

KOKSOW- NICTWO	NORMA BRANŻOWA	BN-87
	Koksownictwo	0511-38
	Oznaczanie podstawowych zanieczyszczeń chemicznych w wodach amoniakalnych metodą potencjometryczną	Grupa katalogowa 1039

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania amoniaku lotnego, siarczków, cyjanków ogólnych i chlorków w koksowniczych wodach amoniakalnych w zakresie stężeń powyżej 0,01 g/l.

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę należy stosować do badania następujących wód amoniakalnych:

- kondensatu wodnego z chłodnic wstępnych,
- wody pogazowej surowej,
- wody pogazowej odpędzonej,
- wody odbieralnikowej,
- wody płuczkowej nasyconej,
- wody płuczkowej odfenolowanej,
- wody amoniakalnej odfenolowanej.

2. METODA BADANIA

2.1. Zasada metody polega na pomiarze zmian potencjału ogniwa zachodzących przy miareczkowaniu roztworu próbki wobec:

- elektrody szklanej /pełniacej rolę elektrody porównawczej/ oraz elektrody siarczkowo-srebrowej typu $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ /elektroda wskaźnikowa/ przy oznaczaniu jonów S^{2-} , CN^- , Cl^- ,
- elektrody szklanej /wskaźnikowej/ oraz elektrody chloro-srebrowej /porównawczej/ przy oznaczaniu NH_3 lotnego.

Zgłoszona przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu
Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza
Zarządzeniem nr 16/87, z dnia 1987.12.22, jako norma obowiązująca od dnia 1988.07.01.

/Dz.Norm.i Miar nr....., poz...../

W czasie miareczkowania po dodaniu każdej porcji titranta odczytuje się SEM utworzonego ogniwa. Największy skok potencjału odpowiada zmiareczkowaniu badanego składnika wody.

2.2. Odczynniki i roztwory

Do przygotowania roztworów, jeżeli nie zaznaczono inaczej, należy stosować wyłącznie odczynniki cz.d.a. oraz wodę zdemineralizowaną.

a/ Izopropanol,

b/ Kwas azotowy, roztwór o $c/\text{HNO}_3/ = 0,1 \text{ mol/l}$.

c/ Kwas azotowy, roztwór /1+4/.

d/ Azotan dwuaminosrebrowy, roztwór etanolowy mianowany o $c/\text{Ag}/\text{NH}_3/2\text{NO}_3/ = 0,1 \text{ mol/l}$. Odważyć 17,1 g azotanu srebra, po czym ostrożnie wprowadzić do kolby pomiarowej pojemności 1 l, zawierającej 250 ml stężonej wody amoniakalnej oraz 250 ml alkoholu etylowego 96% /V/V/. Część mieszaniny wody amoniakalnej oraz alkoholu etylowego odlać z kolby przed wprowadzeniem azotanu srebra, celem przepłukania naczynka wagowego, w którym odważono azotan srebra. Zawartość kolby mieszać aż do całkowitego rozpuszczenia się kryształów azotanu srebra, a następnie uzupełnić do kreski alkoholem etylowym. Po ponownym wymieszaniu roztwór przelać do butelki z ciemnego szkła i przechowywać w miejscu zaciemnionym.

Tak przygotowany roztwór ma stężenie $0,1 \text{ mol/l}$.

Miano roztworu o $c/\text{Ag}/\text{NH}_3/2\text{NO}_3/ = 0,1 \text{ mol/l}$ określić metodą potencjometryczną poprzez miareczkowanie nim 100 ml roztworu zawierającego 5 ml roztworu NaCl o $c/\text{NaCl}/ = 0,1 \text{ mol/l}$ oraz 95 ml izopropanolu. Miareczkowanie prowadzić w obecności ogniwa pomiarowego, złożonego z elektrody siarczkowo-srebrowej oraz elektrody szklanej do chwili osiągnięcia największego przyrostu potencjału elektrody wskaźnikowej przypadającego na jednostkę objętości roztworu miareczkującego, ml.

