

PALIWA GAZOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-92
	Paliwa gazowe	0541-03/04
	Oznaczanie siarki i związków siarki	Zamiast BN-75/0541-03/08
	Oznaczanie siarki siarkowodorowej metodą kolorymetryczną	Grupa katalogowa 1039

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania zawartości siarki siarkowodorowej w paliwach gazowych metodą kolorymetryczną.

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę stosuje się do oznaczania zawartości siarki siarkowodorowej w gazie w zakresie stężeń siarki $0,1 \div 20 \text{ mg/m}^3$.

1.3. Określenia

1.3.1. siarka siarkowodorowa — siarka występująca w gazie pod postacią siarkowodoru, mg/m^3 .

1.3.2. Pozostałe określenia — wg BN-72/0541-03/02.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada metody. Oznaczanie zawartości siarki siarkowodorowej polega na zaabsorbowaniu siarkowodoru z badanego gazu w zakwaszonym roztworze octanu cynkowego, reakcji między jonem siarczkowym a *p*-amino-N, N-dwumetyloaniliną w obecności chlorku żelazowego, w wyniku której powstaje błękit metylenowy, i kolorymetrycznym oznaczaniu błękitu metylenowego przy długości fali 670 nm.

2.2. Odczynniki i roztwory

a) Octan cynkowy, roztwór zawierający 2%(m/m) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ przygotowany w następujący sposób: 23,9 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cz. zważyć z dokładnością do 0,1 g, rozpuścić w wodzie, dodać $0,1 \div 0,2 \text{ cm}^3$ kwasu octowego cz.d.a. (aż roztwór stanie się przezroczysty) i rozcieńczyć wodą w kolbie pomiarowej do 1000 cm^3 .

b) Chlorek żelazowy sześciowodny cz., roztwór przygotowany w następujący sposób: 2,7 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zważyć z dokładnością do 0,1 g, rozpuścić w 50 cm^3 kwasu solnego (1,19) i rozcieńczyć wodą destylowaną w kolbie pomiarowej do 100 cm^3 .

c) *p*-amino-N, N-dwumetyloanilina cz.d.a., roztwór 0,15%(m/m) przygotowany w następujący sposób: 0,15 g *p*-amino-N, N-dwumetyloaniliny lub 0,20 g siarcznanu *p*-amino-N, N-dwumetyloaniliny zważyć z dokładnością do 0,002 g, rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm^3 w kwasie siarkowym $2 \div 1$, a następnie dopełnić tym kwasem roztwór do kreski. Kolbę zamknąć, usunawszy z niej uprzednio powietrze za pomocą argonu, azotu lub dwutlenku węgla i przechowy-

wać roztwór w chłodnym miejscu, bez dostępu światła. Roztwór nadaje się do użycia w ciągu 10 dni.

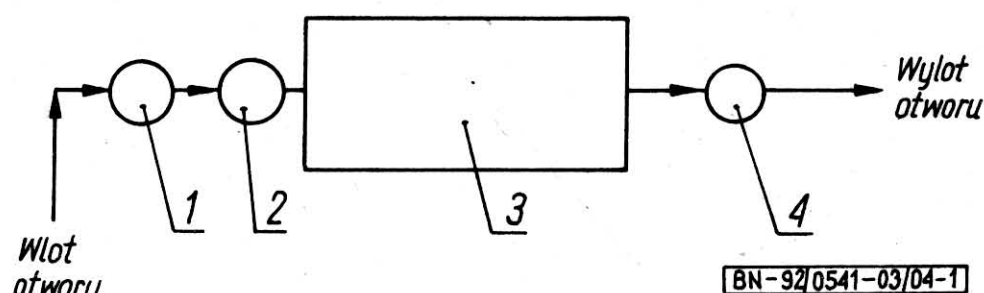
d) Kwas octowy cz.d.a.

e) Kwas siarkowy (1,84) i roztwór ($2 \div 1$).

f) Błękit metylenowy cz.d.a., roztwór wzorcowy do przygotowania krzywej kalibracyjnej, przygotowany w następujący sposób: 200 mg błękitu metylenowego zważonego z dokładnością do 0,5 mg rozpuścić w wodzie destylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 i dopełnić wodą destylowaną do kreski. 1 cm^3 tego roztworu zawiera $20 \mu\text{g}$ siarki.

