

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Jarmila Dokládálová

Metody pro stanovení celkového obsahu sirných sloučenin v organických a  
anorganických materiálech

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
6 (1965), No. 1, 213--(222)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119822>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1965

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to  
digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain  
these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped  
with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics  
Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty.  
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Eduard Růžička, kandidát věd.*

## METODY PRO STANOVENÍ CELKOVÉHO OBSAHU SIRNÝCH SLOUČENIN V ORGANICKÝCH A ANORGANICKÝCH MATERIÁLECH

JARMILA DOKLÁDALOVÁ

*(Postoupeno dne 31. května 1964)*

*Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislava Kuraše*

Cílem uvedené studie je seznámit se s dnes již velmi široce propracovanou problematikou analytiky sirných sloučenin. I když existuje velké množství prací jí se zabývajících, stav současné literatury dosvědčuje, že se jedná o problematiku neustále živou a s rozvojem moderních technologických postupů stále náročnější.

Stanovení celkového obsahu síry, které poskytuje první zásadní informace o analyzované látce vzhledem na obsah sirných sloučenin, bývá v podstatě prováděno dvěma cestami. Oxydačí všech sirných sloučenin v látce přítomných na kysličníky síry, kterou je možno provést cestou mokrou nebo suchou. Analýzu je možno provést rovněž redukcí sirných látek na sirovodík. S výjimkou analýzy plynů, kde se uvedené složky izolují absorpcí, jedná se prakticky o dva naprosto odlišné, avšak spolu těsně související analytické postupy, tj. převedení různých forem sirných sloučenin na formu jednotnou a její kvantitativní stanovení. Volbu obou těchto procesů je nutno provádět s ohledem na požadovanou citlivost, možné přítomné typy sirných sloučenin a přičteně na povahu vlastní analyzované látky.

### **1. Stanovení celkového obsahu sirných sloučenin oxydačí na cestě suché**

Při těchto analytických procesech se setkáváme s nejrůznějšími modifikacemi aparatur, vlastního způsobu spalování i vyhodnocování spalných produktů, které jsou specifické vždy pro soubor vzorků o určitém koncentračním rozmezí stanovené látky a o příbuzném charakteru ostatních složek.

#### **1a. Stanovení celkového obsahu sirných sloučenin oxydačí na suché cestě v látkách organických**

Společným rysem stanovení celkového obsahu sirných sloučenin v organických látkách suchou cestou je spálení vzorků v oxydační atmosféře a sta-

novení kysličníků síry po jejich absorpci, nejčastěji ve formě síranů. Níže uvedené pracovní postupy se liší většinou jen v detailech, které spočívají v různém charakteru analyzovaných vzorků a z toho vyplývajících různých podmínek při spalování a v rozdílném obsahu analyzované složky, kterým jsou určeny buďto navážky, nebo vhodné stanovení kysličníků síry ve spalných produktech.