Miano T_1 roztworu etanolowego o stężeniu $c/\text{Ag}/\text{NH}_3/2\text{NO}_3/ = 0,1 \text{ mol/l}$ obliczyć wg wzoru

$$T_1 = \frac{V_1}{V_2} \cdot 0,1 \quad /1/$$

w którym:

V_1 - objętość użytego roztworu NaCl, ml,

V_2 - objętość roztworu $\text{Ag}/\text{NH}_3/2\text{NO}_3$ zużyta do chwili osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania, ml.

e/ Azotan dwuaminosrebrowy, roztwór etanolowy mianowany o $c/\text{Ag}/\text{NH}_3/2\text{NO}_3/ = 0,01 \text{ mol/l}$. Roztwór przygotować poprzez dziesięciokrotne rozcieńczenie alkoholem etylowym roztworu o stężeniu $0,1 \text{ mol/l}$ /2.2d/.

Miano T_2 roztworu etanolowego o stężeniu $c/\text{Ag}/\text{NH}_3/2\text{NO}_3/ = 0,01 \text{ mol/l}$ obliczyć wg wzoru

$$T_2 = \frac{V_1}{V_2} \cdot 0,01 \quad /2/$$

w którym:

V_1, V_2 - jak we wzorze /1/.

f/ Azotan srebra, roztwór mianowany o $c/\text{AgNO}_3/ = 0,1 \text{ mol/l}$. Odważyć 17,1 g azotanu srebra, rozpuścić w wodzie destylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 1 l i uzupełnić wodą do kreski. Miano wyznaczyć jak w poz.d/.

g/ Chlorek sodowy, roztwór o $c/\text{NaCl}/ = 0,1 \text{ mol/l}$. Odważyć 5,8454 g chlorku sodowego, wysuszonego w temperaturze $400 + 500^\circ\text{C}$, po czym ostrożnie wprowadzić do kolby pomiarowej pojemności 1 l, a następnie uzupełnić do kreski wodą zdemineralizowaną.

h/ Chlorek sodowy, roztwór o $c/\text{NaCl}/ = 0,01 \text{ mol/l}$. Roztwór sporządzić poprzez dziesięciokrotne rozcieńczenie roztworu o stężeniu $c/\text{NaCl}/ = 0,1 \text{ mol/l}$.

i/ Wodorotlenek sodowy, roztwór o $c/\text{NaOH}/ = 0,25 \text{ mol/l}$. Odważyć 10,5 g wodorotlenku sodowego, rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej pojemności 1 l i uzupełnić wodą do kreski.

2.3. Aparatura i przyrządy

a/ Pehametr laboratoryjny, wychyłowy lub cyfrowy.

b/ Elektroda szklana, typ SP-204.

c/ Elektroda siarczkowo-srebrowa, typ $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$.

d/ Elektroda chloro-srebrowa z kluczem elektrolitycznym zawierającym roztwór azotanu amonowego o stężeniu $c/\text{NH}_4\text{NO}_3/ = 5 \text{ mol/l}$.

e/ Mieszadło, np. magnetyczne, typ MM-4.

f/ Mikrobiurety pojemności 1 ml lub 2 ml.

g/ Pipety pojemności 1, 5 i 10 ml.

2.4. Przygotowanie próbki do badań

2.4.1. Pobieranie próbek. Próbkę wody należy pobrać wg odpowiedniego arkusza wymienionego w PN-74/C-04620/00.

2.4.2. Przygotowanie próbki do oznaczania siarczków i cyjanków. Dla wody o niskim stężeniu siarczków i cyjanków /poniżej 0,2 g/l/ należy przygotować 100 ml próbki o składzie: 10 + 20 ml nierozcieńczonej próbki badanej wody, 25 ml roztworu wodorotlenku sodowego /2.2i/ i 55 + 65 ml izopropanolu /2.2a/.

Dla wody o średnim stężeniu siarczków i cyjanków /0,2 + 2 g/l/ należy przygotować 100 ml próbki o składzie: 10 + 20 ml próbki badanej wody dziesięciokrotnie rozcieńczonej, 25 ml roztworu wodorotlenku sodowego /2.2i/ i 65 + 55 ml wody zdemineralizowanej.

