

1. STANOVENÍ SÍRY - METODA PODLE SCHÖNIGERA

1.1. SCHÖNIGEROVA METODA

Společným rysem metod pro stanovení síry je mineralizace organické sloučeniny a převedení organicky vázané síry na jednotnou formu vhodnou pro stanovení analytickými metodami. K destrukci sírných sloučenin se používají oxidační i redukční způsoby rozkladu.

Oxidační rozklad látek s organicky vázanou sírou se provádí nejčastěji spalováním v křemenné (příp.skleněné) trubici v proudu kyslíku nebo v uzavřené nádobě v atmosféře kyslíku (podle Schönigera).

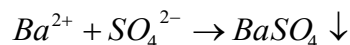
Složení rovnovážné směsi oxidu siřičitého a oxidu sírového je ovlivněno teplotou a termodynamická rovnováha se posunuje se stoupající teplotou ve prospěch tvorby oxidu siřičitého. Způsob konečného stanovení oxidu síry závisí na množství síry v analyzované látce, na přítomnosti dalších prvků ve vzorku i na způsobu rozkladu a absorpce oxidačních produktů.

Konstituční síra se stanovuje jako síran nebo kyselina sírová. Klasická vážková metoda stanovení síranu ve formě síranů barnatého je nahrazována metodami titračními. Absorpční hmota nebo roztok má zajistit současnou oxidaci na síranovou formu. Při spalování v uzavřené nádobě podle Schönigera se jako absorpční roztok používá neutrální peroxid vodíku.

Podstatou Schönigerovy mikrometody stanovení organicky vázané síry je spalování vzorku v baňce naplněné kyslíkem. Jako zdroj kyslíku lze použít bombu se stlačeným plynem nebo lze kyslík připravovat laboratorně. Pro tento účel je možné použít rozklad peroxidu vodíku manganistanem draselným. Tato reakce je silně exotermní a vznikající plyn obsahuje i molekuly peroxidu vodíku a vodní páru. Proto je třeba plyn nejprve zbavit peroxidu vodíku a vysušit, abychom získali čistý kyslík vhodný pro spalování vzorku.

Při Schönigerově mikrometodě je spalování prováděno ve spalovací baňce, která je naplněna kyslíkem. Vzorek organické látky sbalený do filtračního papíru, ten je zapálen a spálen v uzavřené baňce naplněné kyslíkem. Na dně baňky je zředěný roztok peroxidu vodíku H_2O_2 , v němž se spalné produkty síry (SO_2 , SO_3) absorbují a vznikající kyselina siřičitá je oxidována na kyselinu sírovou.

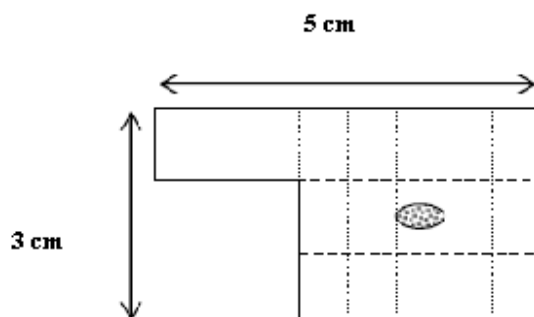
Kyselina sírová jako produkt kvantitativního spalování síry se následovně stanoví srážecí titrací odměrným roztokem chloristanu barnatého na Sulfonázo III (sodná sůl kyseliny 3,6-bis-(o-sulfofenyl-azo-4,5-dihydroxy naftalen-2,7-disulfonové) s barevným přechodem fialový indikátor – modrý komplex indikátoru Ba^{2+} . Pro snížení rozpustnosti vznikající sraženiny $BaSO_4$ se titrace provádí v prostředí 40% acetonu.



$$1 \text{ ml } 0,01 \text{ M } Ba^{2+} = 0,01 \text{ mmol } Ba^{2+} \sim 0,01 \text{ mmol } SO_4^{2-} = 0,32 \text{ mg S}$$

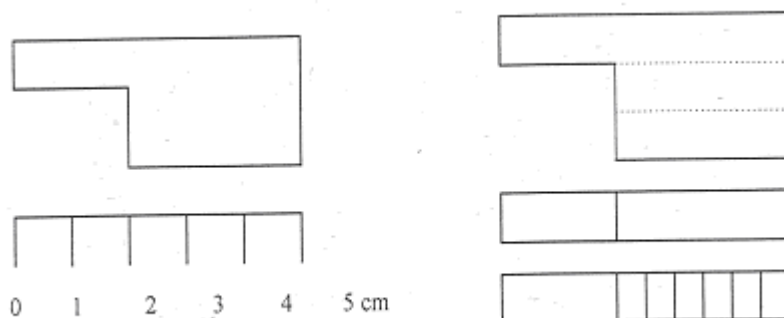
1.2. PŘÍPRAVNÉ PRÁCE PŘED VLASTNÍ ANALÝZOU

Na analytických vahách navážíme přibližně 5 - 8 mg analyzované látky. Lodičku s navážkou uložíme v ochranném bločku.



Obr.1.1. Bezpopelový papír pro spalování vzorku

Připravíme si bezpopelový papír pro spalování vzorku. Navážený vzorek pak vsypeme na složený bezpopelový papír připravený pro spalování vzorku a složíme jej podle obrázku 5.2. Složený papírek stočený do ruličky vložíme do platinové spirály Pt drátku zatavené do skleněné zátky se zábrusem tak, aby nemohl vypadnout. Platinový drátek musí být čistý, toho dosáhneme jeho opakovaným namáčením do koncentrované kyseliny chlorovodíkové a následným žiháním. Tímto způsobem si připravíme 5 paralelních vzorků.



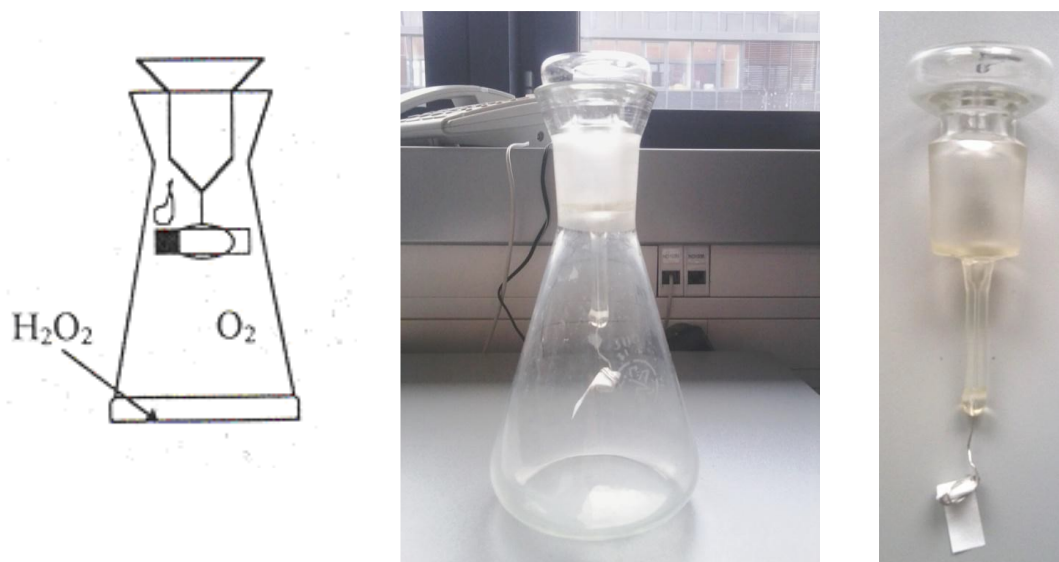
Obr.1.2. Způsob složení papírku pro spalování vzorku

Do spalovací baňky o objemu 300 ml napipetujeme 4 ml destilované vody a 0,15 ml koncentrovaného 30 % peroxidu vodíku H_2O_2 .

1.3. SPALOVÁNÍ VZORKU SCHÖNIGEROVOU METODOU

Do první spalovací baňky umístíme skleněnou trubičku s přívodem kyslíku tak, aby se nedotýkala absorpčního roztoku. Baňku promýváme proudem kyslíku (proud asi 200 ml O_2 /min) asi 1,5 minuty. Po naplnění baňky kyslíkem odstraníme trubičku s přívodem O_2 .

Poté zapálíme vyčnívající konec papírového knotu a zátkou s hořícím papírkem ihned neprodyšně uzavřeme spalovací baňku. Filtrační papír se vzorkem během několika vteřin shoří v kyslíkové atmosféře, proto je třeba zajistit kontrolu případného úniku spalin. Je vhodné tento krok nejprve vyzkoušet s prázdným papírkem, protože při sebemenším úniku spalin by došlo ke znehodnocení analýzy.



Obr.1.3. Spalování (mineralizace) vzorku

Samovolná absorpce oxidů síry v roztoku na dně baňky trvá asi 30 minut, mírným protřepáváním obsahu lze tento interval zkrátit na 10 – 15 minut.

Po 30 minutách otevřeme baňku, obsah převedeme do kádinky, baňku a platinový drátek opláchneme destilovanou vodou do téže kádinky. Kádinku postavíme na vařič a povaříme, dokud objem nebude opět 4 – 5 ml. Po vychladnutí přidáme k roztoku 16 ml ethanolu a roztok převedeme do 100ml odměrné baňky. Baňku doplníme po rysku destilovanou vodou.