Mikron metody pro stanovení síry v organických sloučeninách jsou především vhodné pro vzorky o jejím větším obsahu ( $10^{-1} \% - 10^1 \%$ ). Nejnovější postupy podávají J. P. Dixon [1], H. Swift [2] a další [3], [4]. R. Belcher a J. E. Fildes uvádějí titrační metody pro mikrostanovení síry a halogenů v organických sloučeninách rychlým spalovacím postupem [5]. Byl proveden průzkum analytického postupu, který je založen na spálení vzorku metodou Pregelovou a na titračním komplexometrickém stanovení  $\text{SO}_2$  po jeho absorpci a oxidaci v  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Variační koeficient této metody je  $0,27 \%$  [6]. V rámci studií o organické mikroanalýze byla zdokonalena spalovací metoda [7], která se tak stala vhodnou pro současné stanovení uhlíku, vodíku, halogenů a síry [8]. Pyrolýza látek obsahujících vysoká množství sloučenin chlorných nebo siřných, resp. explosivních nebo prchavých složek je prováděna ve speciálně upravených trubcích. Oxidy síry se absorbují v  $6\%$  roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$  a vznikající  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se titruje v isopropylalkoholu s  $0,005 \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$  na fluoron jako indikátor. Je uveden postup pro současné stanovení síry i chloru [9]. Podle jiných autorů [10] oxidace je usnadněna použitím Pt katalyzátoru při  $400-500^\circ\text{C}$ . Absorpce kysličníků síry elektrolytickým stříbrem je kvantitativní při  $390-410^\circ\text{C}$ . Chyba je méně než  $0,2 \%$  (absolutně) pro četné sloučeniny, které obsahují pod  $25 \%$  S. Pro stanovení síry v monomerních a polymerních organických sloučeninách obsahujících dusík, halogeny a alkalické kovy byla vypracována rychlometoda [11], podle které spalování probíhá v láhvi naplněné kyslíkem [12]. Produkty spalování se absorbují v  $10 \text{ ml}$  vody obsahující  $0,5 \text{ n NaOH}$  ( $1 \text{ ml}$ ) a  $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ . Roztok se odpaří téměř k suchu za přítomnosti  $0,02 \text{ mg Pt}$  černě. Přidá se voda, etanol, roztok se vaří  $1 \text{ min.}$ , potom se ochladí. Titruje se s  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  na alizarinovou černě S. Množství vzorku je  $2-10 \text{ mg}$  pro obsahy síry od  $2 \%$  do  $40 \%$  a přesnost je  $\pm 0,3 \%$ . Byl vyvinut mikrochemický přístroj pro stanovení halogenů a síry [13], který byl v Anglii zařazen mezi normované metody. H. Malissa [14] uvádí konduktometrické stanovení spalných produktů absorbovaných ve vhodném činidle po spálení vzorku v čistém kyslíku metodou prázdné trubice. I. Lysyj a J. E. Zarembo [15] popisují spektrofotometrickou mikro- a semimikrometodu pro stanovení malých množství síry v organických sloučeninách. Kombinují jednoduché spálení v kyslíkové bombě se spektrofotometrií pomocí choranilátu barnatého. Metoda je vhodná pro stanovení síry za přítomnosti kyselinotvorných prvků (chloru, fosforu a dusíku). Průměrné výsledky  $99,46 \% \pm 0,94 \%$  byly získány pro látky obsahující od  $5$  do  $42 \%$  S. Metoda je rovněž vhodná pro nižší obsahy síry ( $0,05-0,5 \%$ ) se vzorky vážícími  $20-50 \text{ mg}$ . M. Ellison [16] kombinuje spalování v kyslíkové atmosféře s redukcí spalných zplodin. Vzorek ( $5-15 \text{ mg}$ ) se spálí v láhvi naplněné kyslíkem,  $100 \text{ ml H}_2\text{O}_2$  a  $0,1 \text{ n NaOH}$  ( $10 \text{ ml}$ ) jako absorbentem. Absorbent a promývací zbytky se vnesou do aparatury, odpaří téměř k suchu a potom se zahřívají pod refluxem s redukční směsí obsahující  $\text{H}_2$  a  $\text{H}_3\text{PO}_2$  v proudu dusíku. Obsah sirovodíku se stanoví jodometricky. Mikrostanovením síry se rovněž zabývá R. A. Mergroyan a S. N. Tonakanyan [17].

Četné metody moderních postupů mikroanalytického stanovení celkového

obsahu sirných sloučenin jsou nejrůznějšími variacemi Schönigerova spalovacího postupu. Aplikacemi spalování na látky obsahující síru se zabývá C. Vickers a J. V. Wilkinson [18]. Je možno pracovat titrací alkalimetrickou, nebo titrací s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  [19]. Odměrné mikrostanovení organicky vázané síry uvádí R. N. Boos [20]. G. Giesselmann a I. Hagedorn stanovují z jediné navážky organické látky síru a chlor, resp. brom [21]. Výsledky souhlasí na  $\pm 1\%$  teoretické hodnoty. Podle údajů v literatuře [22] četné látky, zejména ty, které obsahují merkaptoskupiny a skupiny sulfonamidové dávají nízké výsledky při analýze spalovací metodou Cariovou. Schönigerova metoda je vhodná. H. Soep a P. Demoen [23] porovnávají tři metody pro stanovení síranů po spálení metodou Schönigerovou. Při první se používá titrace s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  na thoron, v druhé s  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  na alizarinsulfonát sodný a v třetí s  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  na ditizon. Jako nevhodnější byla autory vyhodnocena metoda třetí. Jiný postup [24] používající rovněž spalovací techniku Schönigerovu absorbuje kyslíčníky síry v bromové vodě a roztok titruje amperometricky se standardním roztokem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Průměrná relativní odchylka pro všechny analyzované sloučeniny (obsah síry v rozmezí 11–27 %) byla  $\pm 1\%$ . Stanovení je kompletní za 90 min. Jedinou rušící složkou jsou  $\text{PO}_4^{3-}$ . Pro titrační stanovení  $\text{SO}_4^{2-}$  po spálení organické látky metodou Schönigera byl uveden nový indikátor, kterým je 3-/o-arsenofenylazo-/6-karboxyfenylazo-/4,5 dihydroxynaftalen-2,7 disulfonové kyseliny, jehož příprava je v práci [25] popsána.

