczania gazu koksowniczego sposobem Thylox.

1.2. Zakres stosowania normy. Norma obejmuje metody oznaczania następujących kontrolnych parametrów procesu odsiarczania gazu koksowniczego i produkcji siarki koksowniczej:

- przy badaniu surowców:

- a/ zawartości siarkowodoru w gazie koksowniczym,
- b/ zawartości cyjanowodoru w gazie koksowniczym,
- c/ zawartości smoły i olejów w gazie koksowniczym,
- d/ stężenia roztworu sody kalcynowanej,
- e/ stężenia roztworu siarczanu żelazawego,
- f/ stężenia kwasu siarkowego technicznego,
- g/ zawartości arszeniku w roztworze arszenikowo-sodowym z roztwarzalnika,

- w kontroli międzyoperacyjnej:

- h/ pH roztworu płuczkowego,
- i/ alkaliczności roztworu płuczkowego,
- j/ aktywności roztworu płuczkowego,
- k/ zawartości arszeniku w roztworze płuczkowym i kondensacie autoklawowym,
- l/ zawartości siarki ogólnej w roztworze płuczkowym,
- ł/ zawartości tiosiarczanu sodowego w roztworze płuczkowym i w zbiorniku dojrzewania,
- m/ zawartości rodanku sodowego w roztworze płuczkowym,
- n/ zawartości bituminów w roztworze płuczkowym,
- o/ zawartości soli żelaza w roztworze płuczkowym,
- p/ zawartości siarczanu sodowego w roztworach płuczkowym i po neutralizacji,
- r/ zawartości siarki w roztworze płuczkowym i pianie siarkowej,
- s/ kwasowości roztworu płuczkowego po neutralizacji kwasowej
- t/ alkaliczności roztworu płuczkowego po neutralizacji zasadowej,

- u/ zawartości arszeniku w roztworze poneutralizacyjnym,
- w/ zawartości siarczku sodowego w roztworze płuczającym,
- przy badaniu półproduktów i produktów:
- y/ zawartości wody w paście siarkowej,
- z/ jakości otrzymanej siarki.

1.3. Określenia

1.3.1. Gaz koksowniczy surowy i końcowy wg BN-71/0510-01

1.3.2. Roztwór płuczkowy - roztwór obiegowy odsiarczalni Thylox służący do wymywania siarkowodoru z gazu koksowniczego.

1.3.3. Roztwór arszenikowo-sodowy - roztwór płuczkowy świeży do absorpcji siarkowodoru z gazu koksowniczego, sporządzony przez rozpuszczenie arszeniku i sody kalcynowanej w wodzie.

1.3.4. Kondensat autoklawowy - wg BN-71/0510-01.

1.3.5. Roztwór poneutralizacyjny - wg BN-71/0510-01

1.3.6. Piana siarkowa - koncentrat siarki nefiltrowany, powstający w procesie technologicznym odsiarczalni Thylox.

1.3.7. Pasta siarkowa - koncentrat siarki filtrowany otrzymywany jako półprodukt w procesie technologicznym odsiarczalni Thylox.

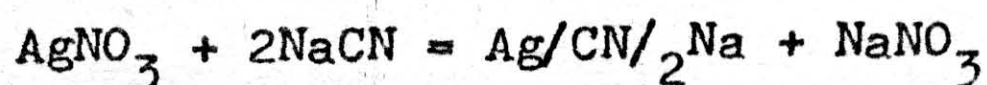
1.3.8. Roztwór płuczający - roztwór siarczku sodowego, stosowany do okresowego płukania wypełnienia płuczek z nalotów siarki w procesie technologicznym odsiarczalni Thylox, otrzymywany w wyniku przepuszczania gazu koksowniczego przez roztwór sody.

2. METODY BADAN SUROWCÓW

2.1. Oznaczanie zawartości siarkowodoru w gazie koksowniczym - wg BN-65/0543-05.

2.2. Oznaczanie zawartości cyjanowodoru w gazie koksowniczym

2.2.1. Zasada metody polega na pochłonięciu z gazu koksowniczego związków o charakterze kwaśnym nadmiarem wodorotlenku sodowego, wytrąceniu siarczków węglanem ołowiawym, a następnie zmiareczkowaniu pozostałych w przesączu cyjanków azotanem srebra w środowisku alkalicznym wg reakcji:



2.2.2. Aparatura i przyrządy

- a/ Biureta pojemności 50 cm³.
- b/ Kolba pomiarowa pojemności 500 cm³.
- c/ Kolba stożkowa pojemności 300 cm³.
- d/ Pipeta pojemności 50 cm³.
- e/ Płuczki gazowe - 3 sztuki.

2.2.3. Odczynniki i roztwory

- a/ Azotan srebra, roztwór 0,05N.
- b/ Jodek potasowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- c/ Węglan ołowiawy krystaliczny, zawieszina sporządzona na zimno, zawierająca 200 g odczynnika w 1000 cm³ wody destylowanej.
- d/ Woda amoniakalna cz.d.a. /gęstość 0,919/.
- e/ Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 20-procentowy.

2.2.4. Wykonanie oznaczania. Do trzech płuczek gazowych wlać po 50 cm³ roztworu wodorotlenku sodowego, połączyć je szeregowo i przepuścić przez nie około 250 dm³ gazu koksowniczego o natężeniu przepływu 60 dm³/h, stosując wytyczne BN-75/0540-02 p.3.1. Roztwory z płuczek przelać ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, dokładnie wymieszać i dopełnić wodą destylowaną do kreski. Odmierzyć 50 cm³ roztworu do kolby stożkowej, dodać w nadmiarze zawieszinę węglanu ołowiawego, odsączyć wytrącony osad siarczków i do przesączu ponownie dodać węglan ołowiawy aż do całkowitego wytrącenia się siarczków. Powstały osad odsączyć na tym samym sączku i przemyć trzykrotnie wodą destylowaną. Do przesączu wlać 5 cm³ wody amoniakalnej o gęstości 0,919 g/cm³ oraz 2 cm³ roztworu jodku potasowego i miareczkować 0,05N roztworem azotanu srebra do pojawienia się wyraźnego zmętnienia.

2.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość cyjanowodoru w gazie koksowniczym X_1 obliczyć w g/m^3 wg wzoru

$$X_1 = \frac{a_1 \cdot 0,0027 \cdot 10 \cdot 1000}{V_0} \quad /1/$$

w którym:

a_1 - objętość 0,05N roztworu azotanu srebra zużyta do miareczkowania, cm^3 ,

0,0027 - ilość cyjanowodoru odpowiadająca 1 cm^3 0,05N roztworu azotanu srebra, g,

V_0 - objętość gazu zużytego do analizy przeliczona na warunki normalne wg BN-76/0541-09, dm^3 .

2.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej próbki wynosi 5% wyniku niższego.

2.2.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 2.2.6, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

2.3. Oznaczanie smoły i olejów w gazie koksowniczym wykonać wg BN-75/0541-06.

2.4. Oznaczanie stężenia roztworu sody kalcynowanej

2.4.1. Zasada metody polega na alkalimetrycznym oznaczaniu zawartości węglanu sodowego Na_2CO_3 w badanej próbce roztworu, wobec błękitu bromofenolowego.

2.4.2. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas solny cz.d.a, roztwór 1N.

b/ Błękit bromofenolowy, roztwór 0,1-procentowy.

2.4.3. Wykonanie oznaczania. 10 cm^3 badanego roztworu sody z próbki pobranej wg PN-73/C-04333 wlać do kolby stożkowej lub zlewki pojemności 250 cm^3 , rozcieńczyć 50 cm^3 wody destylowanej, dodać 2 krople roztworu błękitu bromofenolowego i miareczkować 1N roztworem kwasu solnego do zmiany barwy z fioletowo-błękitnej na żółtą.

2.4.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie roztworu sody X_2 obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_2 = a_2 \cdot 0,053 \cdot 100 \quad /2/$$

w którym:

a_2 - objętość ściśle 1N roztworu kwasu solnego zużyta do zmiareczkowania 10 cm^3 badanego roztworu, cm^3 ,

0,053- ilość węglanu sodowego odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 1N roztworu kwasu solnego, g.

2.4.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

2.4.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 2.4.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych dopuszcza się wykonanie jednego oznaczania.

2.5. Oznaczanie stężenia roztworu siarczanu żelazawego

2.5.1. Zasada metody polega na zmiareczkowaniu badanego roztworu roztworem nadmanganianu potasowego, który utlenia dwuwartościowe żelazo.

2.5.2. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy stężony cz.

b/ Nadmanganian potasowy, roztwór 0,1N.

2.5.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej wg PN-73/C-04333 odmierzyć 10 cm^3 badanego roztworu siarczanu żelazawego do kolby stożkowej lub zlewki pojemności 250 cm^3 , rozcieńczyć do około 100 cm^3 , zakwasić 5 cm^3 kwasu siarkowego stężonego i miareczkować 0,1N roztworem nadmanganianu potasowego do wystąpienia nieznikającego zabarwienia.

