

PRODUKTY PETROCHEMICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-78
	Glikole etylenowe Metody badań	6020-03
		Grupa katalogowa X 29

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody badań glikoli etylenowych (glikol monoetylenowy, glikol dwuetylenowy, glikol trójetylenowy).

1.2. Rodzaje badań

- sprawdzenie wyglądu zewnętrznego (2.1),
- oznaczanie gęstości (2.2),
- destylacja normalna (2.3),
- oznaczanie barwy (2.4),
- oznaczanie kwasowości (2.5),
- oznaczanie zawartości aldehydów (2.6),
- oznaczanie zawartości popiołu (2.7),
- oznaczanie zawartości wody (2.8),
- oznaczanie zawartości glikoli etylenowych z zastosowaniem detektora przewodności cieplnej (2.9),
- oznaczanie zawartości glikoli etylenowych z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego (2.10),
- oznaczanie zawartości żelaza (2.11),
- oznaczanie zawartości chlorków (2.12),
- oznaczanie zawartości siarczanów (2.13),
- oznaczanie zawartości metali ciężkich (2.14),
- oznaczanie zawartości szczawianów (2.15),
- oznaczanie substancji redukujących (2.16),
- oznaczanie wartości pH (2.17),
- oznaczanie przewodności właściwej wodnego roztworu (2.18),
- określanie natężenia zapachu (2.19).

2. METODY BADAŃ

2.1. Sprawdzanie wyglądu zewnętrznego. Do butelek z bezbarwnego szkła pojemności 2 dm³ wlać 1 dm³ badanego produktu i oglądać próbkę pod światłem przechodzącym i odbitym. Sprawdzenie wyglądu powinno odbywać się bezpośrednio po pobraniu próbki oraz po odstaniu przez 4 h.

2.2. Oznaczanie gęstości — wg PN-66/C-04004 p. 2.3.

2.3. Destylacja — wg PN-69/C-04512.

2.4. Oznaczanie barwy

2.4.1. Oznaczanie barwy przed gotowaniem należy wykonać wg BN-71/6020-02. Dopuszcza się stosowanie kolorymetru Lovibond Nessleriser BDH z zestawem płytek wzorcowych w skali APHA.

2.4.2. Oznaczanie barwy po gotowaniu z kwasem solnym. Do kolby stożkowej ze szlifem pojemności 250 cm³ odmierzyć 50 cm³ badanego produktu, dodać 0,5 cm³ stężonego kwasu solnego i po założeniu chłodnicy powietrznej umieścić kolbę w łaźni piaskowej. Doprowadzić zawartość kolby do wrzenia w ciągu 3 min i utrzymywać w tym stanie przez 30 s. Następnie zawartość kolby ochłodzić do temperatury pokojowej i pobrać odpowiednią ilość próbki do oznaczania. Oznaczanie wykonać wg BN-71/6020-02.

Dopuszcza się stosowanie kolorymetru Lovibond Nessleriser BDH z zestawem płytek wzorcowych w skali APHA.

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć różnicę odczytu intensywności zabarwienia próbki po gotowaniu ze stężonym kwasem solnym i próbki przed gotowaniem wg 2.4.1.

2.4.3. Oznaczanie barwy po gotowaniu pod chłodnicą zwrotną. Do kolby kulistej ze szlifem pojemności 500 cm³ odmierzyć 200 cm³ badanego produktu i po założeniu chłodnicy zwrotnej zawartość kolby gotować przez 4 h przy całkowitym skraplaniu się par. Następnie zawartość kolby ochłodzić do temperatury pokojowej, pobrać odpowiednią ilość próbki i wykonać oznaczanie wg BN-71/6020-02.

Dopuszcza się stosowanie kolorymetru Lovibond Nessleriser BDH z zestawem płytek wzorcowych w skali APHA.