2.3. Aparatura i przyrządy

a) Zestaw do absorpcji wg rys. 1.



Rys. 1. Schemat zestawu aparatury

1 — reduktor, 2 — filtr szklany ze spiekami o średnicy porów $40 \div 60 \mu\text{m}$, 3 — płuczki szklane absorpcyjne, 4 — gazomierz laboratoryjny o pojemności 2 dm^3 , wycechowany zgodnie z BN-76/0541-09

b) Kolorymetr lub spektrofotometr z możliwością pomiaru absorbancji przy długości fali $600 \div 800 \text{ nm}$ (filtr czerwony).

c) Dwie płuczki wg Poleżajewa, pojemności 40 cm^3 .

d) Biurety pojemności 25 cm^3 .

e) Pipety pojemności 1; 5; 20 i 25 cm^3 .

f) Pipety pojemności 5 cm^3 , z podziałką co $0,1 \text{ cm}^3$.

g) Kolby pomiarowe pojemności 20, 250 i 1000 cm^3 .

h) Cylindry pomiarowe pojemności 50 cm^3 .

i) Kolby stożkowe pojemności 500 cm^3 .

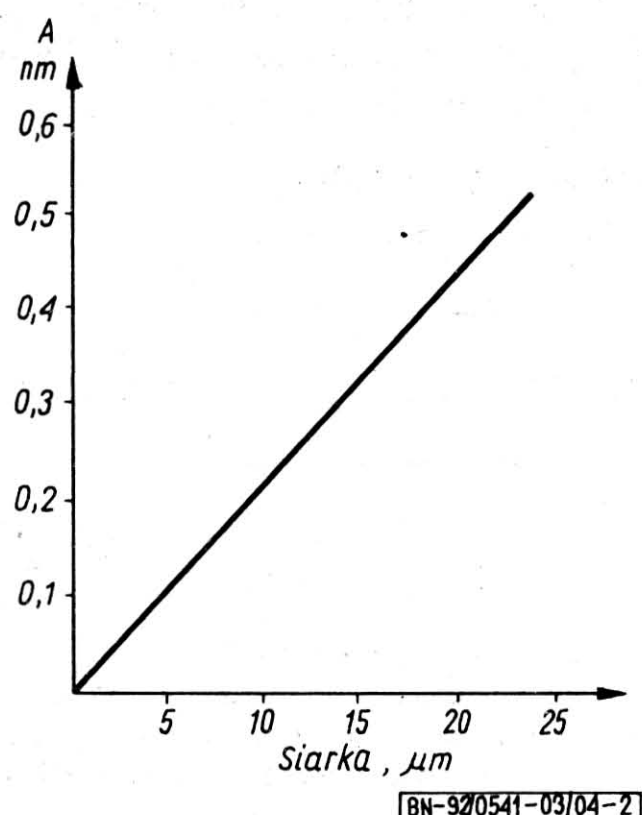
2.4. Przygotowanie do oznaczania

2.4.1. Sporządzenie krzywej wzorcowej do obliczania zawartości siarki siarkowodorowej. Z roztworu wzorcowego błękitu metylenowego przygotowanego wg 2.2f), przygotować skalę roztworów wzorcowych. W tym celu do ośmiu kolb pomiarowych pojemności 50 cm^3 odmierzyc po 30 cm^3 roztworu octanu cynkowego przygotowanego wg 2.2a). Następnie do każdej kolby dodać 5 cm^3 roztworu *p*-amino-N, N-dwumetyloaniliny wg

Zgłoszona przez Instytut Górnictwo Naftowego i Gazownictwa
Ustanowiona przez Dyrektora Przedsiębiorstwa Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo dnia 8 stycznia 1992 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1992 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 3/1992, poz. 9)