2.5.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Stężenie roztworu siarczanu żelazawego X_3 obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$X_3 = a_3 \cdot 0,01519 \cdot 100 \quad /3/$$

w którym:

a_3 - objętość ściśle 0,1N roztworu nadmanganianu potasowego zużytego do miareczkowania 10 cm³ badanego roztworu, cm³,

0,01519 - ilość siarczanu żelazawego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu nadmanganianu potasowego, g.

2.5.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

2.5.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 2.5.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych dopuszcza się wykonanie jednego oznaczania.

2.6. Oznaczanie stężenia kwasu siarkowego technicznego wykonać wg PN-76/C-84051.

2.7. Oznaczanie zawartości arszeniku As_2O_3 w roztworze arsenikowo-sodowym z roztwarzalnika

2.7.1. Zasada metody polega na zmiareczkowaniu badanej próbki roztworem jodu, który utlenia trójwartościowy arsen, sam się jednocześnie redukując.

2.7.2. Odczynniki i roztwory

a/ Jod, roztwór 0,1N.

b/ Kwas siarkowy cz., roztwór 0,1N.

c/ Kwaśny węgiel sodowy krystaliczny cz.d.a.

d/ Skrobia, roztwór 1-procentowy.

e/ Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 0,1-procentowy.

2.7.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej wg PN-73/C-04333 odmierzyć 10 cm^3 badanego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 100 cm^3 , dopełnić wodą destylowaną do kreski, pobrać 10 cm^3 do kolby stożkowej pojemności 250 cm^3 , dodać kilka kropel roztworu fenoloftaleiny i zobojętnić roztworem $0,1\text{N}$ kwasu siarkowego do słabo różowej barwy. Dodać około 2 g kwaśnego węglanu sodowego, a w przypadku powrotu intensywnie różowego zabarwienia dodać jeszcze kilka kropel kwasu siarkowego. Zobojętniony roztwór miareczkować roztworem $0,1\text{N}$ jodu wobec skrobi do zmiany barwy na niebieską.

2.7.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość arszeniku $/X_4/$ należy obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_4 = a_4 \cdot 0,00495 \cdot 1000 \quad /4/$$

w którym:

a_4 - objętość ściśle $0,1\text{N}$ roztworu jodu zużytego do miareczkowania, cm^3 ,

$0,00495$ - ilość arszeniku $/\text{As}_2\text{O}_3/$ odpowiadająca 1 cm^3 ściśle $0,1\text{N}$ roztworu jodu, g.

2.7.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku wyższego.

2.7.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 2.7.5, zaokrąglając ją do $0,1$ wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

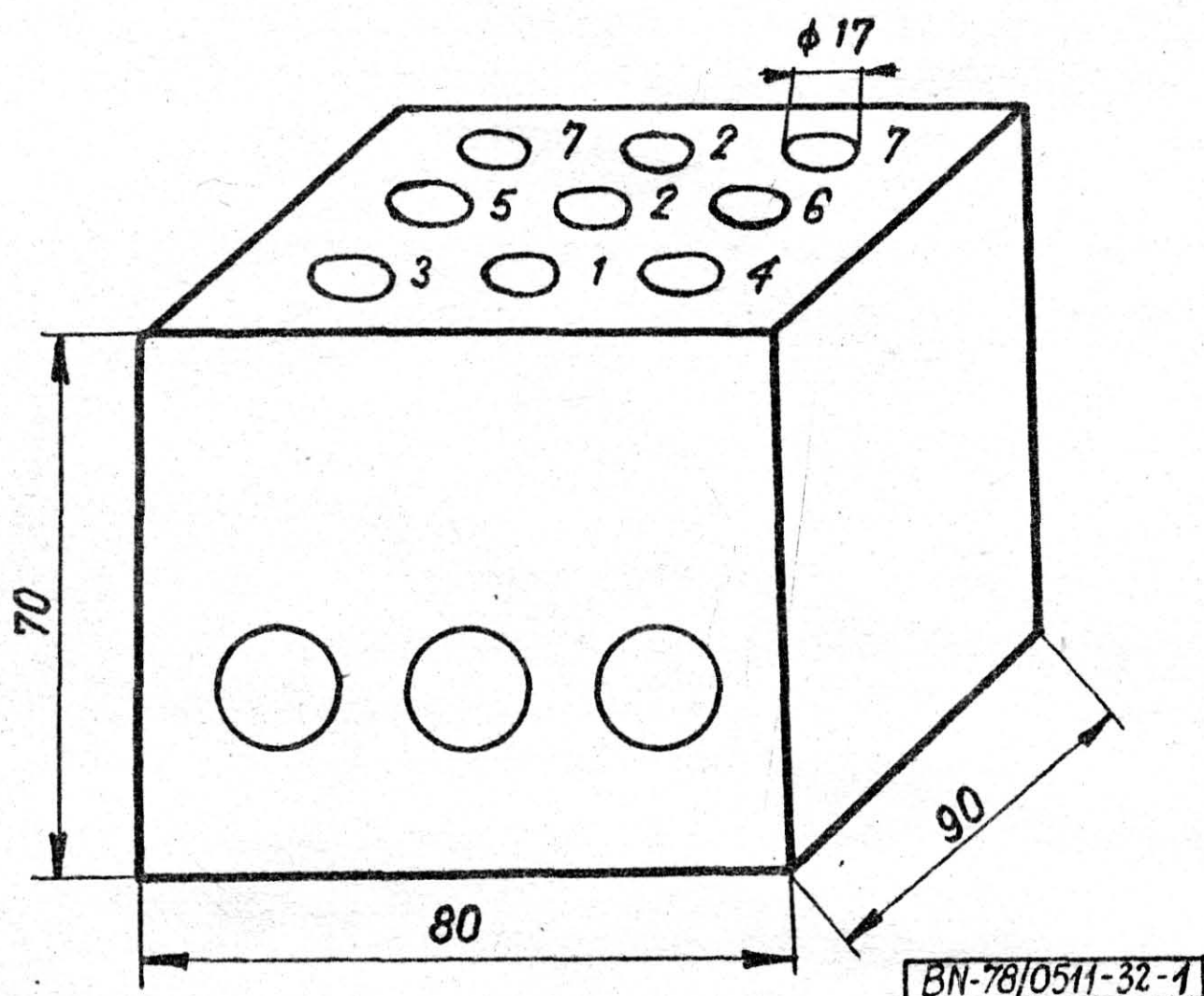
3. METODY BADAŃ DLA POTRZEB KONTROLI MIĘDZYOPERACYJNEJ

3.1. Oznaczanie pH roztworu płuczkowego

3.1.1. Zasada metody polega na porównaniu barwy badanego roztworu, zawierającego określoną ilość wskaźnika, ze skompensowaną barwą odpowiednio przygotowanych wzorców kwaśnych i alkalicznych.

3.1.2. Aparatura i przyrządy

- a/ Biureta z ciemnego szkła z podziałką $0,1 \text{ cm}^3$.
- b/ Biureta z podziałką $0,1 \text{ cm}^3$ - 2 sztuki.
- c/ Kolba pomiarowa pojemności 250 cm^3 .
- d/ Kolba stożkowa pojemności 250 cm^3 .
- e/ Komparator wg rys.1.
- f/ Mikrobiureta z podziałką $0,01 \text{ cm}^3$.
- g/ Parownica porcelanowa.
- h/ Probówki wycechowane na 5 i 10 cm^3 . Wszystkie probówki muszą być z jednakowego szkła i jednakowo wykonane.



Rys.1. Komparator

3.1.3. Odczynniki i roztwory

- a/ Czerwień fenolowa krystaliczna.
- b/ Kwas solny, roztwór $0,1N$.
- c/ Wodorotlenek sodowy, roztwór $0,05N$.

3.1.4. Sporządzanie wzorców. Odważyć do niewielkiej parownicy $0,05 \text{ g}$ czerwieni fenolowej, dodać z mikrobiurety $2,85 \text{ cm}^3$ roztworu $0,05N$ wodorotlenku sodowego, ogrzać na łaźni,

rozcierając ostrożnie w miarę potrzeby grudki wskaźnika pręcikiem szklanym. Następnie zawartość parownicy rozcieńczyć przegotowaną wodą destylowaną, po zupełnym rozpuszczeniu wskaźnika przelać do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 , spłukać dokładnie parownicę i pręcik do kolby, wymieszać i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Przechowywać w ciemnym miejscu. Posługując się tak przygotowanym wskaźnikiem, dozowanym z ciemnej biurety, sporządzić dwa komplety wzorców:

- w roztworze zakwaszonym /zabarwienie żółte/,
- w roztworze alkalicznym /zabarwienie czerwone/.

W tym celu do jednej z probówek, zawierającej 8 kropeł wskaźnika, dodać 1 cm^3 $0,1\text{N}$ roztworu kwasu solnego i dopełnić przegotowaną wodą destylowaną do kreski wskazującej 5 cm^3 . Do drugiej probówki, zawierającej 2 krople wskaźnika, dodać 2 cm^3 $0,05\text{N}$ roztworu wodorotlenku sodowego i rozcieńczyć do objętości 5 cm^3 . Otrzymaną w ten sposób parę wzorców do oznaczania pH 7,1 należy odpowiednio oznakować na obu probówkach.