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
Ustanowiona przez Dyrektora Naczelnego Zjednoczenia PETROCHEMIA
dnia 15 lipca 1978 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1979 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 17/1978 poz. 77)

2.5. Oznaczanie kwasowości

2.5.1. Odczynniki i roztwory

- Alkohol etylowy 95-procentowy.
- Fenoloftaleina, 1-procentowy roztwór alkoholowy, 1 g fenoloftaleiny rozpuścić w 100 cm³ alkoholu etylowego i dodawać roztwór wodorotlenku sodowego do ukazania się lekko różowego zabarwienia.
- Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 0,01N.
- Woda destylowana wolna od dwutlenku węgla, przygotowana wg PN-68/C-06500.

2.5.2. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 500 cm³ odmierzyć 100 cm³ badanego produktu, dodać 100 cm³ wody destylowanej wolnej od dwutlenku węgla i miareczkować roztworem wodorotlenku sodowego wobec 0,2 cm³ roztworu fenoloftaleiny do uzyskania różowego zabarwienia, nie znikającego w ciągu 15 s.

Kwasowość badanego produktu w przeliczeniu na kwas octowy (X_1) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0,0006 \cdot 100}{V \cdot \rho} \quad (1)$$

w którym:

- V_1 — objętość ściśle 0,01N roztworu wodorotlenku sodowego zużyta do miareczkowania badanej próbki, cm³,
 0,0006 — masa kwasu octowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,01N roztworu wodorotlenku sodowego,
 ρ — gęstość próbki glikolu, g/cm³.

2.5.3. Wynik. Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o 10% ich średniej arytmetycznej.

2.6. Oznaczanie zawartości aldehydów

2.6.1. Zasada metody. Aldehydy zawarte w glikolach etylenowych reagują ilościowo z kwaśnym siarczynem sodowym, tworząc związek kompleksowy, który rozkłada się pod wpływem kwaśnego węglanu sodowego.

Ilość wydzielonego z kompleksu kwaśnego siarczynu sodowego oznacza się jodometrycznie.

2.6.2. Odczynniki i roztwory

- Kwaśny siarczyn sodowy cz., roztwór 0,1-procentowy: w kolbie pomiarowej pojemności 500 cm³ rozpuścić w wodzie destylowanej 0,5 g kwaśnego siarczynu sodowego, dokładnie wymieszać i dopełnić wodą destylowaną do kreski.
- Jod cz.d.a., roztwór 0,1N i 0,01N.
- Skrobia cz., roztwór 0,2-procentowy stabilizowany jodkiem rtęciowym.
- Kwaśny węglan sodowy cz.

2.6.3. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 250 cm³ odmierzyć pipetą 100 cm³ roztworu kwaśnego siarczynu sodowego i chłodzić w łaźni z lodem przez 15 min.

Następnie dodać 25 cm³ badanego produktu, dokładnie wymieszać i ponownie chłodzić przez 15 min w łaźni lodowej w temperaturze $\pm 0^\circ\text{C}$.

Po ochłodzeniu zawartość kolby pozostawić w temperaturze pokojowej przez 15 min w celu całkowitego przereagowania aldehydów z kwaśnym siarczynem sodowym. Następnie dodać 1 cm³ roztworu skrobi i szybko zubożyć nadmiar kwaśnego siarczynu sodowego 0,1N roztworem jodu, dodając porcjami po 0,5 cm³, a pod koniec zubożniania dodawać 0,01N roztwór jodu do pierwszego pojawienia się barwy fioletowej. Następnie dodać 1 g kwaśnego węglanu sodowego, dobrze wymieszać i ponownie miareczkować 0,01N roztworem jodu do uzyskania fioletowego zabarwienia utrzymującego się w ciągu 5 min (V_1).

Zawartość aldehydów w przeliczeniu na aldehyd octowy (X_2) w procentach obliczyć wg wzoru

$$X_2 = \frac{V_1 \cdot 0,00022 \cdot 100}{V \cdot \rho} \quad (2)$$

w którym:

- V_1 — objętość ściśle 0,01N roztworu jodu zużyta do miareczkowania po dodaniu kwaśnego węglanu sodowego, cm³,
 V — objętość badanej próbki, cm³,
 0,00022 — masa aldehydu octowego odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,01N roztworu jodu, g,
 ρ — gęstość próbki glikolu, g/cm³.

2.6.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o 10% ich średniej arytmetycznej.