Dla wody o wysokim stężeniu /powyżej 2 g/l / siarczków i cyjanków /np. woda płuczkowa, woda z chłodnic wstępnych/ należy przygotować 100 ml próbki o składzie: 5 ml próbki badanej wody dziesięciokrotnie rozcieńczonej, 25 ml roztworu wodorotlenku sodowego /2.2i/ i 70 ml wody zdemineralizowanej.

2.4.3. Przygotowanie próbki do oznaczania amoniaku lotnego. Próbkę pobraną /2.4.1/ rozcieńczyć dziesięciokrotnie wodą destylowaną. W zależności od stężenia amoniaku z badanej próbki należy pobrać:

- dla niskich stężeń amoniaku / $< 0,5 \text{ g/dm}^3$ / - 10 + 50 ml,
 - dla średnich stężeń amoniaku / $0,5 + 10 \text{ g/dm}^3$ / - 5 + 10 ml,
 - dla wysokich stężeń amoniaku / $10 + 25 \text{ g/dm}^3$ / - 2 + 5 ml
- i uzupełnić izopropanolem /2.2a/ do objętości 100 ml.

W przypadku przygotowania próbki wody o wysokim stężeniu amoniaku można izopropanol zastąpić w całości lub częściowo wodą destylowaną.

2.4.4. Przygotowanie próbki do oznaczania chlorków. Z próbki /2.4.1/ usunąć siarkowodór i cyjanowodór. W tym celu 50 ml odpowiedniej wody amoniakalnej ogrzać do wrzenia i utrzymywać w tym

stanie do całkowitego usunięcia siarkowodoru. Po ostudzeniu ubytek wody powstały podczas ogrzewania należy uzupełnić wodą destylowaną.

Usuwanie siarkowodoru nie jest konieczne dla wód o nieznacznych zawartościach siarkowodoru i cyjanowodoru, tj. wody odbieralnikowej i wody pogazowej odpędzonej.

W zależności od przewidywanej zawartości chlorków należy przygotować próbkę o następującym składzie:

- dla stężenia chlorków do około 1,5 g/l - 5 ml nierozcieńczonej wody amoniakalnej /woda amoniakalna z chłodnic wstępnych, woda płuczkowa/ oraz 95 ml izopropanolu,

dla stężenia chlorków powyżej 1,5 g/l - 5+10 ml wody amoniakalnej dziesięciokrotnie rozcieńczonej /woda amoniakalna odbieralnikowa, woda pogazowa surowa, woda pogazowa odpędzona / oraz 90+95 ml izopropanolu.

Następnie przygotowane próbki zakwasić kwasem azotowym /2.2c/ do wartości $\text{pH}=1\pm 2$.