2.2c), 1 cm³ chlorku żelazowego 2.2b) i kolejno 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 7 i 10 cm³ roztworu wzorcowego, co odpowiada 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 i 80 µg siarki. Kolby dopełnić wodą destylowaną do kreski i zawartość dokładnie wymieszać. Przygotować roztwór porównawczy zawierający wszystkie odczynniki stosowane do skali wzorców, prócz roztworu wzorcowego. Roztwory zostawić bez dostępu światła na 30 min i po upływie tego czasu zmierzyć absorbancję roztworów wzorcowych wobec roztworu porównawczego, przy długości fali światła 670 nm. Sporządzić krzywą wzorcową zależności absorbancji od zawartości siarki w roztworze błękitu metylenowego w poszczególnych próbkach.

Przykład krzywej wzorcowej dla obliczania zawartości siarki siarkowodorowej — wg rys. 2.



Rys. 2. Przykład krzywej wzorcowej, spektrofotometr VSU 2P, grubość kuwety — 10 mm

2.4.2. Przygotowanie próbki do badań. Zestaw aparatury do absorpcji wg 2.3a), połączyć ze źródłem badanego gazu, zgodnie z BN-88/0541-03/01. Do dwóch płuczek wg 2.3c) włączonych szeregowo w zestaw aparatury (rys. 1) odmierzyć po 15 cm³ roztworu octanu cynkowego wg 2.2a). Przez zestaw absorpcyjny przepuszczać gaz z prędkością nie większą niż 0,5 dm³/min. Objętość próbki gazu pobrana do analizy zależy od przewidywanego stężenia siarkowodoru w analizowa-

nym gazie. Objętość próbek gazu, w zależności od stężenia siarki siarkowodorowej, podano w tabl. 1.

Tablica 1

Zawartość siarki siarkowodorowej mg/m ³	Objętość próbki dm ³
0,1 ÷ 1	50
1 ÷ 5	5 ÷ 30
5 ÷ 20	1 ÷ 5

2.4.3. Wykonanie oznaczania. Płuczki po zaabsorbowaniu siarkowodoru odłączyć od zestawu, ochłodzić do temperatury około 5°C, dodać do każdej po 2,5 cm³ roztworu *p*-amino-N, N-dwumetyloaniliny, wymieszać, dodać po 0,5 cm³ roztworu chlorku żelazowego i ponownie wymieszać. Następnie zawartość płuczki przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 50 cm³ i dopełnić wodą do kreski. Pomiar absorbancji wykonać po 30 min w tych samych warunkach, jak przy sporządzaniu krzywej wzorcowej (2.4.1).

2.4.4. Obliczanie wyników oznaczania. Zawartość siarki siarkowodorowej (*X*) obliczyć w mg/m³ wg wzoru

$$X = \frac{a}{V}$$

w którym:

a — zawartość siarki siarkowodorowej odczytana z krzywej wzorcowej, µg,

V — objętość analizowanego gazu w przeliczeniu na warunki normalne, wg BN-76/0541-09, dm³.

2.4.5. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania przyjmuje się średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń. Różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać wartości wg tabl. 2.

Tablica 2

Zawartość siarki siarkowodorowej mg/m ³	Dopuszczalna różnica między wynikami tej samej próbki w jednym laboratorium
0,1 ÷ 1	25% otrzymanego wyniku średniego
1 ÷ 5	25 ÷ 10% otrzymanego wyniku średniego
5 ÷ 20	10% otrzymanego wyniku średniego

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-75/0541-03/08. Uproszczono procedurę przygotowania krzywej wzorcowej.

3. Normy związane

BN-88/0541-03/01 Paliwa gazowe. Oznaczanie siarki i związków siarki. Postanowienia ogólne

BN-72/0541-03/02 Paliwa gazowe. Oznaczanie siarki i związków siarki. Podstawowe określenia

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

4. Autorzy projektu normy: mgr Elżbieta Pruszyńska, mgr inż. Małgorzata Czapran — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków.