

GAZY TECHNICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-69
	Gazy szlachetne	6017-06
	Oznaczanie zawartości tlenu	Grupa katalogowa X 11

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie śladowych ilości tlenu w gazach szlachetnych.

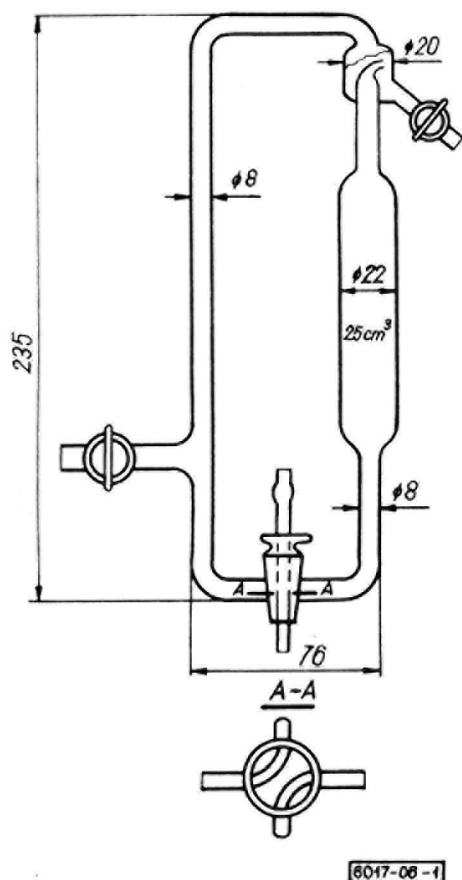
1.2. Zakres stosowania normy. Normę należy stosować do oznaczania zawartości tlenu w granicach od 0,0005 do 0,05% objętościowych.

2. METODA OZNACZANIA

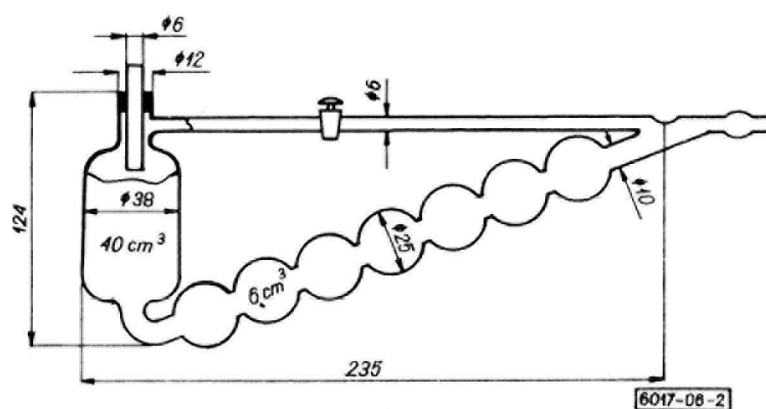
2.1. Zasada oznaczania. Oznaczanie polega na utlenianiu amoniakalnego roztworu soli miedziowej tlenem zawartym w gazie i porównaniu intensywności zabarwienia utlenionego roztworu z wzorcem na kolorymetrze.

2.2. Aparatura i przyrządy. Do oznaczania zawartości tlenu w gazach szlachetnych należy stosować zestaw wg rys. 3 składający się z:

- wycechowanej pipety automatycznej A o pojemności 25 cm³ o wymiarach wg rys. 1,
- płuczki 7 - kulkowej B, o wymiarach wg rys. 2,
- kuwety C z pokrywką szczelnie umocowaną i dwiema rurkami w pokrywie,
- wyrównywacza ciśnień E,
- licznika gazu D,
- butli F z odczynnikami.

