Группа Б19

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГАЗЫ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ СЖИЖЕННЫЕ

Метод определения сероводорода и меркаптановой серы

ГОСТ 22985—90

Liquefied hydrocarbon gases. Method for determination of hydrogen sulphide and mercaptan

МКС 75.160.30
ОКСТУ 0209

Дата введения 01.01.91

Настоящий стандарт распространяется на сжиженные углеводородные газы, а также широкую фракцию легких углеводородов и устанавливает метод определения сероводорода и меркаптановой серы при массовой доле их от 0,0002 до 1 %.

Сущность метода заключается в поглощении сероводорода и меркаптанов растворов гидроокиси натрия (калия) или растворами углекислого натрия и гидроокиси натрия и последующем потенциометрическом титровании образующихся сульфида и меркаптидов щелочного металла азотнокислым аммиакатом серебра.

1. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Пробоотборник по ГОСТ 14921.

Склянка СВТ по ГОСТ 25336.

Склянки СН-1—100, СН-1—200 по ГОСТ 25336, абсорберы по ТУ 92-865.002.

Счетчик газовый барабанный (с жидкостным затвором) типа ГСБ-400.

Реометр типа РДС по ГОСТ 9932.

Потенциометр pH-340 или pH-121, иономер универсальный ЭВ-74 с ценой деления шкалы не более 5 мВ.

Блок автоматического титрования типа БАТ-15 ЛМ или установка титрометрическая лабораторная Т-108 (Т-106).

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104:

с максимальным пределом взвешивания 200 г, не ниже 2-го класса точности;

с максимальным пределом взвешивания 500 и 2000 (5000) г.

Термометры жидкостные стеклянные типа А или Б по ГОСТ 28498 с пределом измерения 0 °С—100 °С и ценой деления 1 °С.

Секундомер.

Баня водяная.

Груша резиновая.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770:

колбы 2—100—2; 2—1000—2;

цилиндры 1—25 или 3—25; 1—50 или 3—50; 1—100 или 3—100; 1—250 или 3—250; 4—100 или 4—250.

Приборы мерные лабораторные стеклянные по НТД:

бюретки 1—2—10—0,05; 1—2—25—0,1 или 2—2—10—0,05; 2—2—25—0,1; 6—2—2 или 6—2—5 или 6—2—1 или 7—2—3; 7—2—10;

пипетки 4—2—1; 4—2—2 или 5—2—1; 5—2—2; 6—2—5; 6—2—10; 6—2—25 или 7—2—10; 7—2—25; 2—2—20; 2—2—25; 2—2—50 или 3—2—10; 3—2—20; 3—2—25; 3—2—50.

Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336:

стаканы Н-1—50, В-1—100, В-1—150, Н-1—250 ТС;

стаканчики для взвешивания типа СН и СВ;

воронки стеклянные типа В любого диаметра и высоты;

воронки ВПр-1;

колба 1—1000—29/32.

gost.e-ecolog.ru

Промывалка стеклянная или полиэтиленовая.

Электрод индикаторный сульфидсеребряный, приготовленный по п. 3.3.2, или электрод сульфидсеребряный марки ЭСС-01, или электрод аргентитовый марки ЭА-2—100.

Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый по ГОСТ 17792 или электроды вспомогательные ЭВЛ-1М1, ЭВЛ-1М3, подготовленные по п. 3.3.1.

Мешалка магнитная типа ММ-2.

Стекло часовое диаметром 70—80 мм.

Порошок шлифовальный по ГОСТ 3647 с зернистостью М10—М14 или шкурка шлифовальная бумажная по ГОСТ 6456 с зернистостью абразивного материала № 8 и мельче.

Трубки резиновые медицинские или технические, или полихлорвиниловые, или полиэтиленовые диаметром 8—10 мм.

Провод медный одножильный изолированный длиной 100—150 мм и изолированный провод со штекером от стеклянных электродов марок ЭСЛ-11Г-05, ЭСЛ-41Г-05, ЭСЛ-63-07.

Проволока серебряная диаметром 0,5—2,0 мм марки Ср 999,9 или Ср 999 по ГОСТ 7222.

Трубка стеклянная диаметром 8—12 мм и длиной 120—140 мм, оплавленная с одного конца до отверстия диаметром, несколько превышающим диаметр серебряной проволоки.

Замазка менделеевская, клей БФ-2.

Смола эпоксидная.

Парафин нефтяной твердый с температурой плавления не ниже 50 °С.

Пробка.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, х. ч. или ч. д. а, и раствор $c(AgNO_3) = 0{,}1$ моль/дм^3.

Аммиакат серебра азотнокислый раствор $c[Ag(NH_3)_2]NO_3 = 0{,}01$ моль/дм^3, приготовленный по п. 3.4.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, с массовой долей 25 %.

Калий йодистый по ГОСТ 4232, х. ч. или ч. д. а., высушенный при 105 °С—110 °С до постоянной массы.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, х. ч. или ч. д. а., растворы с массовой долей 5 и 10 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а., и растворы с массовой долей 5 и 10 %.

Натрий сернистый по ГОСТ 2053, ч. д. а., насыщенный раствор.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83 или натрий углекислый 10-водный по ГОСТ 84, ч. д. а., раствор с массовой долей 3 %.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, ч. д. а. или натрий уксуснокислый безводный, ч. д. а.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, х .ч. или ч. д. а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, проверенная по п. 3.3.

Азот газообразный или другой инертный газ, кроме двуокиси углерода.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 или технический этиловый спирт по ГОСТ 17299, подготовленный по п. 3.2.

Толуол по ГОСТ 5789, х.ч.

