

PRZEMYSŁ CHEMICZNY	NORMA BRANŻOWA	BN-78 6018-01
	Oznaczanie acetylenu w gazach oraz w tlenie ciekłym	Zamiast BN-65/6018-01
		Grupa katalogowa X 19

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest kolorymetryczna metoda oznaczania zawartości acetylenu w gazach i ciekłym tlenie.

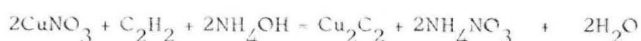
1.2. Zakres stosowania metody

a) w gazach - do oznaczania zawartości acetylenu w zakresie stężeń od 0,04 do 40 mg/m³, w warunkach normalnych; metody nie stosuje się w przypadku gdy zawartość tlenu i dwutlenku siarki w gazie przekracza 0,1% objętości; w oznaczaniu przeszkadza siarkowodor, który usuwa się przez zastosowanie dodatkowej płuczki z roztworem octanu kadmowego;

b) w ciekłym tlenie - do oznaczania zawartości acetylenu w zakresie od 0,04 do 2 cm³/dm³.

2. METODA BADANIA

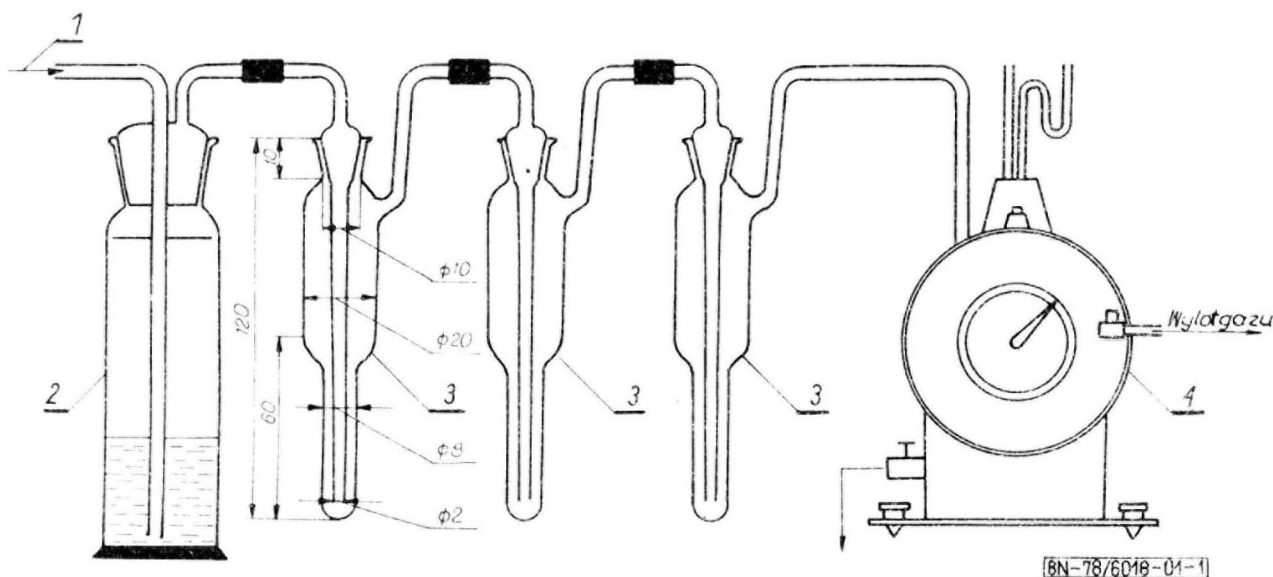
2.1. Zasada metody. Metoda polega na reakcji acetylenu z odczynnikiem Ilosvay'a wg równania:



i pomiarze kolorymetrycznym intensywności zabarwienia powstałego czerwonego roztworu acetylenu miedziawego (wobec koloidu ochronnego roztwór ma barwę czerwono-fioletową).

2.2. Aparatura i przyrządy

a) Zestaw aparatury do oznaczania zawartości acetylenu w gazach - wg rys. 1.