2.7. Oznaczanie zawartości popiołu. W uprzednio wyprażonym, w temperaturze $700 \pm 30^\circ\text{C}$, do stałej masy i ostudzonym tyglu platynowym lub kwarcowym spalać ostrożnie na małym ogniu 50 cm³ badanego produktu do zaniku płomienia i dymów. Tygiel z pozostałością wyprażyć w temperaturze $700 \pm 30^\circ\text{C}$, następnie ostudzić w eksykatorze w ciągu 30 min i zważyć z dokładnością do 0,0002 g.

Prażenie należy powtarzać do osiągnięcia stałej masy (różnica między dwoma kolejnymi ważeniami nie powinna przekraczać 0,0001 g).

Zawartość popiołu (X_3) obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = \frac{m \cdot 100}{50 \cdot \rho} \quad (3)$$

w którym:

- m — masa popiołu, g,
- ρ — gęstość próbki glikolu, g/cm³,
- 50 — objętość badanej próbki, cm³.

Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się więcej niż o 10% ich średniej arytmetycznej.

2.8. Oznaczanie zawartości wody — wg PN-76/C-04959 metodą bezpośrednią.

Dopuszcza się stosowanie równorzędnej metody oznaczania wg PN-67/6020-01.

2.9. Oznaczanie zawartości glikolu etylenowego z zastosowaniem detektora przewodności cieplnej

2.9.1. Zasada metody. Metoda polega na chromatograficznym rozdzieleniu poszczególnych glikoli etylenowych przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem przewodności cieplnej, z zastosowaniem kolumny wypełnionej Carbowaxem 20 M osadzonym na teflonie i ilościowym oznaczaniu ich zawartości metodą kalibracji.

2.9.2. Aparaty i przyrządy

- a) Chromatograf gazowy z detektorem przewodności cieplnej.
- b) Rejestrator kompensacyjny o zakresie 1 mV, stałej czasowej 1 s, poziomie szumów nie większym niż 0,2% pełnej skali i szerokości nie mniejszej niż 25 cm.
- c) Liniarka z podziałką milimetrową.
- d) Lupka Brunnela z podziałką co 0,1 mm.
- e) Rurka ze stali nierdzewnej o średnicy wewnętrznej 6 mm do sporządzania kolumny chromatograficznej o długości 1500 mm.
- f) Suszarka elektryczna.
- g) Lodówka lub zamrażarka.
- h) Wibrator elektryczny lub inne równorzędne urządzenie.
- i) Sita laboratoryjne o średnicy oczka 0,25 ÷ 0,40 mm.
- j) Suszarka fluidalna do wypełnień lub zestaw do próżniowego oddestylowania rozpuszczalnika z wypełnieniem.
- k) Mikrostrzykawka pojemności 10 mm³.
- l) Zawory redukujące z manometrami do wodoru i azotu.

2.9.3. Odczynniki i materiały

- a) Wodór techniczny gatunku I wg PN-61/C-84908.
- b) Azot techniczny gatunku I wg PN-71/C-84912.
- c) Carbowax 20 M (glikol polietylenowy).
- d) Teflon 6 firmy Perkin Elmer lub Chromosorb T o granulacji 0,250 - 0,162 mm.
- e) Aceton cz.d.a.

f) Azbest lub wata szklana silanizowana.

g) Glikol monoetylenowy cz.d.a.

h) Glikol dwuetylenowy cz.d.a.

i) Glikol trójetylenowy cz.d.a.

2.9.4. Przygotowanie wypełnienia kolumny. Teflon 6 lub Chromosorb T wysuszyć w suszarce w temperaturze 120°C w ciągu 1 h. Przesypać do butelki i przetrzymać przez co najmniej 8 h w lodówce lub zamrażarce w celu usunięcia elektryczności statycznej.

Odważyć na wadze analitycznej 2,90 g Carbowaxu 20 M z dokładnością do 0,01 g, przenieść do krystalizatora, dodać 300 cm³ acetonu i ogrzewać na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia Carbowaxu 20 M. Do oziębionego roztworu dodać 30 g teflonu 6 lub Chromosorbu T.

Otrzymaną mieszaninę przenieść do próżniowego zestawu destylacyjnego i odparować aceton na zimno przy maksymalnej próżni i przepływie azotu.