Drugą parę wzorców należy sporządzić w ten sam sposób z 15 kropeł wskaźnika i 2 cm^3 kwasu solnego rozcieńczonych do 10 cm^3 oraz z 5 kropeł wskaźnika i 4 cm^3 wodorotlenku sodowego rozcieńczonych do 10 cm^3 . Będzie to para wzorców do oznaczania pH 7,2, co należy zaznaczyć na obu probówkach.

Następnie pary wzorców sporządzić podobnie, stosując objętości odczynników podane w tablicy.

Wzorce do oznaczania pH roztworu płuczkowego

pH	Roztwór kwaśny		Roztwór alkaliczny		Rozcieńcze- nie wodą destylowa- ną do objętości:
	Objętości odczynników				
	Kwas solny	Wskaż- nik	Wodoro- tlenek sodowy	Wskaż- nik	
	cm ³	liczba kropeł	cm ³	liczba kropeł	
1	2	3	4	5	6
7,1	1	8	2	2	5
7,2	2	15	4	5	10
7,3	1	7	2	3	5
7,4	2	13	4	7	10

1	2	3	4	5	6
7,5	1	6	2	4	5
7,6	2	11	4	9	10
7,7	1	5	2	5	5
7,8	2	9	4	11	10
7,9	1	4	2	6	5
8,0	2	7	4	13	10
8,1	1	3	2	7	5
8,2	2	5	4	15	10
8,3	1	2	2	8	5
8,4	2	3	4	17	10
8,5	1	1	2	9	5

Probówki z roztworami wzorcowymi zamknąć korkami i uszczelnić parafiną. Sporządzone wzorce należy przechowywać w ciemnym miejscu i wymieniać co 10 dni, przygotowując za każdym razem świeży roztwór wskaźnika.

W przypadku stwierdzenia w tym czasie stopniowego obniżania się poziomu cieczy w probówkach, co oznacza nieszczelność zamknięcia, należy sporządzić nowy komplet wzorców.

3.1.5. Wykonanie oznaczania. Próbkę roztworu, pobraną wg PN-73/C-04333, przesączyć do kolby stożkowej. Do probówki wkropić 10 kropel wskaźnika /tego samego, z którego sporządzono wzorce, używając tej samej biurety/, rozcieńczyć do 5 cm³ badanym roztworem, lekko wstrząsnąć i umieścić w pierwszym otworze /oznaczonym na rys.1 cyfrą 1/ w środkowym rzędzie komparatora. W dwóch pozostałych otworach środkowego rzędu /oznaczonych cyfrą 2/ za badanym roztworem umieścić probówki zawierające po 5 cm³ wody destylowanej. Do pierwszego otworu z lewej strony /3/ wstawić wzorzec alkaliczny o spodziewanym odczynie, np. pH 7,8, a do pierwszego otworu z prawej strony /4/ wstawić alkaliczny wzorzec do oznaczania pH 7,9. Za nimi w następnych otworach umieścić odpowiednie wzorce kwaśne, to znaczy: wzorzec kwaśny do oznaczania pH 7,8 /otwór 5/ oraz wzorzec kwaśny do oznaczania pH 7,9 /otwór 6/. Do pozostałych wolnych jeszcze otworów

/oznaczonych na rys.1 cyfrą 7/ wstawić probówki zawierające po 5 cm³ badanego roztworu lecz bez dodatku wskaźnika - w celu skompensowania jego własnej barwy.

Po umieszczeniu wszystkich probówek w komparatorze należy porównać zabarwienie, obserwując przez otwory wziernikowe wszystkie trzy rzędy probówek. W przypadku różnicy zabarwienia między próbką a każdą z dwóch umieszczonych w komparatorze par wzorców, należy probówki z wzorcami wymienić na inne.

3.1.6. Wynik oznaczania. Za wynik należy przyjąć pH, jakiemu odpowiada para wzorców dająca skompensowane zabarwienie identyczne z zabarwieniem porównywanej próbki.

3.2. Oznaczanie alkaliczności roztworu płuczkowego

3.2.1. Zasada metody polega na pośrednim miareczkowaniu soli alkalicznych zawartych w badanym roztworze po uprzednim wytrąceniu siarczków arsenu.

3.2.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Siarczan barowy krystaliczny cz.d.a.
- b/ Kwas solny, roztwór 0,1N.
- c/ Wodorotlenek sodowy, roztwór 0,1N.
- d/ Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

3.2.3. Wykonanie oznaczania. Do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³ odmierzyć 10 cm³ badanej próbki pobranej i przygotowanej wg PN-73/C-04333, następnie dodać 0,1N roztwór kwasu solnego w takiej ilości, aby całkowicie strącić siarczki arsenu. Nadmiar kwasu solnego nie może przekraczać 0,6 cm³. Po strąceniu siarczków arsenu dodać 1 g siarczanu barowego, wytrząsnąć, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i przesączyć.

Do kolby stożkowej pojemności 300 cm³ odmierzyć 100 cm³ przesącza, dodać 2-3 krople oranżu metylowego i odmiareczkować nadmiar kwasu solnego za pomocą 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego do zmiany barwy wskaźnika z czerwonej na słomkowo-żółtą.

3.2.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Alkaliczność roztworu /A₁/ w przeliczeniu na węglan sodowy obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$A_1 = /a_5 - a_6 \cdot 2,5/ \cdot 0,0053 \cdot 100 \quad /5/$$

w którym:

- a_5 - objętość ściśle 0,1N roztworu kwasu solnego zużyta do zmiareczkowania próbki, cm^3 ,
- a_6 - objętość ściśle 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego zużyta do zmiareczkowania nadmiaru kwasu solnego w 100 cm^3 przesączu, cm^3 ,
- 0,0053 - ilość węglanu sodowego odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,1N roztworu kwasu solnego, g.

3.2.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.2.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.2.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.3. Oznaczanie aktywności roztworu płuczkowego

3.3.1. Zasada metody polega na oznaczaniu zdolności absorpcji tlenu przez roztwór płuczkowy.

3.3.2. Aparatura i przyrządy

a/ Aparat do oznaczania aktywności roztworu płuczkowego wg rys.2.

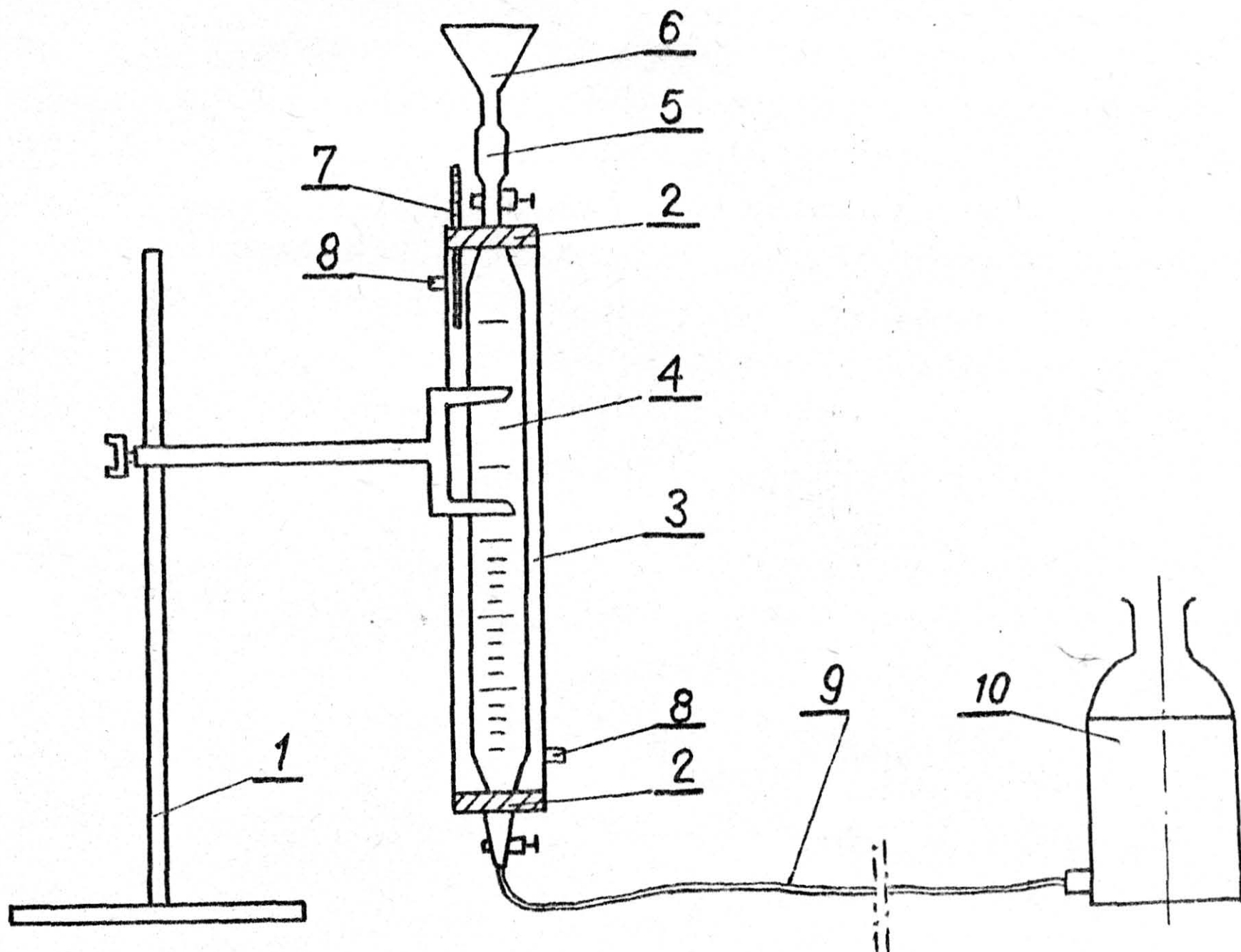
b/ Butla z tlenem zaopatrzona w typowy dla tego gazu reduktor.