2.5. Wykonanie oznaczania

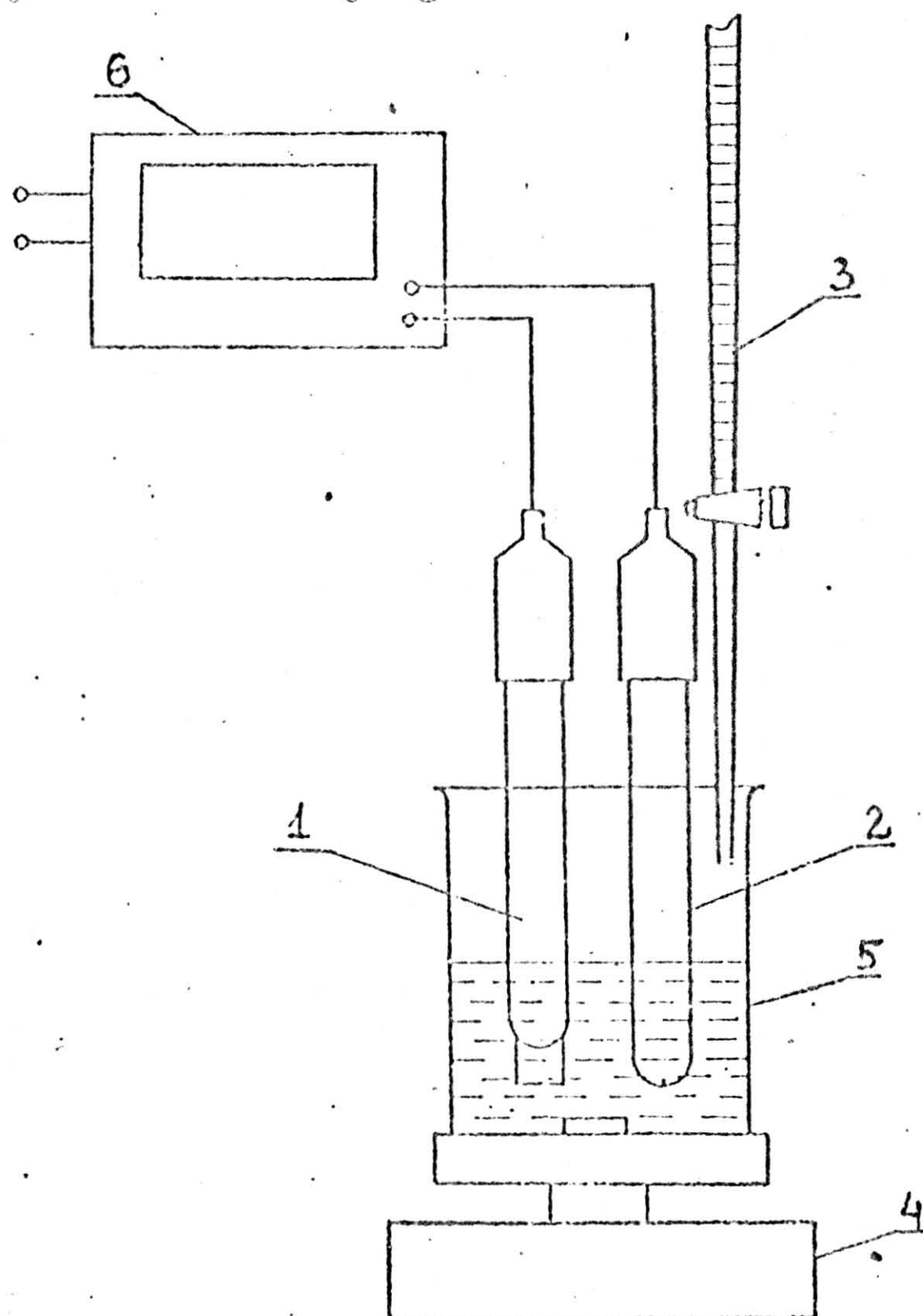
2.5.1. Wytyczne ogólne. Aparaturę do oznaczania zestawień wg schematu przedstawionego na rysunku.

Elektrodę siarczkowo-srebrową /2.3c/ /przy oznaczaniu S^{2-} , CN^- , Cl^- / lub elektrodę chloro-srebrową /2.3d/ /przy oznaczaniu NH_3 lotnego/ należy podłączyć do gniazdka elektrody odniesienia pehametru /2.3a/, a elektrodę szklaną /2.3b/ do gniazdka elektrody wskaźnikowej.

Nowa elektroda szklana przed użyciem do pomiaru powinna być zanurzona przez 24 h w wodzie destylowanej.

Do zlewki pojemności 250 ml wprowadzić 100 ml próbki analizowanej wody wg 2.4. Po zestawieniu aparatury ustawić zlewkę na mieszadle /2.3e/, uruchomić go i rozpocząć niezbyt intensywne mieszanie. Następnie zanurzyć elektrody w badanej próbce oraz ustawić pokrętło pehametru na zakres mV /+ mV dla oznaczeń S^{2-} , Cl^- , -mV dla oznaczeń NH_3 , CN^- /. Po ustaleniu się początkowego potencjału rozpocząć miareczkowanie za pomocą mikrobiurety z odpowiednim titrantem. Jeżeli zmiany SEM są nieznaczne, dodawane porcje titranta mogą być większe /0,1+0,2 ml/. W momencie zauwa-

żenia wzrostu zmian SEM należy zmniejszyć dodawaną ilość titranta /do 0,05 ml/. Po każdorazowym wprowadzeniu porcji odczynnika należy odczekać do chwili ustalenia się SEM ogniwa, a następnie odczytać wartość SEM w mV dla danej próbki. Największa zmiana SEM ogniwa odpowiada końcowemu punktowi miareczkowania. W tym punkcie należy odczytać ilość zużytego roztworu do miareczkowania.