Pro stanovení celkového obsahu sirných sloučenin v kapalinách, zejména v naftách a benzinech snad nejpoužívanější v technických kontrolních laboratořích jsou postupy založené na spalování v lampě, v rozličných typech atomizerů a hořáků. Metody lampové jsou pravděpodobně nejběžněji používané v průmyslové praxi. Vyskytují se v nejrůznějších obměnách [26], [27], lišících se především konečným stanovením síranů. Společným nedostatkem všech těchto metod jsou nižší výsledky získané při analýze vzorků obsahujících elementární síru. Jsou způsobeny adsorpcí síry na knotě resp. na stěnách hořáku. Tento nepříznivý faktor byl uvedený na minimum modifikací lampové metody, která pracuje v kontrolované atmosféře  $\text{CO}_2\text{—O}_2$  [28]. Výsledky pro elementární síru jsou 98 %. Spalování probíhá v kapilárním hořáku na křemenném knotě. Spalovací rovnováha se ustálí za několik minut. Absorpce spalných produktů probíhá v 10 ml 1,5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Typ absorberu a potřebná koncentrace  $\text{H}_2\text{O}_2$  byly přezkoušeny experimentálně. Stanovení výsledné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bylo provedeno neutralizační titrací na achromatický indikátor. Beckmanův atomizér [29] umožňuje stanovení všech typů síry v petrolejových vzorcích od nízkovroucích naft až po oleje. Na aparatuře založené na principu atomizéru pracuje i další metoda [30]. Vyžaduje však spálení značného množství vzorku.

Metoda popsána Haslamem a Squirrelem [31] pro stanovení síry v polymethylmetakrylátu byla dále zdokonalena, aby se získala větší rychlost a eliminovaly se mnohé chyby. Vzorek se spálí elektricky v atmosféře kyslíku. Spalné produkty se absorbují v alkalickém roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  se stanoví turbidimetricky. Pro standardní směsi kyseliny benzoové a benzylthiuronium chloridu (obsahující 0,019–0,16 % S) a síry prostého polymethylmetakrylátu a benzylthiuronium chloridu (0,009–0,049 % S), průměrná chyba byla 0,006 % resp. 0,0025 %. Tato metoda je aplikovatelná pro stanovení malých množství síry v dalších organických sloučeninách. Pro kvantitativní rozklad

organických sloučenin byla použita poplatinovaná Parroova bomba [32]. V. Pechanec [33] látku spaluje v trubici v proudu kyslíku na oxidech  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$ , kde se spalné zplodiny sirných sloučenin absorbují jako  $MnSO_4$ . Tento varem s destilovanou vodou se vymyje a množství  $Mn^{2+}$  ekvivalentní síře se stanoví komplexometricky. Bylo provedeno porovnání různých spalovacích metod [34], při kterém bylo zjištěno, že použitý kyslík musí být zbaven nečistot předběžným spálením. Jeho rychlost má být taková, aby zaručila kompletní spálení a rovněž i absorpci  $SO_2$  ve vodném roztoku  $H_2O_2$ . Pro rychlé stanovení síry W. B. Boyes a H. C. Wilkinson [35] porovnávají metodu spalování v bombě a Sheffieldovu metodu vysokotepebního rozkladu. První byla uvedenými autory vyhodnocena jako přesnější. Byla rovněž vypracována zjednodušená metoda pro stanovení uhlíku, vodíku a síry v pevných a kapalných palivech [36]. Pracuje ve speciálně upravené spalovací křemenné trubici. Vzorky po zplynění v atmosféře dusíku v parách přecházejí do kyslíku, kde se spalují. Kritické hodnocení stanovení síry v organických sloučeninách s kovovým stříbrem jako adsorbentem podává J. P. Dixon [37]. Vzorek je spálený metodou prázdné trubice podle Ingrama [38], kysličníky síry se adsorbují na elektrolyticky připraveném stříbre. Kysličníkům ekvivalentní množství  $Ag^+$  se extrahuje vroucí vodou a stanoví potenciometrickou titrací s 0,1 n KJ na skleněnou a stříbrnou elektrodu. Aby se získaly dostatečně nízké slepé pokusy pro stanovení mikromnožství síry, je nutno pro var a extrakci použít deionisovanou vodu, vymýti stříbro etanolem a etyléterem, před analýzou a v průběhu chlazení udržovat je pod atmosférou dusíku. V 25 mg vzorku může být stanoveno 10–15  $\mu g$  S s reprodukovatelností  $\pm 3 \%$ , ale  $Cl^-$  vážně ruší. J. F. Crow, J. P. Dux a L. H. Phifer [39] stanovují spalováním v atmosféře kyslíku celkový obsah síry ve viskose. Spalné plyny se absorbují v 30%  $H_2O_2$ . Absorpční roztok se titruje se standardním 0,005 m  $Ba(ClO_4)_2$  na thoron jako indikátor. Paralelní stanovení trvá 30 minut. Přesnost je dobrá. Metodu vhodnou pro stanovení 10–300 ppm síry v organických pevných látkách, voscích a olejích uvádějí E. W. Seefield a J. W. Robinson [40]. Martin a Floret [41] uvádějí přístroj a postup pro spalování širokého rozmezí vzorků organických látek při analýzách fluoru, chloru, bromu, jodu, síry a bóru. Podle této metody se organické sloučeniny pyrolyzují v proudu čistého vodíku a plynná směs se potom spaluje na konci křemenné trubice v kyslíku. Nejsou zde uvedeny kvantitativní údaje. Bartels a Hoyme [42] diskutují různé spalovací postupy s hlediska aplikace komplexometrického stanovení spalných produktů síry. Zajímavý je postup V. Klimové a G. K. Muchiny [43] pro současné stanovení uhlíku, vodíku, síry a halogenů. Tato metoda je založená na faktu, že  $Co_2O_3$  zahříváný mezi 400–500 °C absorbuje sirné oxidy a nikoliv halogeny. Organická látka se spálí v proudu kyslíku v spalovací trubici, která obsahuje Pt spirálu zahřívanou na 900–950 °C a lodičky, na kterých je navrstveno elektrolyticky vysrážené stříbro a  $Co_2O_3$ . Vytvořená  $H_2O$  a  $CO_2$  se absorbují v anhydronu a askaritu, halogeny v stříbru zahříváném na 420 °C. Sirné oxidy se absorbují v  $Co_2O_3$  zahřátém na 470–500 °C pro látky obsahující chlor nebo jod, nebo na 410–430 °C pro látky obsahující brom. Sirné oxidy se extrahují z  $Co_2O_3$  vodou a titrují se s  $Ba(NO_3)_2$ . Fosfor a křemík nepřekážejí a mohou být stanoveny v popelu. A. Le Berre a J. Léger stanovují síru v organických produktech spalováním ve vysokofrekvenční peci [44]. Úpravou absorpce spalných produktů síry se zabývají H. J. Thomann a H. Auerbach [45].