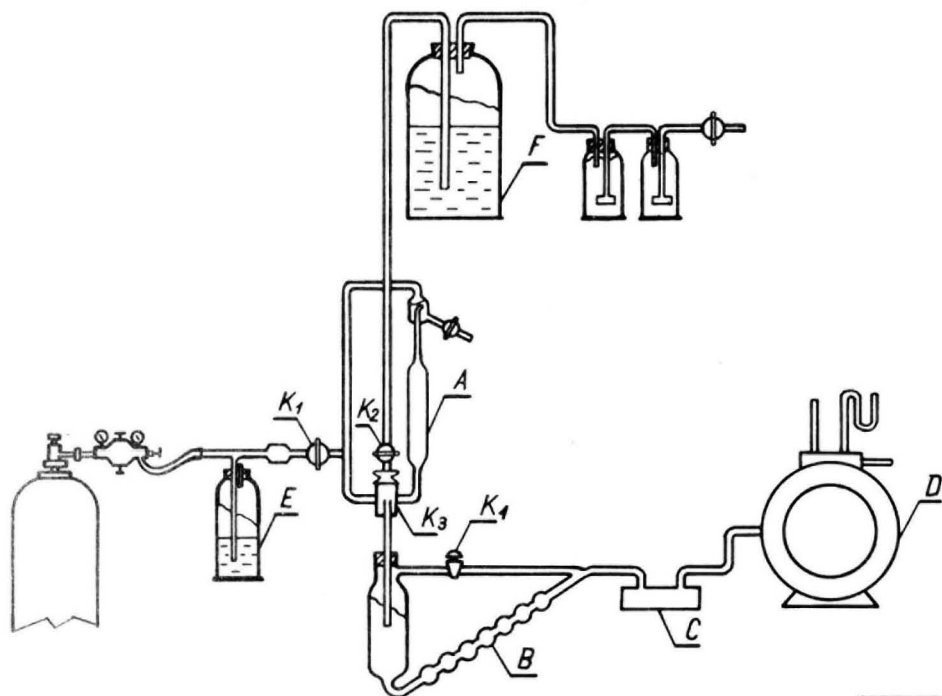


Rys. 1.



Rys. 2.

Branżowy Ośrodek Normalizacyjny PPH „Gazy Techniczne”
 Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Budowy i Remontów Urządzeń Chemicznych dnia 1 marca 1969 r.
 jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1969 r.
 (Mon. Pol. nr 20/1969 poz. 172)



Rys. 3.

6017-06-3

2.3. Odczynniki i roztwory

- Chlorek miedziawy cz.d.a.
- Amoniak cz.d.a., roztwór 25- i 5-procentowy.
- Chlorek amonowy cz.d.a.
- Siarczan miedziowy cz.d.a., świeżo przekrystalizowany.
- Aceton cz.d.a.
- Miedź elektrolityczna, wiórki.
- Pirogalol cz., roztwór: 60 g pirogalolu i 60 g wodorotlenku potasowego rozpuścić w 180 cm³ wody destylowanej w atmosferze gazu obojętnego (azotu lub argonu).
- Kwas azotowy cz.d.a. (1,4), roztwór 1+1.
- Jodek potasowy cz.d.a., roztwór 10-procentowy.
- Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,1n.
- Skrobia rozpuszczalna cz., roztwór 0,5-procentowy.
- Kwas octowy lodowaty cz.d.a.

2.4. Przygotowanie amoniakalnego roztworu chlorku miedziawego.

Odłuszczone przy pomocy acetonu, potraktowane roztworem kwasu azotowego (1+1) i przemyte dokładnie wodą destylowaną wiórki miedziane wsypuje się luźno do $\frac{2}{3}$ objętości 4-litrowej butli szklanej. Następnie wlewa się 2,5 dm³ wody destylowanej świeżo przegotowanej, wsypuje 90 g chlorku amonowego, wlewa 360 cm³ 25-procentowego roztworu amoniaku i ostrożnie miesza do całkowitego rozpuszczenia. Po rozpuszczeniu chlorku amonowego wprowadza się kranem wlewowym butli szklanej intensywnym strumieniem około 10 dm³ azotu lub argonu. W czasie przepływu gazu poprzez ciecz wsypuje się do butli 30 g chlorku miedziawego. Zamyka się dopływ gazu, a następnie butlę. Jeszcze

raz ostrożnie miesza się zawartość butli do całkowitego rozpuszczenia się chlorku miedziawego, po czym ustawia się w miejscu przewidzianym do zestawu. Następnie szybko zmienia korek na korek połączony z płuczkami pirogalolu. Świeżo sporządzony roztwór soli miedziawej jest białoniebieski, a pozostawiony na parę dni całkowicie odbarwia się. W ten sposób przygotowanym roztworem napełniać aparat do oznaczeń.