Suche wypełnienie przenieść do butelki, zamknąć korkiem i przetrzymać w lodówce w temperaturze od ±0°C do ±5°C przez co najmniej 8 h bez narażenia na wstrząsy.

Dopuszcza się stosowanie innych wypełnień kolumny chromatograficznej i parametrów analizy gwarantujących oznaczanie z dokładnością do 0,02%.

2.9.5. Napełnianie kolumny chromatograficznej. Rurkę ze stali nierdzewnej o długości 1500 mm przemyć acetonem lub benzenem i wysuszyć powietrzem. Jeden koniec rurki zamknąć i przez mały lejek napełnić rurkę małymi porcjami wypełnienia otrzymanego wg 2.9.4. W czasie napełniania ubijać wypełnienie kolumny wibratorem elektrycznym lub innym równorzędnym urządzeniem.

Kolumnę należy uznać za napełnioną, jeżeli poziom wypełnienia w rurce nie obniża się.

Oba końce kolumny zamknąć korkami z waty szklanej i siatki metalowej, uważając przy tym, aby nie rozgnieść teflonu na końcach kolumny.

Napełnioną kolumnę wyprofilować w zależności od kształtu termostatu.

Butelkę po pobraniu z niej odpowiedniej porcji wypełnienia należy zamknąć i odstawić do lodówki bez narażenia jej na wstrząsy.

2.9.6. Kondycjonowanie kolumny. Przygotowaną kolumnę zamontować w termostacie nie podłączając jej wylotu do detektora, włączyć chromatograf zgodnie z instrukcją obsługi, ustalić przepływ wodoru na poziomie 50 ÷ 60 cm³/min i ogrzewać stopniowo do temperatury 190°C. Po uzyskaniu odpowiedniej temperatury utrzymywać ją przez minimum 11 h.

2.9.7. Warunki oznaczania. Uruchomić aparat zgodnie z instrukcją obsługi i ustalić następujące parametry:

- przepływ wodoru — 180 cm³/min,
- temperatury kolumny 180°C, dozownika 240°C,
- prąd mostka 210 mA,
- przesuw taśmy rejestratora 1 cm/min.

Wylot kolumny połączyć z detektorem i odczekać do chwili otrzymania stabilnej linii zerowej rejestratora.

2.9.8. Wykonanie oznaczania. Po osiągnięciu przez chromatograf optymalnych warunków (zgodnie z 2.9.7), wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki próbkę badanego produktu w ilości 5 mm³.

Zarejestrować na odpowiedniej czułości piki glikoli etylenowych wychodzące w następującej kolejności:

- glikol monoetylenowy,
- glikol dwuetylenowy,
- glikol trójetilenowy.

Zawartość poszczególnych składników w mieszaninie obliczyć w procentach wg wzorów

$$X_M = F_M \cdot S_M \quad (4)$$

$$X_D = F_D \cdot S_D \quad (5)$$

$$X_T = F_T \cdot S_T \quad (6)$$

w których:

S_M, S_D, S_T — skorygowana powierzchnia pików poszczególnych glikoli etylenowych,

F_M, F_D, F_T — współczynniki kalibracyjne poszczególnych glikoli etylenowych wyznaczone eksperymentalnie w warunkach ustalonych dla danego chromatografu.

W celu wyznaczenia współczynników kalibracyjnych należy wykonać kalibrację aparatu, stosując glikole etylenowe cz.d.a. o znanej zawartości wody i pozostałych zanieczyszczeń.

2.9.9. Kalibracja aparatu. Zgodnie z 2.9.7 i 2.9.8 wykonać kolejno analizę chromatograficzną glikolu monoetylenowego, dwuetylenowego i trójetilenowego o czystości odczynnikowej i znanej zawartości wody. Ilość oznaczeń musi być taka, aby otrzymać co najmniej 3 piki danego wzorca o jednakowej wysokości, przy dozowaniu 5 mm³ próbki.

