

IŁOŚCIOWE OZNACZANIE SIARKI W ZWIĄZKACH ORGANICZNYCH ZAWARTYCH W ROPIE NAFTOWEJ I BITUMINACH ROZPROSZONYCH

UKD 550.84.550.422/423:551.578.2/3:546.22:547

Oznaczenie zawartości siarki w związkach organicznych, znajdujących się w ropie naftowej oraz rozproszonej substancji bitumicznej zawartej w skałach, jest istotnym problemem zarówno przy oznaczaniu składu pierwiastkowego, jak i w ich interpretacji geochemicznej. Dotychczas analiza elementarna pozwalała na określenie zawartości takich pierwiastków, jak: C, H, N, O. Oznaczenie ilości siarki stanowiłoby więc zamknięcie pełnej analizy elementarnej. Dotychczasowe metody oznaczania siarki w związkach organicznych wymagały ilości badanej substancji rzędu kilku gramów. Stanowi to duży problem przy analizowaniu materiału geochemicznego, którego ilość dostępna do badań wynosi zwykle nie więcej niż kilka miligramów. Budęsiński i in. (1) opracował miareczkową metodę oznaczania siarki w substancji bitumicznej, używając jako wskaźnika Sulfonazo III. Jest ona kłopotliwa ze względu na płynną zmianę barwy indykatora w trakcie miareczkowania, co powodowało duży błąd pomiaru.

W przedstawianej metodzie ilość badanego materiału konieczna do uzyskania prawidłowych wyników wynosi podobnie jak w metodzie Budęsińskiego-Schönigera kilka miligramów, a użycie fotokolorymetru jako czujnika w analizie zmniejsza znacznie błąd pomiaru.

Metoda analityczna

Badaną, odważoną próbkę w ilości 1 do 20 mg spala się w kolbie Schönigera (2), zawierającej roztwór absorpcyjny (3% H_2O_2) w atmosferze tlenu na kontakcie platynowym. Następnie pozostawia się na okres godziny wstrząsając co pewien czas, aby powstały w trakcie spalania substancji SO_2 , zaabsorbował się. Następnie przenosi się go ilościowo do zlewki o pojemności 400 ml (Pał. niem.; 3) dodaje 1 ml 10% roztworu chlorku sodu i na płytce elektrycznej odparowuje prawie do sucha (w zlewce powinno pozostać około 1 ml roztworu). Po ostudzeniu do temperatury pokojowej do zlewki dodaje się 5 ml elektrolitu (elektrolit: 20 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ cz.d.a. i 3,5 g NH_4Cl cz.d.a. rozpuszczone w 1 l wody destylowanej; pH roztworu 8,0–8,2 ustawione przez dodanie stężonego NH_4OH) 30 ml metanolu i miareczkuje się roztworem chlorku baru 0,0312 n. Roztwór miareczkujący dodaje się porcjami, każdorazowo mieszając bardzo dokładnie i robiąc pomiar absorpcji.

Przy zawartości siarki 0,05 mg roztwór $BaCl_2$ dodaje się po 0,1 ml.

Przy zawartości siarki 0,15 mg roztwór $BaCl_2$ dodaje się po 0,2 ml.

Przy zawartości siarki 0,5 mg roztwór $BaCl_2$ dodaje się po 0,5 ml.

Miareczkowanie prowadzimy tak długo aż cztery kolejne wskazanie galwanometru będą takie same.

Zawartość siarki w próbce obliczamy wg wzoru:

$$\frac{T \cdot V_1 \cdot 32,066 \cdot V_2}{m \cdot a}$$

gdzie: T — miano roztworu chlorku baru 0,0312 n,
 V_1 — ilość zużytych ml roztworu chlorku baru na miareczkowanie,
 V_2 — ilość roztworu absorpcyjnego,
m — naważka,
a — część roztworu absorpcyjnego wzięta do analizy.

Doświadczalne sprawdzenie metody

Dokładność omawianej metody była sprawdzona przy użyciu błękitu bromotymolowego o ciężarze cząsteczkowym 624,39 i zawartości siarki 5,13%. Wielkość próbek wahała się w granicach od 2,0 mg do 20,8 mg. Analizując wstępne wyniki zauważono, iż duże naważki dają mały rozrzut błędów względnego (od 0,0 do 0,11%), oscylują bardzo blisko i raczej poniżej wartości teoretycznej. Małe naważki próbek mają nieco większy rozrzut błędów pomiaru względnego od 0,0 do 4,8%. Jednak różnice te nie są na tyle duże, aby można było stwierdzić, że wielkość próbki odgrywa decydującą rolę w dokładności analizy. Dla wykonanych 15 próbek błękitu bromotymolowego błąd bezwzględny wynosił od 0,0 do 0,3% (w miligramach od 0,00 do 0,062), błąd względny od 0,0 do 6,3%, a odchylenie standardowe wyliczone dla całej serii pomiarów wynosiło 0,012.

Głównym źródłem błędów jest odczyt wychyleń galwanometru w fotokolorymetrze, dlatego w omawianej metodzie konieczne jest stosowanie kolorymetru o możliwie zagęszczonej skali. Opracowana metoda oznaczania siarki w próbkach związków organicznych pozwala na jej oznaczenie w próbkach o ciężarze od kilku do kilkunastu miligramów, co jest szczególnie ważne w badaniach substancji organicznej rozproszonej w skałach. Czas wykonania jednego oznaczenia wynosi 3 godziny. Przy badaniach seryjnych (równoczesne wykonywanie 6 analiz) czas ten obniża się do 1 godziny.

Biorąc pod uwagę wszystkie wyżej wymienione argumenty można stwierdzić, że metoda nefelometrycznego oznaczania siarki w związkach organicznych może znaleźć szerokie zastosowanie w analizie geochemicznej zarówno rop, jak i rozproszonej substancji bitumicznej zawartej w skałach.

LITERATURA

1. Budęsiński B. — Modification of flask method of sulfur determination. Anal. Chem., 1965, nr 9.
2. Schöniger W. — Die mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen und Schwefel in organischen Verbindungen. Mikrochim. Acta, 1955, nr 1.
3. Patent niemiecki DIN 51499 z 1971 r. „Bestimmung des Schwefelgehaltes”.