Připravíme si také srovnávací roztok síranu amonného o koncentraci $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, tj. do odměrné baňky o objemu 10 ml navážíme 10 mg síranu amonného, baňku doplníme po rysku vodou.

Pro stanovení pomocí izotachoforézy z roztoku připraveného spalováním vzorku odpipetujeme do tří 25ml baněk 5 ml roztoku. První baňku doplníme po rysku destilovanou vodou. Do druhé baňky napipetujeme 1 ml roztoku standardu a do třetí 2 ml roztoku standardu, doplníme destilovanou vodou po rysku.

Tímto způsobem připravíme vzorky ze dvou spalovacích baněk k analýze na izotachoforéze. Ve zbylých třech provedeme stanovení síry titračně.

1.4. ANALÝZA VZORKU SÍRY POMOCÍ ODMĚRNÉ ANALÝZY

Kyselina sírová se jako produkt kvantitativního spalování síry stanoví srážecí titrací odměrným roztokem chloristanu barnatého na indikátor Sulfonazo III s barevným přechodem fialový indikátor – modrý komplex indikátoru s barnatými ionty. Pro snížení rozpustnosti vznikající sraženiny síranu barnatého se titrace provádí v prostředí acetonu.

Titrace chloristanem barnatým však není jedinou titrační metodou pro stanovení síry. Bezdušičaté látky se spalují nad neutrálním roztokem peroxidu vodíku a vzniklá kyselina sírová se titruje alkalimetry na směsný indikátor methylerčevně a bromkresolové zeleně

Dusíkaté látky se spalují nad alkalickým roztokem peroxidu vodíku, po okyselení kyselinou chlorovodíkovou se peroxid varem rozloží a síranové ionty se srážejí standardním roztokem chloridu barnatého. Po přidání přebytku standardního roztoku chelatonu 3 se roztok zalkalizuje amoniakem a titruje se zpětně standardním roztokem hořečnaté soli na indikátor eriochromovou čern T, který signalizuje bod ekvivalence barevným přechodem z červené na modrou.

Po uplynutí doby mineralizace spalovací baňku otevřeme a její stěny a zátku s platinovým drátkem opláchneme asi 3 ml acetonu. Přidáme 3 kapky Sulfonaza III a obsah baňky za vytrvalého promíchávání titrujeme 0,01 M $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Tyto titrace provedeme se třemi baňkami, ostatní si ponecháme pro další analýzy.

1.5. TITRACE CHLORISTANEM BARNATÝM BaClO_4

Celkový obsah oxidu síry a kyseliny sírové se stanoví jako síranový anion po absorpci spalin v 3 % roztoku peroxidu vodíku. Síraný v absorpčním roztoku se titrují roztokem chloristanu barnatého na indikátor Sulfonazo III.

Stanovení je rušeno anionty kyselin, které jsou za daných podmínek tekavé. Průměrná chyba stanovení za přítomnosti kyseliny chlorovodíkové se ve dvou až stonásobném molárním přebytku pohybuje v rozsahu 1 – 5 %, za přítomnosti kyseliny dusičné ve stejném přebytku je chyba 3 – 8 %

Před titrací je nutné nejprve připravit všechny potřebné roztoky. Obecně platí pravidlo, že relativně velmi zředěné roztoky se snažíme připravovat ředěním roztoku o vyšší koncentraci. Pro přípravu odměrného roztoku chloristanu barnatého o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ navážíme 3,4 g bezvodého nebo 3,9 g trihydrátu chloristanu barnatého. Navážku rozpustíme v destilované vodě a kvantitativně převedeme do odměrné baňky na 1000 ml a doplníme po rysku. Ekvivalentním způsobem přípravy odměrného roztoku chloristanu barnatého je smísení roztoku $\text{Ba}(\text{OH})_2$ s roztokem kyseliny chloristé. Tímto způsobem nejprve připravíme zásobní roztok o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, který je potřeba desetkrát zředit, tím získáme odměrný roztok o přibližné koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Navážíme 31,6 g oktahydrátu hydroxidu barnatého, který rozmícháme v 250 ml destilované vody a po zahřátí asi na 60°C přidáme po částech 17,5 ml 70 % kyseliny chloristé zředěné na 100 ml. Pokud roztok zůstane zkalen, přidáme několik kapek kyseliny chloristé až do vyjasnění. Nerozpustný zbytek na dně nádoby odfiltrujeme. Filtrát jímáme do odměrné baňky na 1000 ml, kde jej zředíme na objem cca 900 ml. Přidávkem zředěné kyseliny chloristé upravíme pH na hodnotu 5 a baňku doplníme destilovanou vodou.

Tlumivý roztok pro titraci chloristanem barnatým připravíme smícháním roztoku kyseliny chloristé o koncentraci $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ s pyridinem v poměru 1 : 1.