Współczynniki kalibracyjne dla każdego z glikoli etylenowych obliczyć wg wzorów

$$F_M = \frac{C_M}{S'_M} \quad (7)$$

$$F_D = \frac{C_D}{S'_D} \quad (8)$$

$$F_T = \frac{C_T}{S'_T} \quad (9)$$

w których:

C_M, C_D, C_T — stężenia poszczególnych glikoli etylenowych we wzorcach, ‰,

S'_M, S'_D, S'_T — skorygowana powierzchnia pików wzorców, mm².

Po wyznaczeniu współczynników kalibracyjnych aparat należy dokładnie przemyć wodą destylowaną wprowadzając ją przez kilka minut strzykawką.

2.9.10. Wynik oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą o więcej niż 5‰ ich średniej arytmetycznej.

2.10. Oznaczanie zawartości glikoli etylenowych z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego

2.10.1. Zasada metody. Zawartość glikoli etylenowych oznacza się sposobem chromatografii gazowej. Identyfikację zanieczyszczeń przeprowadza się przez porównanie czasów retencji składników mieszaniny i czasów retencji substancji czystych.

2.10.2. Aparaty i przyrządy

a) Chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i elektrometrem o zakresie 10⁻⁹ do 10⁻¹² mV.

b) Rejestrator kompensacyjny o zakresie 1 mV, stałej czasowej 1 s, poziomie szumów nie większym niż 0,2‰ pełnej skali i szerokości nie mniejszej niż 25 cm.

c) Zawory redukujące z manometrami do gazów sprężonych: powietrza, wodoru i azotu.

d) Linijka z podziałką milimetrową.

e) Lupka Brunnela z podziałką co 0,1 mm.

f) Rurka ze stali nierdzewnej średnicy wewnętrznej 3,0 mm do sporządzania kolumny chromatograficznej długości 1000 mm.

g) Suszarka laboratoryjna.

h) Wibrator elektryczny lub inne równorędne urządzenie.

i) Suszarka fluidalna do wypełnień lub zestaw do próżniowego oddestylowania rozpuszczalnika z wypełnieniem.

j) Mikrostrzykawka pojemności 1 mm³.

k) Eksykator z żelazem krzemionkowym.

l) Sita laboratoryjne o średnicy oczka 0,15 ÷ 0,18 mm.

l) Kolba okrągłodenna pojemności 1 dm³, ze szlifem.

m) Parownica porcelanowa.

2.10.3. Odczynniki i materiały

a) Wodór techniczny gatunku I wg PN-61/C-84908.

b) Azot techniczny gatunku II wg PN-71/C-84912.

c) Powietrze sprężone wg PN-74/C-84913.

d) Chromosorb W AW DMCS o granulacji 0,119—0,102 mm, Chromosorb WHP o granulacji 0,119—0,102 mm (nośnik).

e) Carbowax 20 M (glikol polietylenowy).

f) Bursztynian glikolu dwuetylenowego (DEGS).

g) Alkohol etylowy bezwodny cz.d.a.

h) Aceton cz.d.a.

i) Glikol monoetylenowy cz.d.a.

j) Glikol dwuetylenowy cz.d.a.

k) Glikol trójetylenowy cz.d.a.

l) Wata szklana silanizowana lub azbest.

2.10.4. Przygotowanie wypełnienia kolumny. Chromosorb suszyć w suszarce w temperaturze 150°C przez 4 h. Po wysuszeniu ostudzić w eksykatorze, zważyć na wadze analitycznej w ilości potrzebnej do wypełnienia kolumny (nie mniej niż 10,0 g) i przenieść do kolby okrągłodennej. Odważyć Carbowax w ilości 1% masy nośnika i bursztynian glikolu dwuetylenowego w ilości 4% masy nośnika. Carbowax 20 M i DEGS rozpuścić w alkoholu etylowym i przenieść do kolby okrągłodennej z Chromosorbem. Zawartość kolby lekko wymieszać, po czym odstawić na 1 h. Następnie podłączyć kolbę do zestawu destylacyjnego i oddestylować rozpuszczalnik na łaźni wodnej aż do zaniku zapachu alkoholu etylowego.

Suche wypełnienie należy przesiać przez sita laboratoryjne.

Dopuszcza się stosowanie innych wypełnień kolumn chromatograficznych i parametrów analizy gwarantujących oznaczanie z dokładnością do 0,02% wag.