Zestaw aparatury do miareczkowania
potencjometrycznego

- 1 - elektroda wskaźnikowa; 2 - elektroda porównawcza;
- 3 - mikrobiureta pojemności 1 ml z zapasowym zbiornikiem; 4 - mieszadło magnetyczne typu MM-4;
- 5 - zlewka pojemności 250 ml; 6 - pehametr laboratoryjny wychyłowy lub cyfrowy.

2.5.2. Oznaczanie siarczków i cyjanków. Do wysokiej zlewki pojemności 250 ml wprowadzić 100 ml próbki przygotowanej zgodnie z 2.4.2 i rozpocząć mieszanie. Następnie w zlewce zanurzyć elektrody /siarczkowo-srebrową /2.3c/ oraz szklaną /2.3b// i nastawić pokrętko pehametru na zakres +mV. Po ustaleniu się początkowego potencjału rozpocząć dodawanie porcjami roztworu azotanu dwuaminosrebrowego o $c / \text{Ag} / \text{NH}_3 / 2 \text{NO}_3 / = 0,1 \text{ mol/l} / 2.2d /$. Największa, pierwsza zmiana SEM ogniwa na zakresie + mV odpowiada zmiareczkowaniu jonów siarczkowych.

Następnie w dalszym ciągu porcjami dodawać azotan dwuaminosrebrowy celem zmiareczkowania jonów cyjankowych. W momencie spadku potencjału do wartości 0,0 mV przełączyć zakres pracy na -mV. Największa zmiana SEM ogniwa na zakresie -mV odpowiada zmiareczkowaniu jonów cyjankowych. Odnotować ilość roztworu azotanu dwuaminosrebrowego do wystąpienia pierwszego, a następnie drugiego skoku potencjału.

W przypadku badania wody o niskim stężeniu siarczków i cyjanków stosować roztwór azotanu dwuaminosrebrowego o $c / \text{Ag} / \text{NH}_3 / 2 \text{NO}_3 / = 0,01 \text{ mol/l} / 2.2e /$.

2.5.3. Oznaczanie amoniaku lotnego. Do zlewki pojemności 250 ml wprowadzić 100 ml próbki wody badanej, przygotowanej zgodnie z 2.4.3 i rozpocząć mieszanie. Następnie w zlewce zanurzyć elektrody /chloro-srebrową /2.3d/ oraz szklaną /2.3b/, włączyć pehametr i miareczkować roztworem kwasu azotowego o $c / \text{HNO}_3 / = 0,1 \text{ mol/l} / 2.2b /$. Potencjał początkowy występuje przy ujemnych wartościach SEM ogniwa, skok potencjału odpowiadający odmiareczkowaniu amoniaku lotnego występuje przy dodatnich wartościach SEM. Największa zmiana SEM ogniwa odpowiada końcowemu punktowi miareczkowania. W tym punkcie należy odczytać ilość zużytego roztworu do miareczkowania.

2.5.4. Oznaczanie chlorków. Do zlewki pojemności 250 ml wprowadzić 100 ml próbki wody badanej, przygotowanej zgodnie z 2.4.4 i rozpocząć mieszanie. Następnie w zlewce zanurzyć elektrody /siarczkowo-srebrową /2.3c/ i szklaną /2.3b/ i włączyć pehametr na zakres +mV. Po ustaleniu się początkowego potencjału rozpocząć miareczkowanie roztworem azotanu srebra o $c/\text{AgNO}_3/ = 0,1 \text{ mol/l}$ /2.2f/. Początkowe porcje roztworu mogą być większe /0,1÷0,2 ml/, natomiast po stwierdzeniu, że różnice potencjału powiększają się, należy porcje zmniejszyć do 0,05 ml.

Największa zmiana SEM ogniwa odpowiada końcowemu punktowi miareczkowania. W tym punkcie należy odczytać ilość zużytego roztworu do miareczkowania.

W przypadku zastosowania wody destylowanej zamiast izopropanolu punkt końcowy miareczkowania jest znacznie mniej wyraźny.

