

Maria ŁUGOWSKA, Szymon BANASIK, Zbigniew BUCZEK

Katedra Technologii Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego

Zakład Analizy Technicznej

### POLAROGRAFICZNE OZNACZENIE SIARKI ELEMENTARNEJ W PRÓBKACH ROPY NAFTOWEJ "RYBAKI"

Trudności w opanowaniu metody polarograficznej oznaczania  $S^0$  w produktach naftowych wynikają z nieodwracalności reakcji katodowej, z dużego ograniczenia dla zakresu pH w czasie pomiaru i z konieczności stosowania środowiska niewodnego, istnieje też możliwość zakłóceń spowodowana reagowaniem siarki i jej związków z rtęcią. Najistotniejszym problemem w tym aspekcie jest dobór odpowiedniego roztworu podstawowego.

Pośród roztworów zaleconych przez różnych autorów [1, 2, 3] przebadano w próbach wstępnych dwa najbardziej typowe: roztwór zawierający bufor octanowy w metanolu i benzenie oraz roztwór pirydyny i jej chlorowodoru w tym samym rozpuszczalniku. Do analiz ilościowych wybrano roztwór pirydynowy z powodu większej trwałości związków siarki w tym roztworze.

Aparatura, parametry pomiaru.

Polarograf typ OH-102 z automatyczną rejestracją, produkcji węgierskiej z elektrodami: elektroda porównawcza - NEK włączona do układu poprzez klucz elektrolityczny, elektroda pomiarowa - kroplowa elektroda rtęciowa. W naczyniu polarograficznym zastosowano zamknięcie hydrauliczne.

Rozpuszczony w roztworze tlen usuwano przez przepuszczenie azotu. Jako czynnik tłumiący maksyma stosowano rozpuszczoną w benzenie nigrozynę.

Roztwór podstawowy składał się z 47,5 ml pirydyny, 2,5 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  lod, i 450 ml metanolu. W roztworze tym rozpuszczono odważoną ilość siarki, otrzymując przez rozcieńczenie wzorce o stężeniu 4, 8, 12, 16 mg  $\text{S}^0$ /litr.

Siarkę elementarną oznaczono w 3-stopniowej frakcji z polskiej ropy "Rybaki" metodą krzywej wzorcowej i metodą dodawania wzorca.

Warunki pomiaru: polaryzacja kroplowej elektrody rtęciowej - katodowa, czas trwania kropli - 4,2 sek., zakres przykładanego napięcia - 0,2 do -0,9 V, czas wzrostu potencjału 3 lub 9 minut, potencjał półfali - ok. -0,48 V.

Dodając do 20 ml roztworu podstawowego 1 wzgl. 2 ml próbki otrzymano następujące wyniki:

Ilość próbki (ml)	Ilość $\text{S}^0$ w próbce	
	metoda dod. wzorca g/l	metoda krzywej wzorcowej g/l
1,0	0,1088	0,1090
2,0	0,1075	0,1085

Powyższe zestawienie wykazuje, że powtarzalność wyników jest zadowalająca, a szybkość oznaczenia może kwalifikować metodę jako ruchową.

Wyznaczono również precyzję metodą Studenta (w odniesieniu do 11 pomiarów jednej próbki), otrzymując, że przy założonym prawdopodobieństwie 95% wynosi ona 0,14%.

## LITERATURA

- [1] Galpern G.D.: *Chimia niefti i gaza*, Akad.Nauk ZSRR, Moskwa (1958).
- [2] Karchmer J.H.: *Anal.Chem.* 30, 80 (1958).
- [3] Kashiki M., Oshima S.: *Bull. of the chemical Soc. of Japan*, 40, 97 (1967).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ  
В ПРОБАХ НЕФТИ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ "РЫБАКИ"

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF FREE SULPHUR IN PETROLEUM  
NAPHTA "RYBAKI"