Спирто-толуольный раствор, для приготовления которого растворяют 2,7 г 3-водного уксуснокислого натрия или 1,6 г безводного уксуснокислого натрия в 20 см^3 дистиллированной воды, приливают к 600 см^3 этилового спирта. К полученному раствору приливают 400 см^3 толуола.

Примечание. Допускается применять аналогичные приборы, лабораторную посуду по классу точности и импортные реактивы по квалификации не ниже предусмотренных стандартом.

2. ОТБОР ПРОБ

2.1. Пробы отбирают в металлические пробоотборники по ГОСТ 14921.

2.2. При анализе сжиженных газов, не содержащих углеводородов C_5 и выше, допускается отбирать пробы газа из технологической линии или резервуара непосредственно в поглотительную систему через штуцер пробоотборной трубкой, снабженной вентилем тонкой регулировки. Пробоотборную трубку и вентиль тонкой регулировки изготовляют из коррозионно-стойкого материала (нержавеющей стали, алюминия).

2.3. Объемы газа и поглотительного раствора в зависимости от массовой доли сероводорода и меркаптановой серы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Предполагаемая массовая доля сероводорода или меркаптановой серы в газе, %	Вместимость пробоотборника, $см^3$	Объем газа, отобранного с потока (п. 2.2), $дм^3$	Объем аликвотной части поглотительного раствора на титрование, $см^3$
От 0,0002 до 0,0005	400	100	От 50 до 20
Св. 0,0005 » 0,0030	400	100	» 20 » 3
» 0,003 » 0,015	50	10	» 25 » 5
» 0,015 » 0,100	50	5	» 10 » 2
» 0,10 » 1,00	50	5	» 2 » 0,2

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Потенциометр готовят к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

3.2. Подготовка этилового спирта

К 1 $дм^3$ спирта добавляют 5,0 г гидроокиси натрия, перемешивают, выдерживают в течение 12—16 ч, декантируют и перегоняют с дефлегматором.

3.3. Подготовка электродов

3.3.1. Подготовка хлорсеребряного электрода

Хлорсеребряный электрод готовят в соответствии с паспортом. Для обеспечения стабильной работы электрода в его растворе должны постоянно присутствовать кристаллы хлористого калия.

3.3.2. Приготовление сульфидсеребряного электрода

3.3.2.1. Серебряную проволоку длиной не менее 30 мм приваривают или припаивают к защищенному концу медного одножильного провода длиной 100—150 мм, другой конец которого соединяют с изолированным проводом со штекером, вставляющимся в гнездо потенциометра с пометкой «изм». В стеклянную трубку, снабженную с широкого конца пробкой с отверстием, вставляют подготовленный проводник таким образом, чтобы серебряная проволока выступала за противоположный оплавленный конец трубки на 15—20 мм. Внутрь трубки наливают расплавленный парафин так, чтобы проволока проходила по центру трубки. Для обеспечения устойчивого положения проводника применяют наряду с резиновой пробкой менделеевскую замазку или эпоксидную смолу.

3.3.2.2. Рабочую часть серебряного электрода (приготовленного по п. 3.3.2.1) шлифуют до блеска шлифовальной шкуркой или микропорошком, протирают спиртом и помещают для сульфирования в раствор, состоящий из 5 $см^3$ раствора сернистого натрия и 90 $см^3$ этилового спирта, насыщенного 3-водным или безводным уксуснокислым натрием. К указанному раствору при постоянном перемешивании приливают по каплям в течение 10—15 мин 10 $см^3$ раствора азотнокислого серебра (0,1 моль/$дм^3$). Сульфированный электрод вынимают из раствора, промывают дистиллированной водой, удаляют с его поверхности осадок сульфида серебра фильтровальной бумагой и повторно сульфируют с использованием свежих растворов. Электрод промывают дистиллированной водой и слегка протирают фильтровальной бумагой. Измеряют потенциал свежеприготовленного электрода, используя в качестве сравнительного хлорсеребряный электрод в растворе щелочи с массовой долей 5 %. При потенциале более минус 250 мВ (по абсолютной величине) в раствор по каплям приливают 0,01 моль/$дм^3$ раствор азотнокислого аммиаката серебра до достижения нулевого значения потенциала. Промывают электрод и оставляют его в дистиллированной воде на 8—12 ч. Первое титрование на свежеприготовленном электроде во внимание не принимают.

3.3.2.3. Длительность устойчивой работы приготовленного по п. 3.3.2 электрода составляет 2—6 недель. После каждого определения электроды промывают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой. При снижении чувствительности сульфидсеребряного электрода, когда скачки потенциала в эквивалентной точке титрования сернистых соединений составляют менее 100 мВ, электрод активируют, помещая его на 5—10 мин в спирто-толуольный раствор. При отсутствии положительного эффекта от активации поверхность сульфидсеребряного электрода зачищают и сульфируют заново по п. 3.3.2.2.

Для восстановления активности аргентитового электрода марки ЭА-2—100 поступают аналогичным образом.

Электроды хранят в дистиллированной воде.

3.4. Приготовление 0,01 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого аммиаката серебра

3.4.1. В мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ помещают 1,70 г азотнокислого серебра и растворяют его в 100—150 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 25 $см^3$ водного аммиака, перемешивают

и доводят раствор до метки дистиллированной водой. Приготовленный 0,01 моль/дм^3 раствор азотнокислого аммиаката серебра хранят в склянке из темного стекла или склянке, обернутой черной светонепроницаемой бумагой.

3.4.2. Точную концентрацию 0,01 моль/дм^3 раствора азотнокислого аммиаката серебра устанавливают по свежеприготовленному 0,01 моль/дм^3 раствору йодистого калия.