c/ Dętka do piłki nożnej zaopatrzona w ściskacz.

d/ Próżniowa pompka wodna.

e/ Termostat do regulacji temperatury wody w płaszczu biurety.

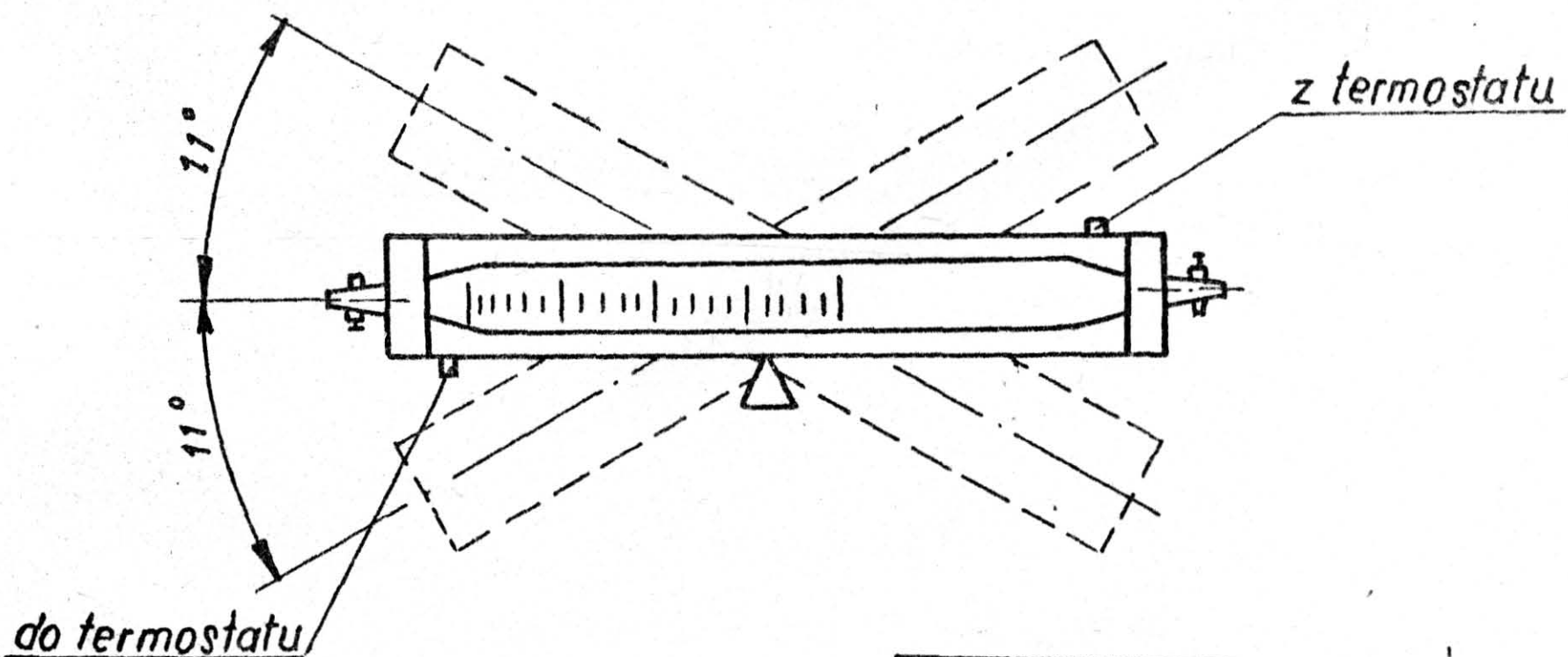
f/ Urządzenie do mieszania roztworu płuczkowego z tlenem o zasadzie działania przedstawionej schematycznie na rys.3; częstotliwość wahań biurety powinna wynosić około 0,8 Hz /50 cykli na min /, a kąt wychylenia biurety od poziomu w górę i w dół - 11° .



BN-78/0511-32-2

Rys. 2. Aparat do oznaczania aktywności roztworu płuczkowego

1 - statyw z uchwytem, 2 - krążki gumowe, 3 - płaszcz biurety, 4 - zmodyfikowana biureta Orsata o średnicy 21+22 mm, 5 - połączenie z węża gumowego, 6 - lejek o średnicy około 60 mm, 7 - termometr o skali od 0+50°C, 8 - króćce do przepływu wody przez chłodnicę, 9 - wąż gumowy, 10 - naczynie wyrównawcze.



BN-78/0511-32-3

Rys. 3. Schemat wychyleń biurety

3.3.3. Wykonanie oznaczania. Dolny króciec biurety połączyć węzem gumowym z naczyniem wyrównawczym napełnionym wodą do $3/4$ jego wysokości, po czym przez otwarcie kurków dolnego i górnego oraz podniesienie naczynia wyrównawczego napełnić biuretę wodą tak, ażeby przez jej górny wylot zaczęła się przelewać. Po całkowitym napełnieniu biurety zamknąć jej kurek dolny, a górny połączyć z dętką napełnioną tlenem z butli. Otworzyć dolny kurek, napełnić biuretę tlenem do objętości $85-90\text{ cm}^3$, odprowadzając z niej wodę do naczynia wyrównawczego, po czym zamknąć oba kurki i odłączyć dętkę. Następnie przez podniesienie naczynia wyrównawczego, przy otwartym kurku dolnym, doprowadzić objętość tlenu do 80 cm^3 , przy czym panujące w biurecie ciśnienie wyrównać z ciśnieniem atmosferycznym przez krótkotrwałe otwarcie kurka górnego i wypuszczenie nadmiaru tlenu w powietrze. Sprawdzić ciśnienie tlenu za pomocą naczynia /10/, wyrównując poziomy wody w obu naczyniach. Jeżeli objętość gazu przy równych poziomach wody w biurecie i naczyniu wyrównawczym wynosić będzie 80 cm^3 , oznaczanie prowadzić dalej. W przypadku niespełnienia tego warunku czynność wypuszczania tlenu w powietrze powtarzać do całkowitego wyrównania ciśnień. Po wyrównaniu ciśnień naczynie odłączyć i za pomocą pompki próżniowej wodnej ostrożnie, ażeby nie zassać tlenu, odprowadzić z biurety pozostałe 20 cm^3 wody, pozostawiając minimalną jej ilość w dolnej przewężonej części biurety. Na króciec górny nałożyć lejek za pomocą krótkiego odcinka węża gumowego, po czym lejek napełnić badanym roztworem z próbki pobranej wg PN-73/C-04333, wystrzegając się przy tym zamknięcia baniek powietrza w przewężonej części lejka. Otworzyć górny kurek i ostrożnie, by nie zassać do biurety powietrza, wprowadzić do niej 20 cm^3 badanego roztworu, po czym górny kurek zamknąć i odłączyć lejek z resztkami pozostałego w nim roztworu. Napełnioną tlenem i badanym roztworem biuretę wraz z płaszczem wodnym zaopatrzonym w termometr umieścić w uchwytach mieszadła wg 3.3.2 f/, połączyć króćce płaszcza z obiegiem wody o temperaturze $42-45^{\circ}\text{C}$, po czym uruchomić urządzenie mieszające na okres 20 min. Temperaturę wody w płaszczu regulować termostatem. W przypadku braku termostatu dopuszcza się regulację temperatury przez stopniowe odprowadzanie z płaszcza wody ochłodzonej i dolewanie

cieplej. Po zakończeniu mieszania odłączyć termostat /lub zaprzestać wymiany wody w płaszczu/, a temperaturę roztworu badanego doprowadzić do stanu wyjściowego tj. do temperatury, jaką posiadał roztwór i tlen przy napełnianiu biurety.