### 1b. Stanovení celkového obsahu sirných sloučenin oxydaci na suché cestě v látkách anorganických

Stanovením síry v horninách, koncentrátech a dalších produktech neželezné metalurgie metodou spalovací se zabývá I. E. Jatsyk a P. I. Tokarev [46]. Navrhují četné variace pro stanovení 0,1–50 % S spalováním vzorku v proudu kyslíku s konečnou alkalimetrickou titrací. Vzorek (0,2 g) se smíchá s CuO práškem (0,4 g) a spálí se na porcelánové lodičce při 1300 °C s průtokem kyslíku 0,5 l/min. Při stanovení malých množství síry ve wolframu a molybdenu [47] se 2–3 g vzorku spalují při 1200 °C v proudu kyslíku. Produkovaný SO<sub>2</sub> se absorbuje v nasyceném vodném roztoku jodu udržovaném na konstantní teplotě 25 °C a množství síry se vypočítá ze změny elektrické vodivosti roztoku. Metoda je vhodná pro stanovení 10<sup>-4</sup> % S s relativní chybou pod 20 %. Stanovením síry v měděných slitinách se zabývá H. Stange [48]. Vzorek spaluje v proudu kyslíku při 1200–1300 °C a SO<sub>2</sub> stanovuje spektrofotometricky. M. N. Chepik [49] spalovací metodou stanovuje síru v kovovém teluru. Analýzu absorpčního roztoku provádí acidimetricky. C. Bloomfield [50] stanovuje vyšší obsahy síry v minerálech pomocí V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jako tavidla a SO<sub>2</sub> stanovuje spektrofotometricky. Stanovením síry v chromu se zabývají H. Rothman, J. Engel a H. Wirtz [51], kteří pracují spalováním v kyslíku. Uvádějí, že odporová pec dává nekompletní výsledky a chemické metody jsou pomalé, ale výhodné je spalování ve vysokofrekvenční peci při 1800 °C. Rychlé a přesné stanovení síry v uhlí [52] spaluje 0,1 až 0,2 g vzorku v kyslíkové láhvi na Pt–Rh katalyzátoru. B. Bieber, B. Vejmelek, Z. Večeřa stanovují uhlík a síru v oceli a litinách spalováním ve vysokofrekvenční peci [53]. Jemně rozdrčený vzorek se zde spálí ve vysokofrekvenčním poli v křemenné trubici. Ke vzorku se přidá Roseův kov nebo cín. Uhlík se stanovuje gasometricky, síra jodometricky. Při stanovení síry v litině byla studována spalovací metoda s hlediska vhodnosti V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jako tavidla [54]. Jsou zde diskutovány možné prameny chyb a dáno porovnání mezi třemi typy tavidla. Dále bylo studováno použití různých spalovacích urychlovačů pro odměrné stanovení uhlíku a síry v železných slitinách ve vysokofrekvenční indukční peci, která umožňuje rychlé zahřátí vzorku [55]. Coulometrickým stanovením síry se zabývají L. E. Hibbs a D. H. Wilkins [56]. Obsah síry až do 0,0001 % je zde stanoven adaptací obvyklé spalovací metody, při čemž vzniklý SO<sub>2</sub> se stanovuje dvěma rozličnými coulometrickými metodami R. A. Mott a H. C. Wilkinson [57] uvádějí, že při stanovení obsahu síry v uhlí a koksu, metoda Eschkova a metoda vysokotepebného spalování podle Sheffielda dávají stejné výsledky. Pro stanovení síry v uhlí je popisovaná odměrná metoda spalných produktů [58]. J. P. Williams, F. J. Farncomb a T. S. Magliocca [59] stanovují celkový obsah síry ve skle (0,01–1 % S) spálením v kyslíku při 1650 °C.

### 1c. Stanovení celkového obsahu sirných sloučenin oxydaci na suché cestě v plynech

Uvedený postup se pro analýzu plynných látek používá poměrně zřídka. Zde se častěji setkáváme se selektivní absorpcí a stanovením jednotlivých složek analyzovaného plynu odděleně.

Stanovením organicky vázané síry v atmosféře a jiných plynech se zabývá K. Günther [60]. Uvádí postup pro stanovení až 0,005 m mol/l plynu. Plyn

se spaluje ve vzduchu a produkty se absorbují v 3 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se titruje konduktometricky s  $\text{NaOH}$ . Metoda je rychlá a přesná. Spalování probíhá v křemenné trubici při 800 °C. Plyn může být analyzován přímo při zdroji nebo může být navzorkován v byretě. Stanovením stopových množství síry ve vzduchu se zabývá H. Zimmermann [61]. Citlivost Wickboldovy metody pro turbidimetrické stanovení  $\text{SO}_4^{2-}$  [62] byla v jeho práci zvýšena dvěstěkrát, takže nyní je možno přesně stanovit 1,0  $\mu\text{g S}$ .

## 2. Stanovení celkového obsahu siřných sloučenin oxydačí na cestě mokré

V současné světové literatuře analýzám výše uvedeného typu je věnována poměrně malá pozornost vzhledem k spalování cestou suchou. W. M. Shaw [63] pracuje plamenovou fotometrií při stanovení celkového obsahu síry v biologických materiálech. Organická siřná sloučenina (0,1 g) se digeruje se 70 %  $\text{HNO}_3$  a 70 %  $\text{HClO}_4$  1 : 1. Po kompletním odstranění kyselin a rozpouštění zbytku v zředěné  $\text{HCl}$  sírany se vysrážejí přidáním známého množství 0,0625 n  $\text{BaCl}_2$ . Filtrát se zkouší plamenovou spektrofotometrií při 515 nm pro stanovení  $\text{Ba}^{2+}$ . W. van Hees a E. Early modifikují Mottovu metodu pro stanovení pyritické síry v uhlí [64]. Kriticky byly přezkoušeny rozličné podmínky (doba, teplota, typ odpařovacích nádob) při oxydaci rostlinných látek s  $\text{HClO}_4$  a  $\text{HNO}_3$ . V této práci je navržen postup, který umožní stanovení celkového obsahu síry v organických látkách i v minerálech. O. Kšir, J. Jankovský a K. Follpracht [65], stanovují celkový obsah síry s použitím iontoměniče. Vzorek rozpouštějí ve směsi  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$ , případně za přídavku bromové vody a odpaří k suchu na vodní lázni. Nadbytek  $\text{HNO}_3$  se odstraní, zbytek se rozpustí v konc.  $\text{HCl}$  vřelé vodě a filtruje se. Filtrát se přejeje kolonou katexu FN/3—4 ml/min a kolona se promyje vodou. Stanoví se sírany.