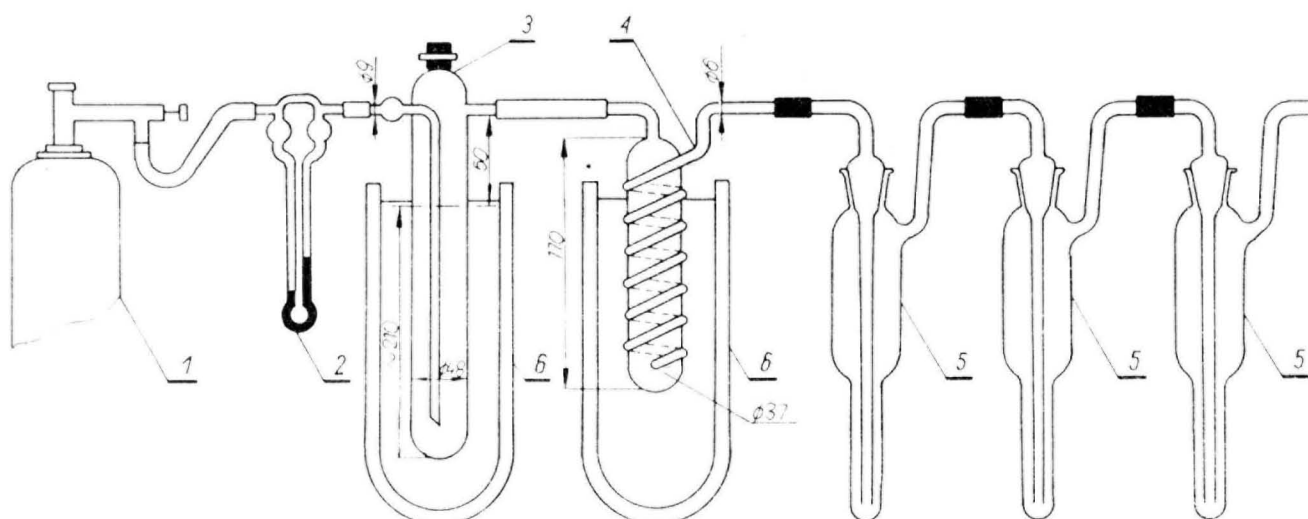


Rys. 1

1 - doprowadzenie gazu, 2 - płuczka gazowa, 3 - płuczki Poleżajewa, 4 - gazomierz.

Zgłoszona przez Zjednoczenie Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA
dnia 21 czerwca 1978 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 października 1978 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 15/1978 poz. 67)

b) Zestaw aparatury do oznaczania acetylenu w tlenie ciekłym - wg rys. 2.



BN 78/6018-01-2

Rys. 2

1 - butla ze sprężonym azotem, 2 - fleometr, 3 - wyparka, 4 - skraplacz 8-zwojowy, 5 - płuczki Poleżajewa, 6 - naczynia Dewara.

c) Fotokolorymetr.

d) Mikrobiureta pojemności 5 i 10 cm³.

2.3. Odczynniki i roztwory

a) Amoniak NH₄OH cz.d.a., roztwór wodny o gęstości $d_{4}^{15} = 0,958$, zawierający 100,2 g NH₃/dm³.

b) Alkohol etylowy cz.d.a., roztwór 96-procentowy.

c) Azotan chromowy Cr(NO₃)₃ · 9H₂O cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: 10,0 g azotanu chromowego rozpuścić w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ i dopełnić do kreski wodą destylowaną.

1 cm³ przygotowanego roztworu zawiera 0,012994 g Cr.

Zawartość chromu w przygotowanym roztworze należy sprawdzić następująco: odmierzyć 5 cm³ przygotowanego roztworu azotanu chromowego, dodać 80 cm³ wody, 0,3 g węglanu sodowego, 25 cm³ roztworu nadmanganianu potasowego i gotować w ciągu 10 min. Następnie dodać 3 cm³ alkoholu etylowego i gotować do zaniku zapachu aldehydu. Roztwór przesączyć przez sączek ilościowy średni lub twardy, sączek przemyć wodą. Do przesączu dodać 3,5 g jodku potasowego i roztworu kwasu siarkowego do odczynu kwaśnego. Następnie roztwór odstawić w ciemne miejsce na 5 min. Po tym czasie odmiareczkować wydzielony jod roztworem tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania roztworu skrobi.