2.5. Przygotowanie 0,1n roztworu siarczanu miedziowego. 12,484 g siarczanu miedziowego odważonego z dokładnością do 0,0002 g przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1 dm³ rozpuścić w małej ilości wody i dopełnić wodą do kreski, po czym dokładnie wymieszać. W celu oznaczenia miana roztworu pobiera się 25 cm³ roztworu, przenosi do kolby stożkowej, dodaje 2÷3 cm³ kwasu octowego, 10 cm³ 10-procentowego roztworu jodku potasowego i natychmiast miareczkuje wydzielony jod 0,1n roztworem tiosiarczanu sodowego. Pod koniec miareczkowania dodaje się 2÷3 cm³ roztworu skrobi i miareczkuje się do odbarwienia. Ilości zużytych roztworów siarczanu miedziowego i tiosiarczanu sodowego powinny być równe. Gdy roztwór siarczanu miedziowego nie jest ściśle 0,1n, to należy go doprowadzić do żądanej normalności przez rozcieńczenie wodą lub rozpuszczenie odpowiedniej dodatkowej ilości siarczanu miedziowego. 1 cm³ 0,1n CuSO₄ odpowiada 0,28 cm³ O₂ w normalnych warunkach lub 0,4 mg O₂.

2.6. Wyznaczanie krzywej wzorcowej. Do 12 kolb pomiarowych pojemności 25 cm³ wlewa się 0,1n roztwór siarczanu miedziowego w ilościach wg tabl. 1 i uzupełnia do kreski 5-procentowym roztworem a-

monia. Roztwory z kolb pomiarowych, w kolejności wzrastających stężeń wlewa się do kuwety 50 mm, a do drugiej kuwety 50 mm wlewa się 5-procentowy roztwór amoniaku i dokonuje pomiaru intensywności zabarwienia. Następnie wyznacza się krzywą wzorcową w ten sposób, że na osi odciętych umieszcza się ilość tlenu w cm^3 odpowiadające pobranym ilościom cm^3 0,1n roztworu siarczynu miedziowego wg tabl. 1, a na osi rzędnych odpowiadające tym ilościom intensywności zabarwienia. Intensywność zabarwienia należy mierzyć na kolorymetrze przy długości fali 500-570 nm (nie zależy od zmian stężenia amoniaku).

Tablica 1

Nr kolby pomiarowej	Objętość 0,1n CuSO_4 , cm^3	Objętość tlenu odpowiadająca dobranej barwie wzorca siarczynu miedziowego, cm^3
1	0,1	0,028
2	0,2	0,056
3	0,4	0,112
4	0,6	0,168
5	0,8	0,224
6	1,0	0,280
7	1,2	0,336
8	1,4	0,392
9	1,6	0,448
10	1,8	0,504
11	2,0	0,560
12	2,2	0,616

2.7. Przygotowanie do oznaczania. Otworzyć powoli zawór butli z badanym gazem, po czym powoli dokręcić śrubę stawidłową reduktora aż do uzyskania wypływu gazu o wartości 2 dm^3/min . Gazem płukać zestaw w ciągu 3 min. Podczas płukania należy parokrotnie przekręcić kurek K_3 tak, aby gaz mógł przepływać pipetę automatyczną jak również boczną rurkę. Następnie zmniejszyć szybkość wypływu gazu do 150 cm^3/min .

2.8. Wykonanie oznaczania. Kurek K_3 ustawić w położeniu zapewniającym drożność od butli F do pipety automatycznej A, otworzyć kurek K_2 i z chwilą, gdy odczynnik napełni pipetę, zamknąć kurek K_2 , a kurek K_3 przekręcić tak, aby odczynnik przepłynął z pipety automatycznej do płuczki B. Zanotować stan licznika gazu. Gdy odczynnik spłynie do płuczki, kurek K_3 przekręcić otwierając przepływ gazu boczną rurką do płuczki kulkowej. Dopływający gaz stopniowo wypiera odczynnik do kulki płuczki, po czym przepływa przez odczynnik i przechodzi do kuwety, a następnie do licznika gazu. Objętość gazu przepuszczonego przez odczynnik nie powinna przekroczyć 10 dm^3 . Z chwilą gdy odczynnik zabarwi się, zamknąć kurek K_1 , otworzyć kurek K_4 , na czas wyrównania się poziomu cieczy w płuczce kulkowej, otworzyć ponownie kurek K_1 , przechylić płuczkę kulkową wraz z kuwetą tak, aby ciecz przeleżała się do kuwety. Następnie zamknąć kurek K_1 , zaciśnąć szczelnie wężyki kuwety. Kuwetę odłączyć od zestawu i umieścić w kolorymetrze. Drugą kuwe-