Взвешивают 0,166 г йодистого калия с точностью до четвертого десятичного знака, количественно переносят его в мерную колбу вместимостью 100 см^3, растворяют в дистиллированной воде при перемешивании, затем доводят водой до метки.

Концентрацию йодистого калия в растворе (C), г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{100}, \tag{1}$$

где m — масса йодистого калия, г;

100 — объем дистиллированной воды, в котором растворена масса калия йодистого, см^3.

В стакан для титрования наливают 30—40 см^3 дистиллированной воды, приливают пипеткой 5 см^3 раствора йодистого калия и устанавливают на магнитную мешалку. В раствор опускают электроды так, чтобы рабочая часть сульфидсеребряного электрода была погружена в раствор на глубину не менее $^3/_4$ длины, включают мешалку и записывают начальное значение потенциала.

3.4.3. Титрование проводят из бюретки с ценой деления не более 0,05 см^3. Записывают объем азотнокислого аммиака серебра и начинают титровать порциями по 0,2—0,5 см^3. При изменении потенциала более 10 мВ от одной порции аммиаката серебра объем добавляемой порции уменьшают до 0,10—0,05 см^3. Записывают объем прилитого раствора азотнокислого аммиаката серебра и соответствующий ему установившийся потенциал. В зоне скачка потенциала его значение записывают по истечении 1—2 мин. Титрование продолжают до тех пор, пока изменение потенциала от добавления 0,05—0,10 см^3 раствора азотнокислого аммиаката серебра будет не более 30 мВ.

Объем раствора азотнокислого аммиаката серебра ($V_{т.э}$), см^3, соответствующий точке эквивалентности, вычисляют по формуле

$$V_{т.э} = V_н + \frac{(\Delta E_{max} - \Delta E_1) \cdot \Delta V}{2\Delta E_{max} - (\Delta E_1 + \Delta E_2)}, \tag{2}$$

где $V_н$ — объем раствора аммиаката серебра, израсходованный на титрование йодистого калия до начала скачка потенциала, см^3;

ΔE_{max} — максимальная разность значений потенциалов между двумя измерениями (скачок потенциала), мВ;

ΔE_1 — разность значений потенциалов между измерениями непосредственно перед скачком потенциала, мВ;

ΔV — объем порции раствора аммиаката серебра, приливаемый между двумя измерениями в области скачка потенциала (шаг титрования), см^3;

ΔE_2 — разность значений потенциалов между измерениями непосредственно после скачка потенциала, мВ.

Результат записывают с точностью до второго десятичного знака.

Титрование раствора йодистого калия повторяют три-четыре раза и вычисляют среднеарифметическое результатов не менее трех определений объемов раствора аммиаката серебра, отличающихся между собой не более чем на 0,02—0,03 см^3.

3.4.4. Массу сероводорода в граммах, соответствующую 1 см^3 раствора азотнокислого аммиаката серебра точно 0,01 моль/дм^3, вычисляют с точностью до шестого десятичного знака по формуле

$$T_1 = \frac{5c \cdot 0{,}1025}{V}, \tag{3}$$

где 5 — объем раствора йодистого калия, см^3;

c — концентрация йодистого калия в растворе, г/см^3;

0,1025 — коэффициент пересчета йодистого калия на сероводород;

V — объем 0,01 моль/дм^3 раствора аммиака серебра, израсходованный на титрование 5 см^3 йодистого калия, см^3.

Для расчета массы сероводородной серы, соответствующей 1 $см^3$ раствора азотнокислого аммиаката серебра точно 0,01 моль/$дм^3$, используют коэффициент пересчета йодистого калия на сероводородную серу, равный 0,09655.

Массу меркаптановой серы в граммах, соответствующую 1 $см^3$ раствора азотнокислого аммиаката серебра точно 0,01 моль/$дм^3$, вычисляют с точностью до шестого десятичного знака по формуле

$$T_2 = \frac{5c \cdot 0{,}1931}{V}, \quad (4)$$

где 0,1931 — коэффициент пересчета йодистого калия на меркаптановую серу.

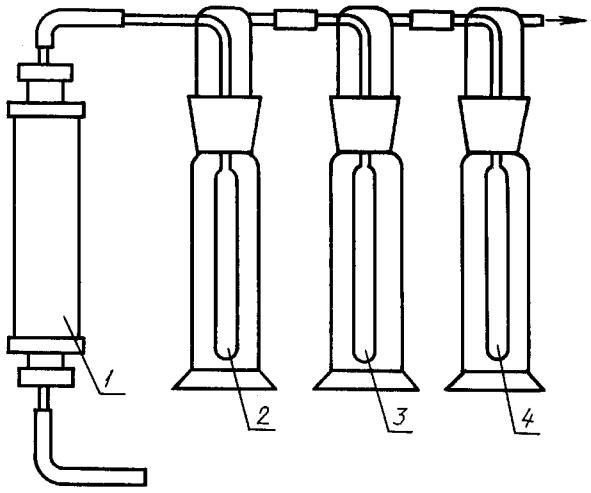
Точную концентрацию 0,01 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого аммиаката серебра проверяют не реже одного раза в месяц.

3.5. Подготовка установки

3.5.1. Предохранительную и поглотительные склянки (черт. 1) соединяют между собой встык резиновыми, полихлорвиниловыми или полиэтиленовыми трубками.

В качестве предохранительной склянки используют склянки типа СН или СВТ, в качестве поглотительных — склянки СН-1 или абсорберы.