Zawartość chromu w 1 cm³ roztworu azotanu chromowego (X₁), w g/cm³, obliczyć wg wzoru

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot 0,001733}{5} \quad (1)$$

w którym:

V₁ - objętość ściśle 0,1N roztworu tiosiarczanu sodowego zużyta do zmiareczkowania badanego azotanu chromowego, cm³,

0,001733 - ilość chromu odpowiadająca 1 cm³ ściśle 0,1N roztworu tiosiarczanu sodowego, cm³.

Należy wykonać dwa równoległe oznaczenia i za wynik przyjąć ich średnią arytmetyczną.

W przypadku gdy 1 cm³ przygotowanego roztworu azotanu chromowego zawiera więcej niż 0,012994 g chromu, należy go rozcieńczyć.

Objętość, do jakiej należy rozcieńczyć roztwór azotanu chromowego (X₂), w cm³, obliczyć wg wzoru

$$X_2 = \frac{V_2 \cdot X_1}{0,012994} \quad (2)$$

w którym:

V₂ - objętość azotanu chromowego odmierzona do rozcieńczania, cm³,

X₁ - zawartość chromu w 1 cm³ roztworu azotanu chromowego obliczona wg wzoru (1),

0,012994 - ilość chromu, którą powinno się otrzymać w rozcieńczonym roztworze, g/cm³.

Jeżeli przygotowany roztwór zawiera mniej niż 0,012994 g chromu w 1 cm³, należy przygotować nowy roztwór, z tym że odważkę azotanu chromowego (X₃) w gramach należy obliczyć wg wzoru

$$X_3 = \frac{10,0 \cdot 0,012994}{C} \quad (3)$$

w którym:

10,0 - odważka azotanu chromowego, g,

C - znaleziona zawartość chromu w badanym roztworze azotanu chromowego, g/cm³.

d) Azotan kobaltawy Co(NO₃)₂ · 6H₂O cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: odważyć 50 g azotanu kobaltawego, przenieść do krystalizatora, dodać około 15 cm³ wody destylowanej i podgrzać do rozpuszczenia.

Krystalizator wraz z zawartością przenieść do eksykatora zawierającego chlorek wapniowy lub pięciotlenek fosforu.

Po wykrystalizowaniu odsączyć na lejku sitowym i suszyć w eksykatorze próżniowym do stałej masy.

20 g azotanu kobaltowego świeżo przekrystalizowanego rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm³ i dopełnić wodą do kreski.

e) Azotan miedziowy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: odważyć 2,5 g azotanu miedziowego, rozpuścić w 200 cm³ wody destylowanej, dodać 53 cm³ roztworu amoniaku i 320 cm³ alkoholu etylowego, całość dokładnie wymieszać.

Przygotowany roztwór przechowywać w butelce ze szkła oranżowego, zaopatrzonej w doszlifowany korek.

f) Chlorkowoderek hydroksyloaminy ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: odważyć 23 g chlorkowodoru hydroksyloaminy, rozpuścić w 380 cm³ wody destylowanej i dokładnie wymieszać.

Przygotowany roztwór przechowywać w butelce ze szkła oranżowego nie dłużej niż przez dwa tygodnie.

m) Skrobia cz., roztwór 1-procentowy.

n) Tiosiarczan sodowy ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) cz.d.a., roztwór 0,1N.

o) Węglan sodowy ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) cz.d.a.

p) Żelatyna cz., roztwór 2-procentowy.

2.4. Pobieranie próbek

a) próbki gazów należy pobierać wg PN-70/C-84901 p. 2.2;

b) próbki tlenu ciekłego należy pobierać wg PN-73/C-84911 p. 5.3.

2.5. Przygotowanie skali wzorców i sporządzanie krzywej wzorcowej. Do 10 probówek pojemności 15 cm³ odmierzyć z mikrobiurety roztwór azotanu kobaltowego i azotanu chromowego w ilości wg tablicy.