Biuretę zdjąć z mieszadła, umieścić na statywie, połączyć jej dolny króciec z naczyniem wyrównawczym, otworzyć kurek dolny i dokonać pomiaru ubytku tlenu przez wyrównanie poziomu cieczy w obu naczyniach i odczytanie poziomu cieczy na skali biurety.

Ubytek objętości tlenu w cm^3 jest miarą aktywności, wyrażającej zdolność pochłaniania go przez 20 cm^3 roztworu płuczkowego.

3.3.4. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi $0,5 \text{ cm}^3$ tlenu.

3.3.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń zgodnych z 3.3.4.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.4. Oznaczanie zawartości arszeniku w roztworze płuczkowym i kondensacie autoklawowym

3.4.1. Zasada metody polega na usunięciu związków żelaza za pomocą siarczku sodowego, utlenieniu soli arsenu kwasem azotowym, usunięciu nadmiaru kwasu mocznikiem, redukcji pięciowartościowego arsenu jodkiem potasowym z wydzieleniem jodu i zmiareczkowaniu wolnego jodu roztworem tiosiarczanu sodowego.

3.4.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Jodek potasowy cz.d.a.
- b/ Kwas azotowy stężony cz.
- c/ Kwas azotowy cz., roztwór 4N.
- d/ Kwaśny węglan sodowy cz.
- e/ Mocznik cz.
- f/ Tiosiarczan sodowy, roztwory 0,1 i 0,01N.
- g/ Fenoloftaleina, roztwór 0,1-procentowy.
- h/ Skrobia, roztwór 1-procentowy.
- i/ Siarczek sodowy cz.d.a., roztwór 20-procentowy.

3.4.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej wg PN-73/C-04333 odmierzyć 100 cm³ badanego roztworu /lub kondensatu/ do zlewki pojemności 250 cm³, dodać 25 cm³ roztworu siarczku sodowego, ogrzać do wrzenia i odparować do około 80 cm³. Przesączyć do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, spłukując też do niej zlewkę i sączek, po czym uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Do kolby stożkowej pojemności 300 cm³ z doszlifowanym korkiem odmierzyć 10 cm³ tak otrzymanego przesączu wolnego od soli żelaza, umieścić pod wyciągiem i wkraplać powoli 15-20 cm³ stężonego kwasu azotowego. Odparować do sucha, pozostałość rozpuścić w 50 cm³ 4N roztworu kwasu azotowego i dodać 2-3 g mocznika. Roztwór ogrzać ostrożnie do około 80°C, nie dopuszczając do wrzenia i utrzymać w tej temperaturze kilka minut. Po ostygnięciu dodać około 0,3 g kwaśnego węglanu sodowego, zamieszać i odczekać do zaprzestania wydzielania się pęcherzyków dwutlenku węgla. Dodać około 2 g jodku potasowego, kolbę zamknąć korkiem, wstrząsnąć i odstawić na 5 min, a następnie zmiareczkować wydzielony jod 0,1N roztworem tiosiarcznanu sodowego do uzyskania barwy słomkowej, po czym dodać kilkanaście kropel roztworu skrobi i miareczkować dalej do trwałej zmiany barwy.

3.4.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość arszeniku /X₅/ obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$X_5 = a_7 \cdot 0,00495 \cdot 100 \quad /6/$$

w którym:

- a₇ - objętość ściśle 0,1N roztworu tiosiarcznanu sodowego, zużytego do miareczkowania, cm³,
0,00495 - ilość arszeniku /As₂O₃/ odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu tiosiarcznanu sodowego, g.

3.4.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.4.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.4.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.5. Oznaczanie zawartości siarki ogólnej w roztworze płuczkowym i zbiorniku dojrzewania

3.5.1. Zasada metody polega na utlenieniu wszystkich związków siarki wodą bromową i wytrąceniu powstałego kwasu siarkowego chlorkiem barowym.

3.5.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Azotan srebra cz.d.a., roztwór 3-procentowy.
- b/ Chlorek barowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- c/ Kwas solny cz.d.a. /gęstość 1,19/.
- d/ Woda bromowa, roztwór nasycony.

3.5.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej wg PN-73/C-04333 odmierzyć 10 cm^3 badanego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3 , uzupełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać, przemieścić 25 cm^3 do zlewki, rozcieńczyć wodą destylowaną, dodać nasyconego roztworu wody bromowej do wystąpienia wyraźnego zabarwienia żółto-pomarańczowego, ogrzać pod wyciągiem do wrzenia i utrzymywać w tym stanie aż do odbarwienia. Z kolei dodać 5 cm^3 stężonego kwasu solnego i ponownie utrzymywać w stanie wrzenia przez kilka minut w celu odpędzenia dwutlenku węgla. Do gorącego roztworu dodać, mieszając, małymi porcjami 50 cm^3 gorącego roztworu chlorku barowego aż do całkowitego strącenia siarczanu barowego. Zawartość zlewki utrzymywać w stanie wrzenia do chwili opadnięcia osadu na dno, pozostawić pod przykryciem w temperaturze poniżej punktu wrzenia w ciągu 8 h, a następnie przesączyć przez twardy ilościowy sączek. Osad na sączku przemywać gorącą wodą destylowaną do zaniku w przesączu reakcji na jon chlorkowy /brak opalescencji z roztworem azotanu srebra/.

Mokry sączek z osadem umieścić w uprzednio wyprażonym i zważonym tyglu. Tygiel ogrzewać palnikiem aż do zwęglenia sączka, uważając by nie zapalił się płomieniem, a następnie prażyć w piecu muflowym w temperaturze 800°C w ciągu około 2 h do stałej masy. Po ochłodzeniu w temperaturze pokojowej tygiel z osadem zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

3.5.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość siarki ogólnej X_6 obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_6 = (m_1 - m_2) \cdot 0,1373 \cdot 1000 \quad /7/$$

w którym:

- m_1 - masa tygla z osadem, g,
- m_2 - masa tygla, g,
- 0,1373 - współczynnik przeliczeniowy siarczanu barowego na siarkę.

3.5.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.5.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.5.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.6. Oznaczanie zawartości tiosiarczanu sodowego w roztworze płuczkowym

3.6.1. Zasada metody polega na zmiareczkowaniu jodem zawartego w roztworze tiosiarczanu sodowego, po uprzednim usunięciu z niego siarczków i arsenu za pomocą zawiesiny wodorotlenku cynkowego.

3.6.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Chlorek cynkowy cz.d.a.
- b/ Jod, roztwór 0,1N.
- c/ Kwas octowy, cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- d/ Skrobia, roztwór 1-procentowy.
- e/ Woda amoniakalna stężona, cz.d.a.

3.6.3. Przygotowanie zawiesiny wodorotlenku cynkowego. Do butli pojemności 2000 cm^3 odważyć 500 g chlorku cynkowego, wlać 1000 cm^3 wody destylowanej, wymieszać, odczekać do ostygnięcia, po czym dodać 135 cm^3 stężonej wody amoniakalnej, dobrze wytrząsnąć i pozostawić na 1 h.

3.6.4. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej wg PN-73/C-04333 odmierzyć 10 cm³ badanego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 250 cm³, dodać 50 cm³ zawiesiny wodorotlenku cynkowego i wytrząsnąć. Po wystąpieniu żółtego zabarwienia ogrzać do około 80°C, a następnie ochłodzić. Uzupełnić zawartość wodą destylowaną do kreski i przesączyć przez twardy sączek. Pierwsze kilkanaście cm³ przesączu odrzucić, następnie odpipetować 50 cm³ przesączu do kolby stożkowej pojemności 300 cm³, dodać 10 cm³ kwasu octowego i miareczkować 0,1N roztworem jodu, dodając pod koniec miareczkowania kilkanaście kropel roztworu skrobi.

3.6.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość tiosiarczanu sodowego /X₇/ obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$X_7 = a_8 \cdot 0,0158 \cdot 500 \quad /8/$$

w którym:

- a₈ - objętość ściśle 0,1N roztworu jodu zużytego do miareczkowania, cm³,
0,0158 - ilość tiosiarczanu sodowego /bezwodnego/ odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu jodu, g.

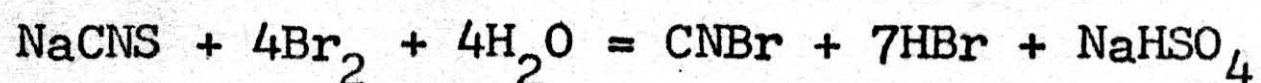
3.6.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.6.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.6.6, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

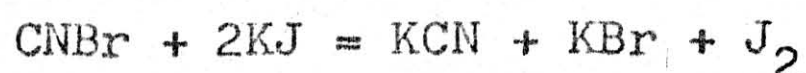
3.7. Oznaczanie zawartości rodanku sodowego w roztworze płuczkowym

3.7.1. Zasada metody polega na utlenieniu rodanku sodowego bromem wg reakcji:



usunięciu fenolem nadmiaru bromu przez utworzenie trudnorozpuszczalnych trójbromofenolów, a następnie redukcji bromocyjanku za

pomocą jodku potasowego wg reakcji:



i odmiareczkowaniu wydzielonego jodu tiosiarczanem sodowym.