Схема установки для поглощения сероводорода и меркаптанов



1 — пробоотборник; *2* — предохранительная склянка;
3,4 — поглотительные склянки

Черт. 1

В поглотительные склянки наливают по 30—40 $см^3$ водного раствора гидроокиси калия (натрия) массовая доля 10 %. К выходному отводу последней поглотительной склянки присоединяют газовый счетчик или реометр.

Примечание. Для раздельного определения сероводорода и меркаптановой серы в газах, в которых содержание сероводорода более чем в три раза превышает содержание меркаптановой серы, установку перед склянками со щелочью дополняют двумя поглотительными склянками, содержащими по 30—40 $см^3$ раствора углекислого натрия для селективного извлечения сероводорода.

3.5.2. Установку проверяют на герметичность продувкой инертным газом, смачивая места соединения поглотительных склянок мыльным раствором.

3.5.3. Пробоотборник с пробой вместимостью 50 $см^3$ взвешивают с погрешностью не более 0,2 г, вместимостью 400 $см^3$ — с погрешностью не более 1 г.

3.5.4. Пробоотборник закрепляют в вертикальном положении и его верхний штуцер присоединяют к входному отводу предохранительной склянки.

При отборе пробы по п. 2.2 пробоотборную трубку соединяют встык с входным отводом предохранительной склянки.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Поглощение сероводорода и меркаптанов

4.1.1. Осторожно открывают запорное устройство пробоотборника (или пробоотборной трубки) и испаряют пробу газа со скоростью не более 250 $дм^3$/ч.

При одновременном использовании содового и щелочного поглотительных растворов скорость пропускания газа от 150 до 250 $дм^3$/ч.

При испарении газа с меньшей скоростью может происходить значительное поглощение меркаптановой серы содовым раствором, которую необходимо затем анализировать и учитывать в расчетах.

Скорость испарения пробы регулируют сначала степенью открытия вентиля пробоотборника, а в конце испарения — подогревом пробоотборника теплой сухой тканью или рукой.

4.1.2. Для анализа должен быть использован весь объем газа из пробоотборника.

4.1.3. После окончания испарения пробы газа пробоотборник (пробоотборную трубку) и газовые часы отсоединяют от установки и продувают склянки инертным газом в течение 3—5 мин.

4.1.4. При анализе газов, содержащих углеводороды C_5 и выше, пробу испаряют по п. 4.1.1. Неиспарившийся жидкий остаток осторожно переливают из пробоотборника в предохранительную склянку *2*, не допуская его переброса в склянку с поглотительным раствором. Испарение жидкого остатка проводят при постепенном нагревании склянки *2* на водяной бане до 40 °С—60 °С и выдерживают при этой температуре до прекращения испарения газа. Затем отсоединяют пробоотборник и продувают жидкий остаток и поглотительные растворы инертным газом в течение 3—5 мин.

Неиспарившийся в этих условиях жидкий остаток из склянки *2* количественно переносят в стакан для титрования и анализируют по п. 4.2.3.

4.1.5. Взвешивают пустой пробоотборник и вычисляют массу газа.

4.1.6. Массу газа, отобранного по п. 2.2, определяют как произведение объема, измеренного газовыми часами и приведенного к нормальным условиям, на плотность.

4.1.7. При отсутствии в пробе углеводородов C_5 и выше массу газа, испаренного из пробоотборника, допускается определять по п. 4.1.6, при этом склянки инертным газом не продувают.

4.1.8. Щелочной раствор из поглотительных склянок переносят в мерную колбу или цилиндр вместимостью 100 $см^3$. Поглотительные склянки один-два раза ополаскивают дистиллированной водой порциями по 5—10 $см^3$, сливая промывную воду в ту же колбу или цилиндр. Раствор тщательно перемешивают и измеряют его объем.

При одновременном использовании содового и щелочного поглотительных растворов с ними поступают аналогичным образом, помещая в отдельные мерные колбы или цилиндры.

4.2. Анализ поглотительных растворов и жидкого остатка

Анализ сульфида и меркаптидов калия (натрия), образующихся в поглотительных растворах, и меркаптановой серы в жидком остатке проводят потенциометрическим титрованием 0,01 моль/$дм^3$ раствором азотнокислого аммиаката серебра вручную или автоматически.

4.2.1. Потенциометрическое ручное титрование поглотительных растворов

4.2.1.1. В стакан для титрования, установленный на магнитную мешалку, наливают раствор гидроокиси калия (натрия) с массовой долей 5 % в количестве, необходимом для погружения рабочей части сульфидсеребряного электрода на глубину не менее $^3/_4$ длины, и включают мешалку. Из мерной колбы или цилиндра пипеткой приливают аликвотную часть анализируемого поглотительного раствора, через 1—2 мин измеряют значение исходного потенциала.

Объем аликвотной части поглотительного раствора для анализа подбирают в соответствии с табл. 1 или по потенциалу, не изменяющемуся при постепенном приливании поглотительного раствора из пипетки.

4.2.1.2. При наличии сульфид-иона исходный потенциал раствора устанавливается от минус 760 до минус 500 мВ. Потенциал менее 500 мВ (по абсолютному значению) при использовании максимального объема аликвоты поглотительного раствора (50 $см^3$) на анализ принимают за отсутствие сульфид-иона в растворе.

4.2.1.3. При наличии в растворе только меркаптид-ионов исходный потенциал устанавливается от минус 450 до минус 200 мВ.

Исходный потенциал менее минус 200 мВ (по абсолютному значению) при использовании максимального объема аликвоты поглотительного раствора (50 $см^3$) на анализ принимают за отсутствие меркаптид-ионов в растворе.

4.2.1.4. Записывают объем раствора азотнокислого аммиаката серебра концентрации точно 0,01 моль/$дм^3$ в бюретке и начинают титрование раствора, приливая к нему по 0,1 $см^3$ раствора

аммиаката серебра и фиксируя значение потенциала, устанавливающегося после каждой порции раствора серебра. В зоне скачка потенциал устанавливается в течение 2—3 мин. После скачка потенциала добавляют еще две-три порции раствора аммиаката серебра. Расход раствора аммиаката серебра на титрование аликвоты поглотительного раствора должен составлять 0,3—5,0 $см^3$.

Черную взвесь сульфида серебра, осаждающуюся в процессе титрования на поверхности сульфидсеребряного электрода, необходимо периодически удалять легким постукиванием по электроду.

4.2.1.5. При наличии в растворе только сульфид-иона скачок потенциала наблюдается в области минус 700—плюс 50 мВ.

4.2.1.6. При совместном присутствии сульфид- и меркаптид-ионов в поглотительном растворе скачок потенциала, соответствующий сульфид-иону, наблюдается в области минус 700—минус 400 мВ. Следующий скачок потенциала в области минус 350—плюс 100 мВ соответствует меркаптид-ионам.

При отсутствии четко выраженного скачка потенциала для меркаптид-иона, когда расход раствора аммиаката серебра на титрование меркаптид-иона составляет менее 0,3 $см^3$, необходимо повторить анализ, увеличив объем аликвоты поглотительного раствора.

4.2.1.7. Если содержание меркаптановой серы в газе значительно (в 5 раз и более) превышает содержание сероводорода, анализ сульфид- и меркаптид-ионов проводят из двух разных объемов аликвот поглотительного раствора, руководствуясь табл. 1.

4.2.1.8. При отсутствии сульфид-иона в растворе скачок потенциала, соответствующий меркаптид-иону, наблюдается в области минус 380—плюс 80 мВ.

4.2.2. Автоматическое титрование

4.2.2.1. На приборе БАТ-15 проводят автоматическое титрование сернистых соединений до заданного потенциала (потенциала точки эквивалентности), который предварительно устанавливают графически по кривой титрования, построенной в координатах потенциал (Е), мВ — объем (V), $см^3$, раствора аммиаката серебра. Этот метод может быть использован для анализа продуктов относительно постоянного состава, содержащих только один вид сернистых соединений (сероводород или меркаптаны).

4.2.2.2. На приборе Т-108 (Т-106) проводят автоматическое титрование либо по п. 4.2.2.1, либо с записью кривых титрования. При проведении автоматической записи кривых титрования можно анализировать продукты, содержащие оба сернистых соединения.

4.2.2.3. При автоматическом титровании скорость подачи раствора аммиаката серебра при подходе к эквивалентной точке титрования устанавливают на уровне 0,3 $см^3$/мин.

4.2.3. Анализ жидкого остатка

В стакан для титрования помещают 25—30 $см^3$ спирто-толуольного раствора и переносят неиспарившийся углеводородный остаток из склянки *2*. Дважды ополаскивают склянку порциями по 5—10 $см^3$ спирто-толуольного раствора, присоединяя промывные растворы к раствору в стакане. Устанавливают стакан на магнитную мешалку, помещают электроды, включают мешалку и через 5 мин измеряют исходный потенциал.

В присутствии только меркаптановой серы исходный потенциал устанавливается от минус 250 до минус 450 мВ и при титровании наблюдается один скачок потенциала в области минус 350—плюс 100 мВ.

При одновременном присутствии в жидком остатке меркаптанов и элементарной серы исходный потенциал может устанавливаться в области минус 590—минус 480 мВ. При этом наблюдают два скачка потенциала: первый в области минус 500 — минус 300 мВ, второй — минус 250 — плюс 100 мВ. Объем азотнокислого аммиаката серебра, израсходованный на титрование меркаптановой серы, рассчитывают от нулевого объема до второго скачка потенциала, не принимая во внимание первый скачок потенциала.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массовую долю сероводорода (X_{H_2S}) и меркаптановой серы (X_{RSH}) в газах в процентах при поглощении сернистых соединений щелочным поглотительным раствором вычисляют по формулам:

$$X_{H_2S} = \frac{V_1 \cdot T_1 \cdot V_2 \cdot 100}{m \cdot V_2'}; \quad (5)$$

$$X_{RSH} = \frac{(V' - V_1) \cdot T_2 \cdot V_2 \cdot 100}{m \cdot V_2'}, \quad (6)$$

где V_1 — объем раствора азотнокислого аммиаката серебра точно 0,01 моль/дм^3, израсходованный на титрование сульфид-ионов, см^3;

T_1 — масса сероводорода соответствующая 1 см^3 раствора азотнокислого аммиаката серебра точно 0,01 моль/дм^3, г/см^3;

V_2 — общий объем щелочного поглотительного раствора в мерной колбе или мерном цилиндре, см^3;

m — масса пробы анализируемого сжиженного газа, г;

V_2' — объем аликвотной части щелочного поглотительного раствора, взятый на анализ, см^3;

V' — объем раствора аммиаката серебра, точно 0,01 моль/дм^3, израсходованный на титрование суммы сульфид- и меркаптид-ионов в аликвоте щелочного поглотительного раствора, см^3;

T_2 — масса меркаптановой серы, соответствующая 1 см^3 точно 0,01 моль/дм^3 раствора азотнокислого аммиаката серебра, г/см^3.

5.1.1. Массу пробы газа (m), измеренную по его объему, пропущенному через газовый счетчик, вычисляют по формуле

$$m = V_0\rho, \quad (7)$$

где V_0 — объем пробы газа, измеренный по газовому счетчику и приведенный к нормальным условиям (0 °С и 101,325 кПа) (760 мм рт.ст.), дм^3;

ρ — плотность анализируемого газа, г/дм^3.

5.1.1.1. Объем пробы газа, приведенный к нормальным условиям (V_0), дм^3, вычисляют по формуле

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273{,}2(P - P_в)}{101{,}325(273{,}2 + t)}, \quad (8)$$

где V_t — объем пробы анализируемого газа, измеренный при температуре окружающей среды, дм^3;

t — температура окружающей среды, °С;

P — барометрическое давление, кПа (мм рт.ст.);

$P_в$ — давление паров воды при температуре t, кПа (мм рт.ст.).

Давление паров воды $P_в$ и фактор $f = \frac{273{,}2(P - P_в)}{101{,}325(273{,}2 + t)}$ для интервала температур 10 °С—35 °С приведены в приложении 2.

5.1.1.2. Плотность газа определяют по его компонентному составу на основании хроматографического анализа по формуле

$$\rho = \frac{100}{\Sigma \frac{X_i}{\rho_i}}, \quad (9)$$

где X_i — массовая доля i-го компонента в анализируемом газе по ГОСТ 10679, %;

ρ_i — плотность i-го компонента при 0 °С (101,325 кПа) (760 мм рт.ст.), г/дм^3.

Значения плотности индивидуальных углеводородов приведены в приложении 3.

5.1.2. При одновременном использовании содового и щелочного поглотительных растворов массовую долю сероводорода (X'_{H_2S}) в процентах вычисляют по формуле

$$X'_{H_2S} = \frac{V_1 \cdot T_1 \cdot V_2 \cdot 100}{m \cdot V_2'} + \frac{V_1' \cdot T_1 \cdot V_3 \cdot 100}{m \cdot V_3'}, \quad (10)$$

где V_1' — объем раствора азотнокислого аммиаката серебра точно 0,01 моль/дм^3, израсходованный на титрование сульфид-иона в содовом поглотительном растворе, см^3;

V_3 — объем содового поглотительного раствора в мерной колбе или цилиндре, см^3;

V_3' — объем аликвотной части содового поглотительного раствора, взятый на анализ, см^3.

5.1.3. Массовую долю меркаптановой серы в неиспарившемся жидком углеводородном остатке (X'_{RSH}) в процентах вычисляют по формуле

$$X'_{RSH} = \frac{(V' - V_1) \cdot T_2 \cdot V_2 \cdot 100}{m \cdot V'_2} + \frac{V_4 \cdot T_2 \cdot 100}{m}, \quad (11)$$

где V_4 — объем раствора азотнокислого аммиаката серебра точно 0,01 моль/дм^3, израсходованный на титрование меркаптановой серы в неиспарившемся жидком остатке, см^3 (п. 4.2.3).

5.2. За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов двух определений из одного поглотительного раствора, вычисленных с точностью до двух значащих цифр.

5.3. Массовую концентрацию сероводорода или меркаптановой серы (X_S) в граммах на 100 м^3 вычисляют по формуле

$$X_S = X \cdot \rho \cdot 1000, \quad (12)$$

где X — массовая доля сероводорода или меркаптановой серы в пробе, %;

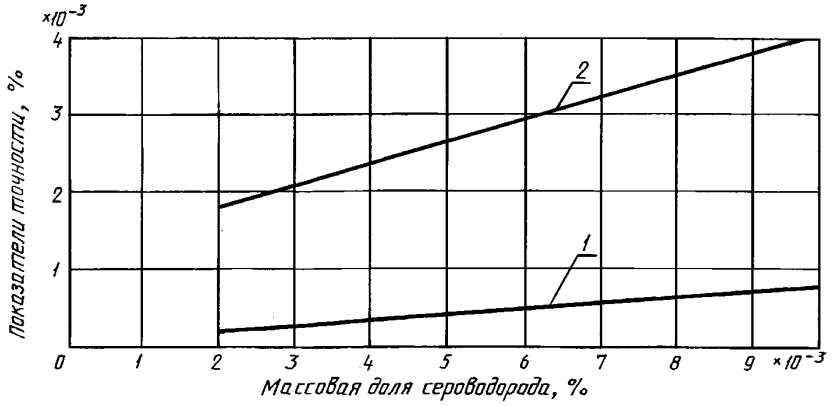
ρ — плотность анализируемого газа при 0 °С и P = 101,325 кПа (760 мм рт.ст.).

6. ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

6.1. Сходимость

Два результата определения, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, указанного на черт. 2, 3 для большего результата.