2.10.5. Przygotowanie kolumny chromatograficznej. Odcinek rurki ze stali nierdzewnej wg 2.10.2f) zgąć w połowie długości w kształt litery U.

Stosowane rurki do sporządzenia kolumny należy przemyć acetonem lub benzenem, wysuszyć powietrzem i przez małe lejki napęlnić kolumnę małymi porcjami wypełnienia otrzymanego wg 2.10.4 przez obydwa końce rurki.

W czasie napęlniania ubijać wypełnienie kolumny wibratorem elektrycznym lub innym równorzędnym urządzeniem.

Kolumnę należy uznać za napęlnioną prawidłowo, jeżeli poziom wypełnienia obniży się nie więcej niż o 1 ÷ 2 mm w ciągu 30 s wstrząsania kolumny. Obydwa końce napęlnionej kolumny zamknąć korkami z waty szklanej lub azbestu.

Kolumnę przed założeniem do chromatografu wyprofilować tak, aby mieściła się w termostacie chromatografu.

2.10.6. Kondycjonowanie kolumny. Napęlnioną kolumnę zamontować w termostacie nie podłączając jej wylotu do detektora, włączyć chromatograf zgodnie z instrukcją, uwzględniając umieszczenie filtrów na drodze gazów. Podłączyć azot i ustalić jego przepływ na 5 ÷ 15 cm³/min.

Włączyć ogrzewanie i ogrzewać stopniowo do 180°C, utrzymując tę temperaturę przez 11 ÷ 12 h.

2.10.7. Warunki oznaczania. Przygotowanie chromatografu przeprowadzić zgodnie z instrukcją obsługi, ustalając następujące parametry:

a) Temperatura kolumny 150°C, detektora 300°C, dozownika 280°C.

b) Szybkość przepływu azotu (gazu nośnego) 30 cm³/min; wodoru (gazu palnego) 30 cm³/min; powietrza (gazu utleniającego) 300 cm³/min.

c) Przesuw taśmy rejestratora 1 cm/min.

Wykondycjonowaną kolumnę połączyć z detektorem i zapalić płomień detektora. Odczekać aż aparat ustabilizuje się, tj. do chwili otrzymania stabilnej linii zerowej rejestratora.

2.10.8. Wykonanie oznaczania. Po osiągnięciu przez chromatograf optymalnych warunków pracy zgodnie z 2.10.7, wprowadzić za pomocą mikrostrzykawki próbkę badanego produktu w ilości 0,4 mm³.

Przed każdym pobraniem próbki produktu należy mikrostrzykawkę przemyć wodą destylowaną i acetonem, a następnie przepłukać kilkakrotnie badanym produktem.

Zarejestrować chromatogram, na którym kolejność pików jest następująca:

- glikol monoetylenowy,
- glikol dwuetylenowy,
- glikol trójetylenowy.

Z otrzymanego chromatogramu wyznaczyć powierzchnie pików.

Powierzchnia pików jest iloczynem wysokości pików i szerokości pików w połowie wysokości.

2.10.9. Obliczanie wyników. Zawartość poszczególnych składników analizowanej mieszaniny (X) obliczyć wg wzorów

$$X_M = \frac{S_M \cdot K_M \cdot 100}{(S_M \cdot K_M) + (S_D \cdot K_D) + (S_T \cdot K_T)} \quad (10)$$

$$X_D = \frac{S_D \cdot K_D \cdot 100}{(S_M \cdot K_M) + (S_D \cdot K_D) + (S_T \cdot K_T)} \quad (11)$$

$$X_T = \frac{S_T \cdot K_T \cdot 100}{(S_M \cdot K_M) + (S_D \cdot K_D) + (S_T \cdot K_T)} \quad (12)$$

w których:

S_M — skorygowana powierzchnia pików glikolu monoetylenowego, mm²,

S_D — skorygowana powierzchnia pików glikolu dwuetylenowego, mm²,

S_T — skorygowana powierzchnia pików glikolu trójetylenowego, mm²,

$K_M; K_D; K_T$ — współczynniki korekcyjne wyznaczone dla poszczególnych glikoli etylenowych eksperymentalnie w warunkach ustalonych dla danego chromatografu.