tę napełnić samym odczynnikiem i umieścić w kolorymetrze w celu skompensowania absorpcji światła przez odczynnik.

2.9. Obliczanie wyników. Zawartość tlenu (X) obliczyć w procentach objętościowych wg wzoru

$$X = \frac{a \cdot 100}{V_0}$$

w którym:

- a - ilość tlenu odczytana z krzywej wzorcowej na podstawie pomiaru intensywności zabarwienia odczynnika, przez który przepuszczano badany gaz szlachetny, cm^3 ,
 V_0 - objętość badanego gazu w cm^3 sprowadzona do 0°C i 760 mmHg wg zależności

$$V_0 = (V_2 - V_1) \cdot E$$

gdzie:

- V_1 - stan licznika gazu przed pomiarem, cm^3 ,
 V_2 - stan licznika gazu po pomiarze, cm^3 ,
E - współczynnik sprowadzający gaz do temperatury 0°C i ciśnienia 760 mmHg, podany w tabl. 2.

Przy parametrach pośrednich nie podanych w tabl. 2 należy współczynnik E obliczyć przez interpolację.

Tablica 2

Temperatura badanego gazu $^\circ\text{C}$	Ciśnienie barometryczne, mmHg							
	700	710	720	730	740	750	760	770
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0,889	0,901	0,904	0,927	0,939	0,952	0,965	0,977
12	0,882	0,895	0,908	0,920	0,933	0,945	0,958	0,971
14	0,876	0,889	0,901	0,914	0,926	0,939	0,951	0,964
16	0,870	0,883	0,895	0,907	0,920	0,932	0,945	0,957
18	0,864	0,876	0,880	0,901	0,914	0,926	0,938	0,951
20	0,858	0,870	0,883	0,895	0,907	0,920	0,932	0,944
22	0,852	0,865	0,877	0,889	0,901	0,913	0,925	0,938
24	0,847	0,859	0,871	0,887	0,895	0,907	0,919	0,933
26	0,841	0,853	0,865	0,883	0,889	0,901	0,913	0,925
28	0,835	0,847	0,859	0,871	0,883	0,895	0,907	0,919
30	0,830	0,842	0,854	0,865	0,877	0,889	0,901	0,913
32	0,824	0,836	0,848	0,860	0,872	0,883	0,895	0,907
34	0,819	0,831	0,842	0,854	0,866	0,878	0,889	0,901
35	0,816	0,828	0,840	0,851	0,863	0,875	0,886	0,898

2.10. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się między sobą nie więcej niż o 5% wyniku mniejszego przy zawartości tlenu 0,0005 ÷ 0,005% obj. i o 2,5% wyniku mniejszego przy zawartości tlenu powyżej 0,005% obj.

2.11. Oznaczanie tlenu przy pomocy analizatora. Dopuszcza się jako równorzędną metodę oznaczania tlenu w gazie szlachetnym przy pomocy analizatora

tlenu Herscha firmy Engelhard lub innego, np. Elcoflux firmy Hartmann - Braun, czy polskiego GAL62

- typ IW-SW, przy czym należy postępować ściśle wg instrukcji obsługi analizatora.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-69/6017-06

Wskazówki z zakresu montażu aparatury. Do połączeń należy stosować rurki metalowe, najlepiej ze stali chromo-niklowej (nie można stosować rurek miedzianych). Przy o-

znaczaniu małych zawartości tlenu wskazane jest stosowanie precyzyjnych zaworów iglicowych lub zaworów redukcyjnych z membranami metalowymi.