3.7.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Bromek potasowy cz.d.a.
- b/ Bromian potasowy cz.d.a., roztwór 1N.
- c/ Jodek potasowy cz.d.a.
- d/ Fenol cz., roztwór 10-procentowy.
- e/ Kwas siarkowy cz., roztwór 10-procentowy.
- f/ Skrobia, roztwór 1-procentowy.
- g/ Tiosiarczan sodowy, roztwór 0,1N.

3.7.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej i przygotowanej wg PN-73/C-04333 odmierzyć 10 cm^3 badanego roztworu do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3 i uzupełnić wodą destylowaną do kreski. Następnie przenieść 25 cm^3 roztworu z kolby pomiarowej do kolby stożkowej pojemności 250 cm^3 z doszlifowanym korkiem, dodać 25 cm^3 wody destylowanej, 10 cm^3 roztworu kwasu siarkowego i około 2 g bromku potasowego. Całość wymieszać przez potrząsanie, a następnie dodawać roztwór bromianu potasowego tak długo, aż wystąpi trwałe żółto-pomarańczowe zabarwienie. Kolbę zamknąć korkiem, wymieszać i pozostawić na 5 min. Dodać 5 cm^3 roztworu fenolu i dobrze wymieszać przez potrząsanie, przy czym całość powinna się odbarwić z równoczesnym powstaniem zmętnienia lub osadu. Kolbę pozostawić na 15 min w celu całkowitego pochłonięcia bromu, a następnie dodać 1 g jodku potasowego, zamieszać i pozostawić na dalsze 30 min w ciemnym miejscu. Następnie miareczkować wydzielony jod 0,1N roztworem tiosiarczanu sodowego do odbarwienia cieczy, dodając pod koniec miareczkowania kilka kropel roztworu skrobi i pozostawić jeszcze na 5-10 min. Gdy roztwór pozostanie bezbarwny, miareczkowanie należy uznać za zakończone.

3.7.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość rodanku sodowego X_8 obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_8 = a_9 \cdot 0,00405 \cdot 2000$$

w którym:

- a_9 - objętość ściśle 0,1N roztworu tiosiarczanu sodowego, zużytego do miareczkowania, cm^3 ,
0,00405 - ilość rodanku sodowego, odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,1N roztworu tiosiarczanu sodowego, g.

3.7.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.7.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.7.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.8. Oznaczanie zawartości bituminów w roztworze płuczkowym

3.8.1. Oznaczanie zawartości bituminów zaokludowanych na czasteczkach siarki i zawiesinach

3.8.1.1. Zasada metody polega na odsączeniu z badanej próbki zawiesin i siarki łącznie z zaokludowanymi substancjami bitumicznymi, rozpuszczeniu siarki zawartej w osadzie roztworem siarczku sodowego i wyekstrahowaniu bitumin z wysuszonego osadu.

3.8.1.2. Aparatura i przyrządy

- a/ Aparat Soxhleta.
- b/ Cylinder pomiarowy pojemności 1000 cm^3 .
- c/ Cylinder pomiarowy pojemności 100 cm^3 .
- d/ Zlewki pojemności 400 cm^3 - 2 sztuki.

3.8.1.3. Odczynniki i roztwory

- a/ Chloroform cz.d.a.
- b/ Siarczek sodowy cz.d.a., roztwór 45-procentowy.

3.8.1.4. Wykonanie oznaczania. Przesączyć 2 dm^3 próbki pobranej wg PN-73/C-04333, po czym sączonek wraz z osadem przenieść do zlewki, dodać 100 cm^3 roztworu siarczku sodowego, ogrzać do temperatury 60-70°C i utrzymać w tej temperaturze, stale mieszając,

aż do całkowitego rozpuszczenia się siarki. Następnie całość przesączyć i osad na sączku, zawierający rozpulchnioną bibułę filtracyjną z pierwszego sączenia, przemyć dokładnie gorącą wodą destylowaną do całkowitego wymycia siarczku sodowego.

Lejek wraz z sączkiem umieścić w suszarce i wysuszyć w temperaturze 60-70°C. Suchy sączek złożyć ostrożnie i umieścić w aparacie Soxhleta. Kolbę aparatu wysuszyć i zważyć z dokładnością do 0,0002 g, wlać do niej 60 cm³ chloroformu, całość umieścić na łaźni wodnej i prowadzić ekstrakcję przez 30-45 min /rozpuszczalnik wpływający z gilzy powinien być bezbarwny/. Następnie samą kolbę z rozpuszczalnikiem umieścić na łaźni wodnej pod wyciąganiem, odparować chloroform, a pozostałość w kolbie wysuszyć w temperaturze 60-70°C do stałej masy. Po ochłodzeniu zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

3.8.1.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość bituminów zaokludowanych na cząsteczkach zawiesin w badanym roztworze X_9 obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$X_9 = \frac{m_3 - m_4}{2} \quad /10/$$

w którym:

m_3 - masa kolby z pozostałością po ekstrakcji, g,

m_4 - masa pustej kolby aparatu Soxhleta, g.

3.8.1.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 10% wyniku niższego.

3.8.1.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.8.1.6, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.8.2. Oznaczanie zawartości bituminów rozpuszczonych w roztworze

3.8.2.1. Zasada metody polega na wyekstrahowaniu bituminów z przesączonego roztworu i wymyciu z ekstraktu zanieczyszczeń siarkowych za pomocą siarczku sodowego.

3.8.2.2. Przyrządy

- a/ Cylinder pomiarowy pojemności 100 cm^3 .
- b/ Parownica szklana pojemności 150 cm^3 .
- c/ Rozdzielacz pojemności 250 cm^3 .
- d/ Zlewki pojemności 250 cm^3 - 2 sztuki.

3.8.2.3. Odczynniki i roztwory

- a/ Chloroform cz.d.a.
- b/ Siarczan sodowy bezwodny.
- c/ Siarczek sodowy cz.d.a., roztwór 20-procentowy.

3.8.2.4. Wykonanie oznaczania. Odmierzyć do rozdzielacza 100 cm^3 przesączonego roztworu płuczkowego i przeprowadzić trzykrotną ekstrakcję roztworu chloroformem, używając za każdym razem 50 cm^3 ekstrahenta. Chloroform z kolejnych ekstrakcji umieszczać w zlewce. Zawartość zlewki przelać do rozdzielacza i przemyć dwukrotnie roztworem siarczku sodowego, biorąc do przemywania po 50 cm^3 roztworu siarczku. Następnie ekstrakt chloroformowy przemyć trzykrotnie wodą destylowaną, używając jej każdorazowo po 50 cm^3 . Przemyty ekstrakt przelać do suchej zlewki, wsypać 10-20 g bezwodnego siarczanu sodowego, wymieszać i pozostawić do opadnięcia osadu na dno.

Parownicę szklaną wysuszyć w temperaturze $60-70^\circ\text{C}$ do stałej masy i zważyć z dokładnością do 0,0002 g. Odwodniony ekstrakt chloroformowy zdekantować znad osadu i przesączyć do zważonej parownicy, zlewkę z osadem siarczanu sodowego i sącze przemyć chloroformem w ilości $20-30\text{ cm}^3$, który następnie dołączyć do zawartości parownicy. Parownicę umieścić na łaźni wodnej pod wyciągiem, odparować chloroform, a pozostałość w parownicy wysuszyć w temperaturze $60-70^\circ\text{C}$ do stałej masy, po czym ochłodzić i zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

3.8.2.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość bituminów rozpuszczonych w badanym roztworze $/X_{10}/$ obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_{10} = /m_5 - m_6/ \cdot 10$$

w którym:

m_5 - masa parownicy z bituminami, g,

m_6 - masa pustej parownicy, g.

3.8.2.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 10% wyniku niższego.

3.8.2.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.8.2.6, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.8.3. Obliczanie całkowitej zawartości bituminów w roztworze płuczkowym. Całkowitą zawartość bituminów w badanym roztworze płuczkowym X_c obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_c = X_9 + X_{10} \quad /12/$$

w którym:

X_9 - zawartość bituminów zaokludowanych na cząsteczkach zawieszonych w roztworze oznaczona wg punktu 3.8.1, g/dm^3 ,

X_{10} - zawartość bituminów rozpuszczonych w roztworze oznaczona wg punktu 3.8.2, g/dm^3 .

3.9. Oznaczanie zawartości soli żelaza w roztworze płuczkowym

3.9.1. Zasada metody polega na usunięciu z badanej próbki związków przeszkadzających w dalszym toku analizy, utlenieniu jonów żelaza dwuwartościowego, a następnie ich redukcji jodkiem potasowym z wydzieleniem wolnego jodu, który miareczkuje się tiosiarczanem sodowym.