W celu wyznaczenia współczynników korekcyjnych należy wykonać analizę chromatograficzną mieszaniny kalibracyjnej, o składzie zbliżonym do mieszaniny analizowanej, w sposób wyżej opisany.

Po zmierzeniu powierzchni pików poszczególnych glikoli etylenowych, wyliczyć współczynniki korekcyjne wg wzorów

$$K_M = \frac{C_M}{S'_M} \quad (13)$$

$$K_D = \frac{C_D}{S'_D} \quad (14)$$

$$K_T = \frac{C_T}{S'_T} \quad (15)$$

w których:

C_M, C_D, C_T — stężenia procentowe poszczególnych glikoli etylenowych w mieszaninie kalibracyjnej, %,

S'_M, S'_D, S'_T — skorygowane powierzchnie pików poszczególnych glikoli etylenowych w mieszaninie kalibracyjnej, mm².

2.10.10. Wynik oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż o 5% ich średniej arytmetycznej.

2.11. Oznaczanie zawartości żelaza

2.11.1. Zasada metody polega na reakcji żelaza z kwasem tioglikolowym. Powstałe czerwone zabarwienie porównuje się wizualnie z zabarwieniem roztworu wzorcowego.

2.11.2. Odczynniki i roztwory

a) Kwas tioglikolowy cz., roztwór 10-procentowy przefiltrowany przez bibułę.

b) Woda amoniakalna, cz.d.a., roztwór 15-procentowy.

c) Wzorcowy roztwór żelaza przygotowany wg PN-68/C-06500 p. 3.2.1.56, rozcieńczony 0,001N roztworem kwasu siarkowego w stosunku 1:99. 1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego zawiera 0,01 mg Fe.

2.11.3. Wykonanie oznaczania. Do jednego cylindra Nesslera pojemności 100 cm³ odmierzyć 45 cm³ badanego produktu i 25 cm³ wody destylowanej. Do drugiego cylindra Nesslera pojemności 100 cm³ odmierzyć 1 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego żelaza i 75 cm³ wody destylowanej.

Do obu cylindrów dodać po 2,5 cm³ roztworu kwasu tioglikolowego, 5 cm³ roztworu wody amoniakalnej i uzupełnić wodą destylowaną do 100 cm³.

Zawartość dokładnie wymieszać i porównać intensywność zabarwienia obu roztworów.

Produkt odpowiada wymaganiom normy, jeżeli zabarwienie roztworu badanego jest słabsze lub równe zabarwieniu roztworu porównawczego.

2.12. Oznaczanie zawartości chlorków należy wykonać zgodnie z PN-68/C-04518 sposób A.

Do cylindra Nesslera pojemności 100 cm³ odmierzyć 90 cm³ badanego produktu, dodać 4 cm³ wody destylowanej, 5 cm³ roztworu kwasu azotowego i 1 cm³ roztworu azotanu srebrowego.

Roztwór porównawczy powinien zawierać 0,01 mg Cl⁻ dla glikolu E lub 0,02 mg Cl⁻ dla glikolu W i P, w tej samej objętości co roztwór badany.

Dopuszcza się stosowanie nefelometru Specol-Zeiss.

2.13. Oznaczanie zawartości siarczanów należy wykonać zgodnie z PN-68/C-04519 p. 2.4.3.

Do oznaczania odmierzyć 45 cm³ lub odważyć 50 g badanego produktu z dokładnością do 0,01 g.

Oznaczanie należy wykonać w cylindrach Nesslera pojemności 50 cm³.

Roztwór porównawczy powinien zawierać 0,05 mg SO₄²⁻ w tej samej objętości co roztwór badany.

Dopuszcza się stosowanie nefelometru Specol-Zeiss.

2.14. Oznaczanie zawartości metali ciężkich należy wykonać zgodnie z PN-68/C-04515 p. 2.5.1.

Do oznaczania odważyć 6,6 g badanego produktu z dokładnością do 0,01 g i dodać 30 cm³ wody destylowanej.

Do roztworu porównawczego dodać 2 cm³ rozcieńczonego roztworu wzorcowego ołowiu.