Nr probówki	Objętość roztworu azotanu kobaltowego cm ³	Objętość roztworu azotanu chromowego cm ³	Zawartość acetyleny w 15 cm ³ roztworu cm ³	Zawartość acetyleny w 15 cm ³ roztworu mg
1	0,40	0,25	0,010	0,0117
2	0,98	0,47	0,020	0,0234
3	1,55	0,68	0,030	0,0351
4	1,85	0,78	0,035	0,0409
5	2,15	0,88	0,040	0,0468
6	2,45	0,97	0,045	0,0526
7	2,80	1,06	0,050	0,0585
8	4,20	1,40	0,070	0,0820
9	5,70	1,70	0,090	0,1063
10	7,95	2,05	0,120	0,1405

g) Jodek potasowy cz.d.a.

h) Kwas octowy techniczny wg PN-76/C-83048 gatunek I lub II, roztwór 80-procentowy.

i) Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 1+3.

j) Nadmanganian potasowy cz.d.a., roztwór 2-procentowy.

k) Odczynnik Hoesvaya przygotowany bezpośrednio przed oznaczaniem przez zmieszanie roztworu chlorkowodoru hydroksyloaminy wg 2.3f), roztworu azotanu miedziowego wg 2.3e) i roztworu żelatyny wg 2.3p) w stosunku 1 : 1, 44 : 0,1.

Po kilku minutach od chwili zmieszania roztwór powinien być bezbarwny.

l) Octan kadmowy (CH_3COO)₂Cd · 2H₂O, cz.d.a., roztwór przygotowany w następujący sposób: 40 g octanu kadmowego rozpuścić w 900 cm³ wody, dodać 100 cm³ roztworu kwasu octowego i całość wymieszać.

Roztwory uzupełnić wodą destylowaną do objętości 15 cm³ i zmierzyć absorbancję przy długości fali 650 + 660 nm, stosując kuwety o grubości warstwy 10 mm. Jako roztwór odniesienia stosować wodę destylowaną.

Na podstawie zmierzonych absorbancji i zawartości acetyleny wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi rzędnych wartości absorbancji poszczególnych wzorców, a na osi odciętych zawartość acetyleny w mg - w przypadku oznaczania w gazach lub w cm³ - w przypadku oznaczania w tlenie ciekłym.

2.6. Wykonanie oznaczania

2.6.1. Oznaczanie w gazach. Należy przygotować zestaw aparatury wg rys. 1. W przypadku gdy badany gaz zawiera siarkowodor, płuczkę gazową (2) napęlić roztworem octanu kadmowego wg 2.3l) do ¼ wysokości.

Ponadto do każdej płuczki Poleżajewa (3) odmierzyć po 15 cm^3 odczynnika Ilosvaya wg 2.3k) i podłączyć do zestawu aparatury.

Następnie do zestawu podłączyć odprowadzenie badanego gazu (1) i przepuścić $15 \pm 100 \text{ dm}^3$ z szybkością $5 \pm 10 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Jeżeli roztwór Ilosvaya nie zabarwi się w żadnej płuczce, badany gaz nie zawiera acetyleny.

W ostatniej płuczce Poleżajewa licząc od źródła przepływu próbki badanego gazu, roztwór Ilosvaya powinien być bezbarwny, w przeciwnym razie oznaczanie należy powtórzyć, podłączając uprzednio do zestawu czwartą płuczkę Poleżajewa z roztworem Ilosvaya.

Następnie roztwór z każdej płuczki oddzielnie przelać do kuwet i zmierzyć absorbancję w tych samych warunkach co przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg 2.5.

Zawartość acetyleny w mg , w poszczególnych płuczках, odczytać z krzywej wzorcowej. W przypadku zbyt intensywnego zabarwienia roztworu w każdej z płuczek, należy go odpowiednio rozcieńczyć odczynnikiem Ilosvaya, z tym że krotność rozcieńczenia uwzględnić przy obliczaniu wyniku końcowego.