3.9.2. Aparatura i przyrządy

a/ Aparat Kippa.

b/ Cylinder pomiarowy pojemności 50 cm^3 .

c/ Kolby stożkowe pojemności 800 cm^3 - 2 sztuki.

d/ Kolba stożkowa pojemności 500 cm^3 z doszlifowanym korkiem.

e/ Pipeta pojemności 25 cm^3 .

f/ Zlewka pojemności 800 cm^3 .

3.9.3. Odczynniki i roztwory

- a/ Chlorek amonowy, cz.d.a.
- b/ Jodek potasowy, cz.d.a.
- c/ Kwas azotowy stężony cz.d.a.
- d/ Kwas siarkowy stężony cz.d.a.
- e/ Kwas siarkowy, roztwór 10-procentowy.
- f/ Kwas solny stężony cz.
- g/ Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 20-procentowy.
- h/ Piryt techniczny.
- i/ Skrobia, roztwór 1-procentowy.
- j/ Tiosiarczan sodowy, roztwór 0,1N.
- k/ Woda amoniakalna stężona, cz.d.a.
- l/ Woda utleniona cz., roztwór 25-procentowy.

3.9.4. Wykonanie oznaczania. Sporządzić mieszaninę utleniającą w stosunku: 3 części stężonego kwasu azotowego i 1 część stężonego kwasu siarkowego. 25 cm^3 mieszaniny wlać do kolby stożkowej pojemności 800 cm^3 umieszczonej pod wyciągiem. Odmierzyć 25 cm^3 próbki pobranej wg PN-73/C-04333 i wkraplać ostrożnie do kolby z mieszaniną utleniającą, stale mieszając. Odparować do chwili pojawienia się białych dymów dwutlenku siarki, ochłodzić, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 200 cm^3 i ponownie ogrzać do 80°C . Kolbę zamknąć korkiem z dwiema rurkami /jedną krótką, drugą sięgającą prawie do dna/, połączyć z aparatem Kippa wypełnionym pirytem i kwasem solnym i przepuszczać siarkowódór do chwili, kiedy roztwór z wytworzoną zawiesiną siarczku arsenowego - początkowo mętny - wyraźnie się sklaruje.

Całość przesączyć do zlewki, osad siarczku arsenowego przeemyć na sączku wodą destylowaną lekko zakwaszoną kwasem siarkowym, a przesącz ogrzać do wrzenia w celu odpędzenia siarkowodoru. Następnie dodać 2 cm^3 wody utlenionej i ostrożnie zneutralizować wodorotlenkiem sodowym aż do wystąpienia barwy żółtej. W przypadkach wątpliwych ustalić moment zobojętnienia za pomocą papierka lakmusowego. Dodać około 2 g chlorku amonowego, zamieszać i zalkalizować stężoną wodą amoniakalną. Zawartość zlewki ogrzać do 80°C , odstawić na 30 min i przesączyć wytworzony

wodorotlenek żelazowy do kolby stożkowej pojemności 800 cm³. Następnie osad przepłukać na sączku początkowo wodą destylowaną lekko zalkalizowaną amoniakiem, a następnie czystą. Lejek z osadem przenieść nadkolbę stożkową z doszlifowanym korkiem, przemyć osad kwasem siarkowym 10-procentowym w celu całkowitego rozpuszczenia wodorotlenku żelazowego, unikając jednak nadmiaru kwasu, a następnie przepłukać obficie gorącą wodą destylowaną i /nie chłodząc/ dodać około 2 g jodku potasowego. Zamknąć kolbę, zamieszać i pozostawić na 15 min. Po ochłodzeniu zmiareczkować wydzielony jod roztworem 0,1N tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania kilkanaście kropel roztworu skrobi.

3.9.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość żelaza /X₁₁/ obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$X_{11} = a_{10} \cdot 0,00558 \cdot 40 \quad /13/$$

w którym:

- a₁₀ - objętość ściśle 0,1N roztworu tiosiarczanu sodowego, zużytego do zmiareczkowania 25 cm³ próbki, cm³,
 0,00558 - ilość żelaza odpowiadająca 1 cm³ 0,1N tiosiarczanu sodowego, g.

3.9.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 10% wyniku niższego.

3.9.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.9.6, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.10. Oznaczanie zawartości siarczanu sodowego w roztworze płuczkowym i w roztworze po neutralizacji

3.10.1. Zasada metody polega na usunięciu z badanych roztworów siarczków i przeprowadzeniu tiosiarczanu sodowego w tetrationian sodowy, a następnie wytrąceniu siarczanów za pomocą

chlorku barowego i przeliczeniu na siarczan sodowy otrzymanego siarczanu barowego po jego wagowym oznaczaniu.

3.10.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Azotan srebra, roztwór 0,1N.
- b/ Chlorek barowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- c/ Gliceryna cz.
- d/ Jod roztwór 0,1N.
- e/ Kwas octowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- f/ Octan kadmowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

3.10.3. Przygotowanie roztworu płuczkowego i roztworu po neutralizacji do oznaczania. Do kolby pojemności 500 cm³ wlać 25 cm³ badanego roztworu z próbki pobranej wg PN-73/C-04333, 50 cm³ 10-procentowego roztworu octanu kadmowego oraz 50 cm³ gliceryny. Zawartość kolby mieszać intensywnie przez 15 min, dopełnić wodą destylowaną do kreski, wytrząsnąć i odstawić na około 1/2 h. Wytrącony osad siarczków odsączyć przez twardy sączek do wysuszonego naczynia, odrzucając pierwszą porcję przesączu. Następnie 25 cm³ przesączu przenieść do zlewki, zakwaszyć 5 cm³ 10-procentowego roztworu kwasu octowego i miareczkować 0,1N roztworem jodu do jasno żółtego zabarwienia /w celu przeprowadzenia tiosiarczanu w tetrathionian/.

3.10.4. Wykonanie oznaczania. Przygotowany wg 3.10.3 przesącz zadać 30 cm³ 10-procentowego chlorku barowego, lekko ogrzać i pozostawić na około 4 h. Wytrącony osad przesączyć przez twardy sączek ilościowy, przemyć kilkakrotnie gorącą wodą destylowaną aż do zaniku reakcji na jony chloru /próba z azotanem srebra/. Sączek z osadem umieścić w uprzednio wyprażonym i zważonym tyglu. Tygiel ogrzewać palnikiem aż do zwęglenia sączka, uważając, by nie zapalił się płomieniem, a następnie prażyć w piecu muflowym w temperaturze 800±50°C do stałej masy. Po ochłodzeniu w temperaturze pokojowej zważyć go z dokładnością do 0,0002 g.

3.10.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość siarczanu sodowego w roztworze płuczkowym lub roztworze po neutralizacji

X_{12} obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_{12} = (m_7 - m_8) \cdot 800 \cdot 0,608 \quad /14/$$

w którym:

- m_7 - masa tygla z osadem siarczanu barowego, g,
- m_8 - masa tygla, g,
- 0,608 - współczynnik przeliczeniowy siarczanu barowego na siarczan sodowy.

3.10.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.10.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.10.6, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.11. Oznaczanie zawartości siarki w roztworze płuczkowym i w pianie siarkowej

3.11.1. Zasada metody polega na odsączeniu siarki w postaci zawiesiny z określonej objętości próbki, wysuszeniu pozostałości i zważeniu.

3.11.2. Przyrządy i materiały

- a/ Cylindry pomiarowe pojemności 100 i 250 cm^3 .
- b/ Sączki ilościowe twarde - 2 sztuki.
- c/ Węglan sodowy, roztwór 5-procentowy.

3.11.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej wg PN-73/C-04333 odmierzyć 250 cm^3 roztworu płuczkowego lub 100 cm^3 piany siarkowej i przesączyć przez dwa twarde sączki, uprzednio wysuszone na szkiełku zegarkowym w temperaturze $80 \pm 3^\circ\text{C}$ i zważone z dokładnością do 0,002 g. Przesącz powinien być klarowny. Osad ze ścianek cylindra spłukać na sączek 5-procentowym roztworem węglanu sodowego i przemyć kilkakrotnie ciepłą wodą destylowaną. Sączki z osadem umieszczone na szkiełku

zegarkowym suszyć w temperaturze $80 \pm 3^{\circ}\text{C}$ w ciągu 90 min, ochłodzić do temperatury pokojowej i zważyć z dokładnością do 0,002 g. Następnie przeprowadzać 20-minutowe kontrolne suszenia aż do uzyskania stałej masy.

3.11.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość siarki w roztworze płuczkowym lub w pianie siarkowej $/X_{13}/$ obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_{13} = \frac{m_9 - m_{10}}{V} \cdot 1000 \quad /15/$$

w którym:

- m_9 - masa szkiełka z sączkami z osadem, g,
- m_{10} - masa szkiełka z sączkami, g,
- V - objętość próbki pobranej do oznaczania, cm^3 .

3.11.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.11.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.11.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.12. Oznaczanie kwasowości roztworu płuczkowego po neutralizacji kwasowej

3.12.1. Zasada metody polega na bezpośrednim zmiareczkowaniu zneutralizowanego roztworu po odsączeniu siarczków arsenowych.

3.12.2. Odczynniki i roztwory

- a/ Wodorotlenek sodowy, roztwór 0,1N.
- b/ Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

3.12.3. Wykonanie oznaczania. Próbkę zneutralizowanego roztworu pobraną wg PN-73/C-04333 przesączyć, odmierzyć 25 cm^3 przesączu do kolby stożkowej, rozcieńczyć około 30 cm^3 wody

destylowanej, dodać 2-3 krople oranżu metylowego i miareczkować 0,1N roztworem wodorotlenku sodowego do zmiany barwy wskaźnika.

3.12.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Kwasowość roztworu /K/, w przeliczeniu na kwas siarkowy, obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$K = a_{11} \cdot 0,0049 \cdot 40 \quad /16/$$

w którym:

a_{11} - objętość ściśle 0,1N wodorotlenku sodowego zużyta do zmiareczkowania 25 cm³ roztworu po neutralizacji kwasowej, cm³,

0,0049 - ilość kwasu siarkowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu wodorotlenku sodowego, g.

3.12.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.12.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.12.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.13. Oznaczanie alkaliczności roztworu płuczkowego po neutralizacji zasadowej

3.13.1. Zasada metody polega na miareczkowaniu kwasem solnym przesączonego roztworu wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.

3.13.2. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas solny, roztwór 0,1N.

b/ Oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

3.13.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej wg PN-73/C-04333 odmierzyć 25 cm³ przesączonego roztworu, rozcieńczyć około 300 cm³ wody destylowanej, dodać 2-3 krople oranżu

metylowego i miareczkować 0,1N roztworem kwasu solnego do zmiany barwy wskaźnika.

3.13.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Alkaliczność roztworu po neutralizacji zasadowej A_2 , w przeliczeniu na węglan sodowy, obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$A_2 = a_{12} \cdot 0,0053 \cdot 40 \quad /17/$$

w którym:

a_{12} - objętość 0,1N kwasu solnego zużyta do zmiareczkowania 25 cm³ roztworu po neutralizacji zasadowej, cm³,

0,0053 - ilość węglanu sodowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu kwasu solnego, g.

3.13.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.13.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.13.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.14. Oznaczanie zawartości arszeniku As_2O_3 w roztworze poneutralizacyjnym

3.14.1. Zasada metody - jak w 3.4.1.

3.14.2. Odczynniki i roztwory - jak w 3.4.2.

3.14.3. Wykonanie oznaczania jak w 3.4.3 z następującymi zmianami:

a/ do analizy należy odmierzyć 25 cm³ przesączu wolnego od soli żelaza,

b/ do miareczkowania stosować 0,01N roztwór tiosiarczanu sodowego.

3.14.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość arszeniku X_{14} obliczyć w g/dm^3 wg wzoru

$$X_{14} = a_{13} \cdot 0,000495 \cdot 40 \quad /18/$$

w którym:

- a_{13} - objętość ściśle 0,01N roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania, cm^3 ,
 0,000495 - ilość arszeniku odpowiadająca 1 cm^3 ściśle 0,01N tiosiarczanu sodowego, g.

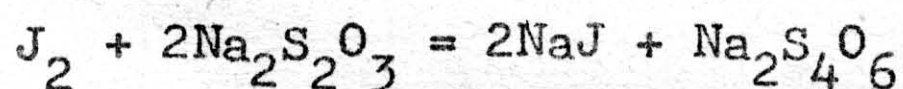
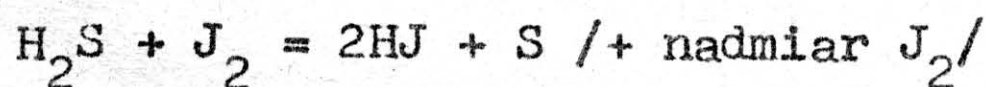
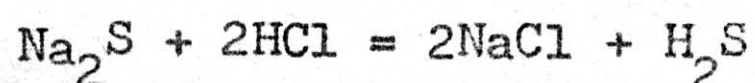
3.14.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 20% wyniku niższego.

3.14.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.14.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3.15. Oznaczanie zawartości siarczku sodowego w roztworze płuczającym

3.15.1. Zasada metody polega na rozłożeniu siarczku sodowego kwasem solnym, utlenieniu wydzielonego siarkowodoru jodem i odmiareczkowaniu nadmiaru jodu tiosiarczanem sodowym wg reakcji:



3.15.2. Odczynniki i roztwory

- Jod, roztwór 0,1N.
- Kwas solny stężony cz.d.a.
- Tiosiarczan sodowy, roztwór 0,1N.
- Skrobia, roztwór 1-procentowy.

3.15.3. Wykonanie oznaczania. Próbkę badanego roztworu płuczącego pobranego wg PN-73/C-04333 przesączyć, odmierzyć

10 cm³ przesącza do kolby pomiarowej pojemności 500 cm³, uzupełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać, odmierzyć 10 cm³ do kolby pojemności 250 cm³ z doszlifowanym korkiem, dodać 30 cm³ 0,1N roztworu jodu. Powinno wystąpić wyraźne zabarwienie roztworu od nadmiaru jodu. Jeśli zabarwienie nie wystąpi, dodać jeszcze 15 cm³ roztworu jodu i uwzględnić to w obliczeniach.

Następnie dodać 15 cm³ stężonego kwasu solnego i kolbę zamknąć doszlifowanym korkiem. Dokładnie wymieszać i miareczkować 0,1N roztworem tiosiarczanu sodowego do pojawienia się barwy żółtej, dodać kilkanaście kropel roztworu skrobi i miareczkować dalej do zupełnego odbarwienia się zawartości kolby.

3.15.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość w roztworze płuczącym siarczku sodowego /X₁₅/ obliczyć w g/dm³ wg wzoru

$$X_{15} = /30 - a_{14}/ \cdot 0,0039 \cdot 5000 \quad /19/$$

w którym:

30 - objętość ściśle 0,1N roztworu jodu, cm³,

a₁₄ - objętość ściśle 0,1N roztworu tiosiarczanu sodowego zużytego do miareczkowania 10 cm³ próbki, rozcieńczonej w stosunku 1:50, cm³,

0,0039 - ilość siarczku sodowego, odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu jodu, g.

3.15.5. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

3.15.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 3.15.5, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych dopuszcza się wykonanie jednego oznaczenia.

4. METODY BADAN POLPRODUKTÓW I PRODUKTÓW

4.1. Oznaczanie zawartości wody w paście siarkowej

4.1.1. Metoda wagowa

4.1.1.1. Zasada metody polega na określeniu różnicy mas próbki przed wysuszeniem i po wysuszeniu.

4.1.1.2. Wykonanie oznaczania. Do wysuszonego w temperaturze $80 \pm 3^{\circ}\text{C}$ do stałej masy naczynka wagowego odważyć około 10 g próbki pasty siarkowej, pobranej wg PN-73/C-04333, z dokładnością do 0,002 g. Naczynko z próbką suszyć w temperaturze $80 \pm 3^{\circ}\text{C}$ w ciągu 90 min, ochłodzić w eksykatorze do temperatury pokojowej i zważyć z dokładnością do 0,002 g. Następnie przeprowadzać 20-minutowe kontrolne suszenia aż do uzyskania stałej masy.

4.1.1.3. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość wody X_{16} obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_{16} = \frac{m_{11} - m_{12}}{m_{11} - m_{13}} \cdot 100 \quad /20/$$

w którym:

- m_{11} - masa naczynka z próbką przed suszeniem, g,
- m_{12} - masa naczynka z próbką po suszeniu, g,
- m_{13} - masa naczynka pustego, g.

4.1.1.4. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczeń wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku niższego.

4.1.1.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zgodnych z 4.1.1.4, zaokrąglając ją do 0,01 wg PN-70/N-02120.

Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

4.1.2. Metoda destylacyjna - wg PN-66/C-04523.

4.2. Oznaczanie jakości otrzymanej siarki wykonać wg PN-70/C-84084.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla.

2. Normy związane

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

PN-66/C-04523 Oznaczanie zawartości wody metodą destylacyjną

PN-76/C-84051 Kwas siarkowy techniczny

PN-70/C-84084 Siarka. Pobieranie próbek i metody badań

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

BN-71/0510-01 Koksownictwo. Podstawowe produkty, półprodukty i odpady. Terminologia

BN-75/0540-02 Pobieranie próbek paliw gazowych do oznaczania składu

BN-75/0541-06 Paliwa gazowe. Oznaczanie smoły i olejów

BN-76/0541-09 Paliwa gazowe. Pomiar objętości gazu za pomocą gazomierza laboratoryjnego

BN-65/0543-05 Paliwa gazowe. Oznaczanie zawartości siarkowodoru

3. Instytucja rozprowadzająca normę - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze.

4. Autorzy projektu normy - doc.dr inż. Halina Gwiner /Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla/, Bogumiła Dudek /Huta im. B. Bieruta/, mgr inż. Grażyna Steinmetz /Huta im. Lenina/.