2.15. Oznaczanie zawartości szczawianów. Do próbki odmierzyć 1 cm³ badanego produktu, 5 cm³ wody destylowanej i 1 cm³ 50-procento-

wego roztworu chlorku wapniowego. Zawartość dokładnie wymieszać i oglądać na ciemnym tle, patrząc w kierunku równoległym do osi probówki.

Dopuszcza się stosowanie nefelometru Specol-Zeiss.

Produkt odpowiada wymaganiom normy, jeżeli nie powstanie zmetnienie widoczne gołym okiem.

2.16. Oznaczanie zawartości substancji redukujących

2.16.1. Zasada metody polega na wydzieleniu srebra metalicznego z azotanu srebrowego pod wpływem substancji redukujących i wizualnej ocenie barwy roztworu.

2.16.2. Odczynniki i roztwory

a) Woda amoniakalna cz.d.a., roztwór 10-procentowy.

b) Azotan srebrowy cz.d.a., roztwór 0,1N.

2.16.3. Wykonanie oznaczania. Do probówki wlać 1 cm³ badanego produktu i 1 cm³ roztworu wody amoniakalnej. Zawartość wymieszać, ogrzewać na łaźni wodnej do temperatury 60°C, a następnie dodać 0,3 cm³ roztworu azotanu srebrowego.

Produkt odpowiada wymaganiom normy, jeżeli nie ściemnieje lub po 5 min nie wytrąci się ciemny osad.

2.17. Oznaczanie wartości pH. Do czystej, suchej zlewki pojemności 100 cm³ odmierzyć 80 cm³

badanego produktu. Zawartość zlewki doprowadzić do temperatury 25 ± 2°C i zmierzyć wartość pH za pomocą pehametru o dokładności pomiaru do ± 0,1.

2.18. Oznaczanie przewodności właściwej wodnego roztworu

2.18.1. Przyrządy

a) Konduktometr o częstotliwości pomiarowej 50 Hz, dokładności odczytu ± 0,05 · 10² S/m z platynowym naczyniem pomiarowym.

b) Termostat umożliwiający utrzymywanie temperatury badanych próbek 30 ± 0,2°C.

2.18.2. Odczynniki. Woda dejonizowana o przewodności właściwej w temperaturze 30 ± 0,2°C nie większej niż 2 · 10² S/m.

2.18.3. Wykonanie oznaczania. Do zlewki pojemności 100 cm³ odmierzyć 50 cm³ badanego produktu i 50 cm³ wody dejonizowanej, dokładnie wymieszać, włożyć naczynko pomiarowe, wstawić całość do termostatu, doprowadzić temperaturę do 30°C i wykonać konduktometrem pomiar przewodności właściwej.

2.19. Sprawdzenie natężenia zapachu. Do butelki pojemności 1 dm³ ze szkła bezbarwnego wlać 250 cm³ badanego produktu i organoleptycznie sprawdzić natężenie zapachu.

Badany produkt nie powinien wykazywać ostrego zapachu.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Mazowieckie Zakłady Rafineryjne i Petrochemiczne w Płocku.

2. Normy związane

PN-66/C-04004 Przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości (masy właściwej)

PN-69/C-04512 Produkty organiczne. Oznaczanie granic temperatur wrzenia

PN-68/C-04515 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości metali ciężkich strącanych siarkowodorem

PN-68/C-04518 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości chlorków w bezbarwnych roztworach metodą turbidymetryczną

PN-68/C-04519 Analiza chemiczna. Oznaczanie małych zawartości siarczanów w bezbarwnych roztworach metodą turbidymetryczną

PN-76/C-04959 Oznaczanie zawartości wody metodą Karola Fischera w produktach organicznych i nieorganicznych

PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii

PN-61/C-84908 Wodór techniczny sprężony

PN-71/C-84912 Azot sprężony techniczny

PN-74/C-84913 Powietrze sprężone

BN-67/6020-01 Potencjometryczne oznaczanie zawartości wody w związkach organicznych odczynnikiem van der Meulena

BN-71/6020-02 Oznaczanie barwy produktów organicznych

3. Uwagi do wydania II — bez zmian.