2.6. Obliczanie wyniku oznaczania

Zawartość siarczków $/X_1/$ obliczyć w gramach na litr wg wzoru

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot T}{V_p} \cdot 16,032 \quad /3/$$

w którym:

V_1 - objętość roztworu azotanu dwuaminosrebowego zużyta na zmiareczkowanie siarczków w badanej próbce, ml,

V_p - objętość badanej próbki nierozcieńczonej pobranej do analizy, ml,

T - miano roztworu $\text{Ag}/\text{NH}_3/2\text{NO}_3$ obliczone wg wzoru /1/ lub /2/,

16,032 - liczba gramów S^{2-} odpowiadająca 1 gramorównoważnikowi $\text{Ag}/\text{NH}_3/2\text{NO}_3$.

Zawartość cyjanków $/X_2/$ obliczyć w gramach na litr wg wzoru

$$X_2 = \frac{V_2 - V_1}{V_p} \cdot T \cdot 26,018 \cdot 2 \quad /4/$$

w którym:

V_2 - objętość roztworu azotanu dwuaminosrebowego zużyta na łączne zmiareczkowanie siarczków i cyjanków w badanej próbce, ml,

V_1 - jak we wzorze /3/,

V_p - jak we wzorze /3/,

T - jak we wzorze /3/,

2.26,018 - liczba gramów CN^- odpowiadająca 1 gramorównoważnikowi $Ag/NH_3/2NO_3$.

Zawartość amoniaku lotnego $/X_3/$ obliczyć w gramach na liter wg wzoru

$$X_3 = \frac{V_3 \cdot T}{V_p} \cdot 17,031 \quad /5/$$

w którym:

V_3 - objętość roztworu kwasu azotowego zużyta na zmiareczkowanie amoniaku lotnego, ml,

V_p - jak we wzorze /3/,

T - miano roztworu HNO_3 ,

17,031 - liczba gramów NH_3 odpowiadająca 1 gramorównoważnikowi HNO_3 .

Zawartość chlorków $/X_4/$ obliczyć w gramach na liter wg wzoru

$$X_4 = \frac{V_4 \cdot T}{V_p} \cdot 35,453 \quad /6/$$

w którym:

V_4 - objętość roztworu azotanu srebra zużyta na zmiareczkowanie chlorków, ml,

V_p - jak we wzorze /3/,

T - miano roztworu $AgNO_3$,

35,453 - liczba gramów Cl^- odpowiadająca 1 gramorównoważnikowi $AgNO_3$.

2.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych wykonanych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż o 10% wyniku mniejszego.

Dla potrzeb analiz ruchowych dopuszcza się wykonanie jednego oznaczania.

K O N I E C

Informacje dodatkowe

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze.

2. Normy związane
PN-74/C-04620/00 Woda i ścieki. Pobieranie próbek. Postanowienia ogólne i zakres normy

3. Przykładowy schemat zapisu danych pomiarowych - wg tablicy.

Rodzaj próbki: woda płuczkowa Oznaczanie: S^{2-} , CN^{-}			Data	Uwagi
V_1 /ml/	$V_2 - V_1$ /ml/	E /mV/	E /mV/	
0	0	+387	-	
0,2	0,2	+382	5	
0,4	0,2	+379	3	
0,6	0,2	+375	4	
0,8	0,2	+371	4	
1,0	0,2	+365	6	
1,1	0,1	+360	5	
1,15	0,05	+357	3	
1,20	0,05	+353	4	
1,25	0,05	+347	6	
1,30	0,05	+335	12	
1,35	0,05	+115	220	
1,40	0,05	+ 64	51	*/
1,45	0,05	+ 3	61	
1,50	0,05	-109	112	
1,55	0,05	-349	240	
1,60	0,05	-418	69	**/
1,65	0,05	-455	37	
1,70	0,05	-477	22	
1,75	0,05	-490	13	
1,80	0,05	-497	7	
*/ punkt końcowy miareczkowania jonów S^{2-}				
**/ punkt końcowy miareczkowania jonów CN^{-}				

4. Autorzy projektu normy - doc. dr inż. Halina Gwiner,
mgr Monika Kosewska - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze.