ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

RYSZARD BARANOWSKI
JERZY CZERNIEC
ZBIGNIEW GREGOROWICZ
Katedra Chemii Sanitarnej
Politechnika Śląska

IGNACY CIUPKA
Huta Łabędy

SZYBKIE OZNACZANIE SIARKI W PALIWACH NATURALNYCH

W Hucie "Łabędy" zaistniała potrzeba opracowania szybkiej metody oznaczania siarki w olejach opałowych i węglach kamiennych, w związku z przechodzeniem w coraz większym stopniu na opalanie pieców martenowskich paliwem płynnym.

Siarka jest składnikiem niepożądanym i aby zmniejszyć jej zawartość, prowadzi się proces uśredniania olei. Mieszanie składników o niskiej i wysokiej zawartości siarki w celu uzyskania pewnej stałej.

Klasyczna metoda wagowa zalecana przez PN jest bardzo czasochłonna i długotrwała.

W trakcie poszukiwań korzystnej metody analitycznej liczono się z następującymi wytycznymi:

1. Oznaczanie siarki powinno być szybkie i proste.
2. Potrzebne do oznaczania odczynniki muszą być dostępne na rynku krajowym.

Metoda objętościowa

Próbki przygotowywano według PN-58/C-96024 w laboratorium Huty "Łabędy".

W tyglu platynowym lub kwarcowym odważa się 0,5-1,0 g badanego produktu z dokładnością do 0,0002 g. Spalanie

przeprowadza się w bombie kalorymetrycznej, produkty spalania przepuszczano przez 2 ml 10% węglanu sodowego oraz 10 ml wody utlenionej. Zebrany roztwór uzupełniano wodą destylowaną do 100 ml. Całość przesączano, z przesączu od pipetowano 50 ml roztworu, zakwaszano 2n CH_3COOH lub HNO_3 do pH = 3. Całość ogrzewa się prawie do wrzenia i dodaje 20 ml 0,1n mianowanego roztworu azotanu ołowiawego. Po wytrąceniu białego osadu siarczanu ołowiawego roztwór pozostawiano do ostygnięcia. Dodaje się 20% metanolu w stosunku objętościowym. Całość przesączono a osad przemyto kilkakrotnie niewielkimi porcjami 20% roztworu metanolu. Do przesączu dodano 1-2 krople 0,1% roztworu błękitu wariaminowego (octanu 4-amino-4-metoksy dwufenyloaminy), 2-3 krople 1% żelazicyjanku. Roztwór podgrzewano do około 60°C i miareczkowano 0,1n roztworem żelazicyjanku potasu do zaniku fioletowej barwy roztworu [1].

Metodę zmodyfikowano, co pozwala uniknąć sączenia. Próbkę przygotowano jak poprzednio. Do odpipetowanego roztworu dodaje się acetonu w stosunku 1:1 licząc na objętość końcową. Całość zakwaszano 2n HNO_3 do pH = 3. Następnie dodano: 20 ml mianowanego roztworu azotanu ołowiawego, 2-3 krople 1% żelazicyjanku potasu oraz 1-2 krople 0,1% błękitu wariaminowego. Całość miareczkuje się 0,1n mianowanym roztworem żelazicyjanku potasu do zmiany zabarwienia z fioletowego na bezbarwne [2].

Metoda konduktometryczna

Do oznaczeń konduktometrycznych wykorzystano konduktometr typ 37-60 produkcji krajowej. Próbkę przygotowano jak uprzednio. Z kolby odpipetowano 5 ml badanego roztworu do naczyńka konduktometrycznego. Roztwór zakwaszano 10% kwasem octowym i dopełniano do kreski naczyńka konduktometrycznego alkoholem lub acetonem w ilości około 80%. Po zanurzeniu elektrod mierzono w odstępach 1-minutowych przewodnictwo badanego roztworu, równocześnie roztwór mieszano przy pomocy mieszadła magnetycznego. Z chwilą ustalenia się przewodnictwa z biurety mikro wprowadzano kroplami 0,1n mianowany chlorek baru.

Porównano wyniki oznaczeń zawartości siarki w próbkach uzyskane metodą miareczkowania objętościowego, konduktometrycznego oraz na drodze wagowej. Błędy procentowe w poszczególnych próbkach posiadają znaki plusowe i minusowe, co sugeruje, że metody nie są obarczone błędem systematycznym.

LITERATURA

[1] Gregorowicz Z., Buhl F.: Z.anal.chem., 177 (1960), 91.

[2] Gregorowicz Z., Kulicka J., Baranowski R., Kulicki Z.: Z.anal.chem., 195 (1963), 5.