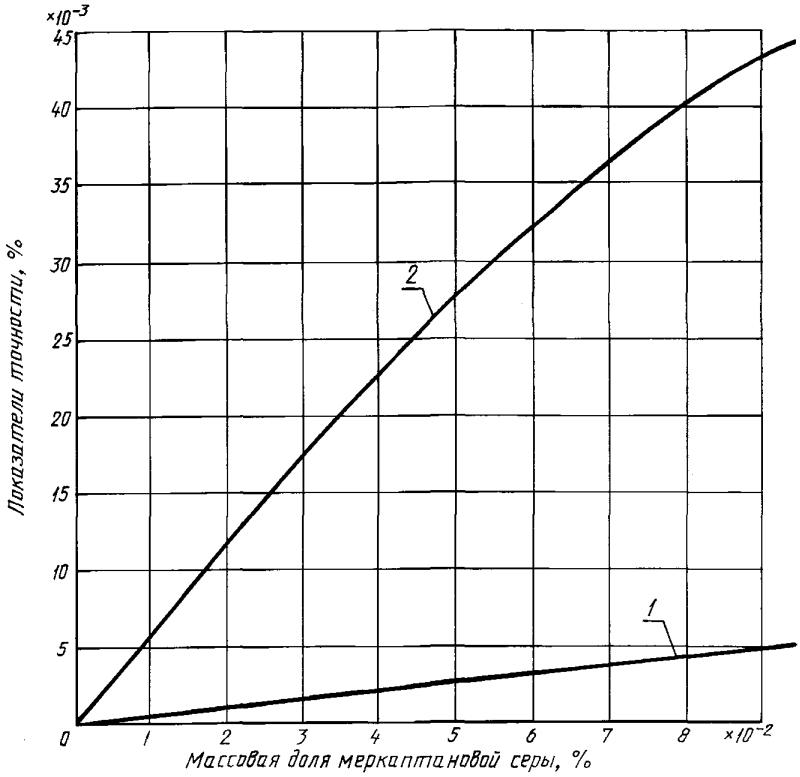
Зависимость показателей точности от концентрации сероводорода



1 — сходимость; *2* — воспроизводимость

Черт. 2

Зависимость показателей точности от концентрации меркаптановой серы



1 — сходимость; *2* — воспроизводимость

Черт. 3

6.2. Воспроизводимость

Два результата испытания, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, указанного на черт. 2, 3 для большего результата.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Справочное

Пример записи результатов потенциометрического титрования сульфид- и меркаптид-ионов и их смеси в поглотительных растворах

Таблица 2

Меркаптид-ион			Сульфид-ион				Смесь сульфид- и меркаптид-ионов		
Объем титрованного раствора серебра, $см^3$	Потенциал, мВ	Разность потенциалов между измерениями, мВ	Объем титрованного раствора серебра, $см^3$	Потенциал, мВ	Разность потенциалов между измерениями, мВ		Объем титрованного раствора серебра, $см^3$	Потенциал, мВ	Разность потенциалов между измерениями, мВ
					при шаге титрования 0,2, $см^3$	при шаге титрования 0,1, $см^3$			
0	—434		0	—712			0	—705	
0,1	—431	3	0,1	—707		5	0,1	—703	2
0,2	—426	5	0,2	—703	13	4	0,2	—700	3
0,3	—420	6	0,3	—694		9	0,3	—690	10
0,4	—417	3	0,4	—670	194	24	0,4	—655	35
0,5	—401	16	0,5	—500		170	0,5	—405	250
0,6	—400	1	0,6	—255	470	245	0,6	—395	10
0,7	—390	10	0,7	—30		225	0,7	—380	15
0,8	—366	24	0,8	+ 74	145	104	0,8	—365	15
0,9	—278	88	0,9	+ 115		41	0,9	—335	30
1,0	+ 69	347	1,0	+ 125		10	1,0	—215	120
1,1	+ 90	21					1,1	+ 95	310
1,2	+ 101	11					1,2	+ 125	30
							1,3	+ 140	15
							1,4	+ 145	5

Примеры расчета объемов титрованного раствора серебра, соответствующих точкам эквивалентности меркаптид- и сульфид-ионов по данным приложения 1, табл. 2.

$$V_{RSNa} = 0{,}9 + \frac{(347 - 88) \cdot 0{,}1}{2 \cdot 347 - (88 + 21)} = 0{,}9 + \frac{25{,}9}{585} = 0{,}94.$$

Если вблизи точки эквивалентности потенциалы двух соседних измерений отличаются друг от друга не более, чем на 10 % (см. пример титрования сульфид-ионов, приведенный в табл. 2), то для расчетов рекомендуется удвоить шаг титрования (ΔV), приняв за скачок сумму двух соседних наибольших разностей потенциалов

$$V_{Na_2S} = 0{,}5 + \frac{(470 - 194) \cdot 0{,}2}{470 \cdot 2 - (145 + 194)} = 0{,}5 + \frac{55{,}2}{601} = 0{,}59.$$

При совместном присутствии в растворе сульфид- и меркаптид-ионов объем раствора аммиаката серебра, израсходованный на титрование меркаптановой серы (V_{RSNa}), определяют как разность между объемом, пошедшим на титрование сульфид- и меркаптид-ионов (до второго скачка потенциала), и объемом, израсходованным на титрование сульфид-ионов (до первого скачка потенциала).

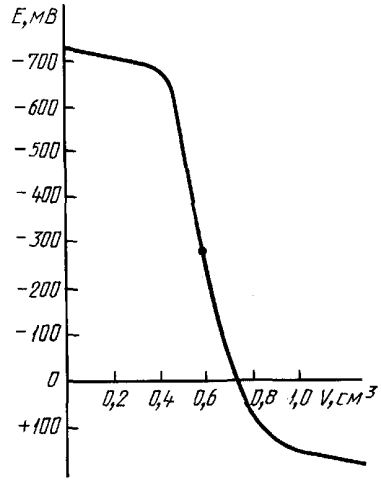
$$V_{Na_2S} = 0{,}4 + \frac{(250 - 35) \cdot 0{,}1}{2 \cdot 250 - (35 + 10)} = 0{,}45;$$

$$V_{Na_2S + RSNa} = 1{,}0 + \frac{(310 - 120) \cdot 0{,}1}{2 \cdot 310 - (120 + 30)} = 1{,}04;$$

$$V_{RSNa} = 1{,}04 - 0{,}45 = 0{,}59.$$

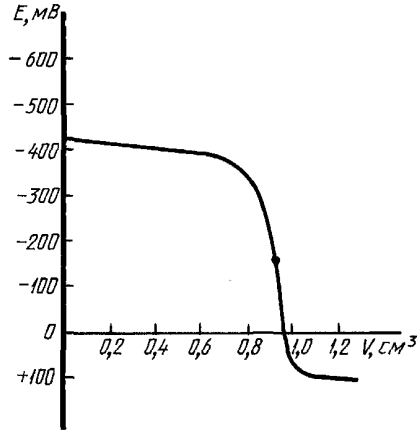
Примеры построения кривых титрования по данным табл. 2 приведены на черт. 4—6.