Chloristan barnatý není základní látka pro kvantitativní analýzu, proto je nutné stanovit přesnou koncentraci připraveného odměrného roztoku jeho standardizací. Standardizace odměrného roztoku se provádí na síran hydrazinia nebo na standardní roztok kyseliny sírové, jehož standardizaci lze provést např. na uhličitan sodný.

1.5.1. STANDARDIZACE NA SÍRAN HYDRAZINIA

Asi 160 až 180 mg síranu hydrazinia vysušíme při 130°C , přesně odvážíme na analytických vahách a rozpustíme v destilované vodě. Roztok kvantitativně převedeme do odměrné banky 250 ml a doplníme destilovanou vodou po rysku.

Do titrační banky 100 ml odpipetujeme 10 ml tohoto roztoku, přidáme 20 ml acetonu, 0,8 ml tlumivého roztoku a jednu až dvě kapky indikátoru Sulfonazo III. Roztok titrujeme odměrným roztokem chloristanu barnatého po kapkách za stálého míchání na elektromagnetické míchačce. V bode ekvivalence se změní barva indikátoru z červenofialové na modrou.

1.5.2. STANDARDIZACE NEPŘÍMO NA UHLIČITAN SODNÝ

Připravíme $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztok kyseliny sírové, který standardizujeme na bezvodý uhličitan sodný, jako indikátor použijeme methyloranž. Přesnou koncentraci odměrného roztoku chloristanu barnatého pak stanovíme titrací standardizovaného roztoku $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ kyseliny sírové na indikátor sulfonazo III. Titrujeme pomalu po kapkách za intenzivního míchání na elektromagnetické míchačce.

1.5.3. STANOVENÍ CELKOVÉHO OBSAHU KYSELINY SÍROVÉ

Připravený roztok spalin stanovované látky obsahující kyselinu sírovou kvantitativně převedeme do titrační banky 250 ml, zředíme dvojnásobným množstvím acetonu a přidáme několik kapek indikátoru. Na každých 20 ml tohoto roztoku je třeba přidat 0,5 ml tlumivého roztoku kyseliny chloristé a pyridinu. Za intenzivního míchání na elektromagnetické míchače titrujeme odměrným roztokem chloristanu barnatého z červenofialového do modrého zbarvení.

Titraci je nutné provádět po kapkách v intervalech asi jedné sekundy. Při velkých spotřebách může dojít ke zhoršení přechodu indikátoru vlivem zředění vodou, v tom případě je vhodné přidat aceton ve dvojnásobném množství na spotřebu činidla.

1.5.4. STANOVENÍ CELKOVÉHO OBSAHU KYSELINY SÍROVÉ ALKALIMETRICKY (fakultativně)

Připravený roztok spalin stanovované látky kvantitativně převedeme do titrační banky o objemu 250 ml, roztok zředíme destilovanou vodou na objem 100 ml a varem po dobu přibližně pěti minut roztok zbavíme oxidu uhličitého. Po ochlazení na laboratorní teplotu přidáme 2 až 4 kapky směsného indikátoru methylčerveně a bromkresolové zeleně a roztok titrujeme odměrným roztokem hydroxidu sodného do šedomodrého zbarvení.

Hydroxid sodný nepatří mezi základní látky pro kvantitativní analýzu, proto je nutné stanovit přesnou koncentraci připraveného odměrného roztoku jeho standardizací. Odměrný roztok hydroxidu sodného standardizujeme na kyselinu šťavelovou. Pro zjištění přesné koncentrace odměrného roztoku je také možné použít jinou základní látku, např. hydrogenšťavelan draselný, kyselinu benzoovou, kyselinu salicylovou či síran hydrazinia. Alkalimetrickou titraci provedeme na indikátor fenolftalein, bod ekvivalence se projeví trvalým naružovělým zbarvením.

Pro přípravu směsného indikátoru rozpustíme 0,1 g methylové červeně a 0,2 g bromkresolové zeleně ve 100 ml 60 % roztoku ethanolu v destilované vodě.

1.6. VYHODNOCENÍ ANALÝZY

V protokolu uveďte koncentraci odměrného roztoku chloristanu barnatého zaokrouhlenou na platný počet míst. Popište a zhodnoťte ověření slepého pokusu. Všechny spotřeby uvádějte na 2 desetinná místa (ml), titrační faktor na čtyři desetinná místa. Výsledek uveďte jako hmotnostní procenta S ve vzorku na jedno desetinné místo. Při stanovení vzorku proveďte vždy 3 - 4 paralelní experimenty.

Do závěru uveďte výsledky jednotlivých titrací (%S), vypočítejte průměrnou hodnotu, pokud je to možné proveďte odhad směrodatné odchylky jednotlivých stanovení a interval spolehlivosti průměrné hodnoty podle Deana a Dixona.