Zawartość acetyleny w warunkach normalnych (X_4) w mg/m^3 gazu obliczyć wg wzoru

$$X_4 = \frac{(a + b + \dots) \cdot 1000}{V_3 \cdot F} \quad (4)$$

w którym:

- a - zawartość acetyleny w pierwszej płuczce, mg ,
- b - zawartość acetyleny w drugiej płuczce, mg ,
- V_3 - ilość przepuszczonego gazu badanego, dm^3 ,
- F - współczynnik przeliczeniowy objętości gazu badanego na objętość gazu suchego w warunkach normalnych, obliczony wg wzoru

$$F = \frac{T_0 \cdot (p - p_{\text{wt}})}{p_0 \cdot T} \quad (5)$$

w którym:

- T_0 - 273 K,
- T - temperatura, K,
- p - ciśnienie w chwili oznaczania, MPa (mm Hg),
- p_0 - $1,0125 \cdot 10^{-1}$ MPa (760 mm Hg),
- p_{wt} - prężność pary wodnej nasyczonej w danej temperaturze T , MPa, mm Hg.

2.6.2. Oznaczanie w tlenie ciekłym. Należy przygotować zestaw aparatury wg rys. 2. Wyparkę (3) i skrap-

lacz (4) zanurzyć w naczyniach Dewara (6) zawierających tlen ciekły. Po 10 min wlać do wyparki (3) 250 cm^3 badanego tlenu ciekłego pobranego wg 2.4.2, zamknąć szczelną korkiem gumowym i połączyć ze skraplaczem (4) za pomocą węża gumowego.

Próbkę badanego tlenu ciekłego należy pobrać do naczynia żelaznego z wylewem tuż przed wykonaniem oznaczania. Przez obniżanie naczynia Dewara prowadzić odparowanie tlenu. Tlen ciekły nie może się dostawać do skraplacza (4).

Po odparowaniu tlenu co trwa około $1,5 \pm 2 \text{ h}$ przepłukać wyparkę (3) i skraplacz (4) azotem z butli, przepuszczając go w ciągu 5 min z szybkością $20 \text{ dm}^3/\text{h}$, kontrolując na fleometrze napelnionym wodą. Następnie podłączyć płuczki Poleżajewa (5) zawierające po 15 cm^3 odczynnika Ilosvaya, powoli usunąć naczynie Dewara, a po rozprężeniu zestalonego gazu, aparaturę przepłukać azotem w ciągu 10 min z szybkością $20 \text{ dm}^3/\text{h}$.

Jeżeli roztwór Ilosvaya nie zabarwi się w żadnej płuczce, badana próbka tlenu nie zawiera acetyleny.

W ostatniej płuczce (5), licząc od źródła przepływu próbki badanego tlenu, roztwór Ilosvaya powinien być bezbarwny. W przeciwnym przypadku oznaczanie należy powtórzyć, podłączając uprzednio do zestawu czwartą płuczkę z roztworem Ilosvaya. Następnie roztwór z każdej płuczki oddzielnie przelać do kuwet i zmierzyć absorbancję w tych samych warunkach co przy sporządzaniu krzywej wzorcowej wg 2.5; dalej postępować jak w 2.6.1.

Zawartość acetyleny (X_5) w cm^3/dm^3 tlenu ciekłego obliczyć wg wzoru

$$X_5 = (a + b + \dots) \cdot 4 \quad (6)$$

w którym:

- a - zawartość acetyleny w pierwszej płuczce, cm^3 ,
- b - zawartość acetyleny w drugiej płuczce, cm^3 .

2.7. Wynik końcowy. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń równoległych.

2.8. Protokół badania. W protokole badania należy podać co najmniej:

- a) nazwę badanego gazu,
- b) wynik oznaczania,
- c) nazwisko i podpis wykonującego oznaczanie,
- d) datę wykonania oznaczania.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Zakłady Chemiczne Oświęcim.

b) zmieniono metodę oznaczania zawartości acetyleny - wprowadzono metodę fotokolorymetryczną.

3. Normy związane

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-65/6018-01

a) zakres normy rozszerzono o gazy zawierające acetylen, lecz nie zawierające tlenu,

PN-76/C-83048 Kwas octowy techniczny

PN-70/C-84901 Pobieranie próbek produktów gazowych

PN-73/C-84911 Tlen ciekły