Кривая потенциометрического титрования сульфид-иона азотнокислым аммиакатом серебра



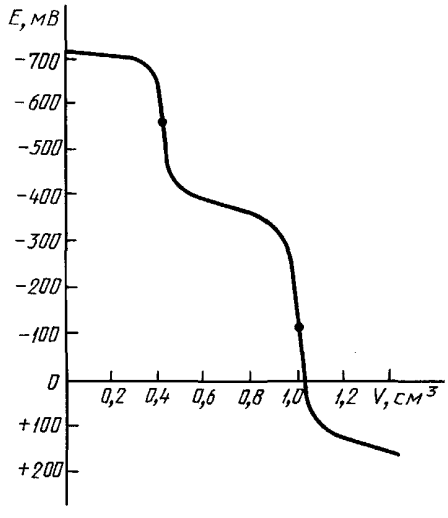
Черт. 4

Кривая потенциометрического титрования меркаптид-иона азотнокислым аммиакатом серебра



Черт. 5

Кривая потенциометрического титрования сульфид- и меркаптид-ионов азотнокислым аммиакатом серебра



Черт. 6

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Справочное

Давление паров воды в зависимости от температуры

Таблица 3

t, °С	$P_в$		t, °С	$P_в$	
	кПа	мм рт.ст.		кПа	мм рт.ст.
10	1,228	9,209	23	2,809	21,07
11	1,312	9,84	24	2,984	22,38
12	1,403	10,52	25	3,168	23,76
13	1,497	11,23	26	3,361	25,21
14	1,599	11,99	27	3,565	26,74
15	1,705	12,79	28	3,780	28,35
16	1,817	13,63	29	4,005	30,04
17	1,937	14,53	30	4,242	31,82
18	2,064	15,48	31	4,493	33,70
19	2,197	16,48	32	4,754	35,66
20	2,339	17,54	33	5,030	37,73
21	2,487	18,65	34	5,320	39,90
22	2,644	19,83	35	5,624	42,18

Значение фактора $f = \frac{273{,}2(P - P_в)}{101{,}325\,(273{,}2 + t)}$ **в зависимости от температуры и давления**

Таблица 4

t, °С	$(P—P_в)$ кПа (мм рт.ст.)						
	96(720)	97,3(730)	98,7(740)	100(750)	101,3(760)	102,7(770)	104(780)
10	0,914	0,927	0,939	0,952	0,965	0,977	0,990
12	0,908	0,920	0,933	0,945	0,958	0,971	0,983
14	0,901	0,914	0,926	0,939	0,951	0,964	0,976
16	0,895	0,907	0,920	0,932	0,945	0,957	0,970
18	0,889	0,901	0,914	0,926	0,938	0,951	0,963
20	0,883	0,895	0,907	0,920	0,932	0,944	0,956
22	0,877	0,889	0,901	0,913	0,925	0,938	0,950
24	0,871	0,883	0,895	0,907	0,919	0,931	0,943
26	0,865	0,877	0,889	0,901	0,913	0,925	0,937
28	0,859	0,871	0,883	0,895	0,907	0,919	0,931
30	0,854	0,865	0,877	0,889	0,901	0,913	0,925
32	0,848	0,860	0,872	0,883	0,895	0,907	0,919
34	0,842	0,854	0,866	0,878	0,889	0,901	0,912
35	0,840	0,851	0,863	0,875	0,886	0,898	0,907

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Справочное

Плотность индивидуальных углеводородов

Таблица 5

Газ	ρ при 0 °С, 101,325 кПа (760 мм рт.ст.), г/дм^3	Газ	ρ при 0 °С, 101,325 кПа (760 мм рт.ст.), г/дм^3
Метан	0,717	*n*-Бутан	2,703
Этан	1,357	*i*-Бутан	2,668
Этилен	1,260	Ацетилен	1,173
Пропан	2,019	Сероводород	1,539
Пропилен	1,915		

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством химической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 08.01.90 № 17

3. ВЗАМЕН ГОСТ 22985—78

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела
ГОСТ 83—79	1	ГОСТ 6709—72	1
ГОСТ 84—76	1	ГОСТ 7222—75	1
ГОСТ 199—78	1	ГОСТ 9932—75	1
ГОСТ 1277—75	1	ГОСТ 10679—76	5.1
ГОСТ 1770—74	1	ГОСТ 14921—78	1, 2.1
ГОСТ 2053—77	1	ГОСТ 17299—78	1
ГОСТ 3647—80	1	ГОСТ 17792—72	1
ГОСТ 3760—79	1	ГОСТ 18300—87	1
ГОСТ 4232—74	1	ГОСТ 24104—2001	1
ГОСТ 4234—77	1	ГОСТ 24363—80	1
ГОСТ 4328—77	1	ГОСТ 25336—82	1
ГОСТ 5789—78	1	ГОСТ 28498—90	1
ГОСТ 6456—82	1	ТУ 92-865.002—90	1

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ

gost.e-ecolog.ru