## 3. Redukční metody pro stanovení celkového obsahu síry v organických a anorganických materiálech

Redukční metody pro stanovení celkového obsahu siřných sloučenin mohou pracovat buďto cestou suchou redukcí v atmosféře vodíku, nebo inertního plynu, postupy katalytickými resp. bez katalyzátorů, jednak redukují siřné sloučeniny cestou mokrou. Oba uvedené postupy stanovují ve výsledném vzorku společný produkt redukce siřných sloučenin —  $\text{H}_2\text{S}$ . Tyto analytické procesy pracují s látkami organickými i anorganickými.

### 3a. Redukční metody pro stanovení organických i anorganických siřných látek cestou suchou

Uvedeným postupem možno převádět siřné sloučeniny na sulfidy v podstatě dvěma způsoby. Je to rozklad alkalickými kovy a termická nebo katalytická hydrogenace vzorků. Nová metoda pro stanovení síry v kapalných palivech byla vyvinuta J. Jeníkem a J. Kalousem [66]. Tito autoři porovnávají známé stanovení síry podle Schönigera s jimi navrhovanou mineralisací kovovým hořčíkem. Je uvedeno, že obě metody dávají shodné výsledky, ale poslední je rychlejší. vyžaduje pro kompletní provedení jen 60—70 min. J. Patrick

a F. Schneider [67] používají pro detekci síry, dusíku a halogenů dispersí kovového sodíku v toluenu. Tato slouží nejen pro rozklad vzorků, ale redukuje veškerý dusík na amoniak. Podle této metody se 1  $\mu\text{g}$  až 1 mg látky vloží do kapilární trubičky na jednom konci zatavené a přidá se 5–10násobek disperse alkalického kovu. Při identifikaci sirných sloučenin se rozruší nadbytek sodíku etanolem, roztok se přenesse do čisté trubice a okyslí se s  $\text{HNO}_3$ .  $\text{H}_2\text{S}$  se identifikuje papírkem napojeným  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Redukcí kovovým draslíkem v zatavených kapilárách rozrušují organickou látku Večeřa a Spěvák [68]. Po vypuzení  $\text{H}_2\text{S}$  v proudu vodíku jej stanovují metodou metylenové modře. Byly vyvinuty rovněž postupy redukčního rozkladu organických látek s kovovým hořčíkem a vápníkem [69]. Poněkud odlišným postupem od Večeři a Spěváka [68] pracují při redukcí kovovým draslíkem L. Mázor, L. Erdey a T. Meisel [70]. A. Dirscherl [71] se zabývá kritickým hodnocením jodometrického stanovení CdS při metodě Zimmermannově. Autor upozorňuje, že dokonce relativně krátké působení nepříznivého rozmezí pH na reakční směs v průběhu oxydace CdS na elementární síru může způsobit, že tato probíhá příliš daleko. Jestliže směs se okyslí před přidávkem jodu, kritické rozmezí pH se rychle překročí, takže reakce přechodu  $\text{S}^{2-}$  na S je přísně stechiometrická. Podobnou problematikou se zabývá M. J. Maurice [72], který porovnává metodu jodometrického a komplexometrického stanovení  $\text{H}_2\text{S}$ . Redukci se zinkovými parami používá M. S. Kurchatov [73] při stanovení síry v rozličných materiálech (uhlí, ruda atd.). K redukcí je možno použít i Raney-niklového katalyzátoru. Na tomto principu pracují Trifonov, Ivanov a Pavlov [74], kteří redukcí vznikající  $\text{H}_2\text{S}$  stanovují polarografičky ze snížení vlny  $\text{Cd}^{2+}$ . Dokonalejší postup uvádí Granatelli [75], který aktivuje pro každou analýzu, odděleně navážené množství katalyzátoru, aby bylo možno přesně korigovat výsledky na obsah síry přítomné ve vlastním redukčním činidle a  $\text{H}_2\text{S}$  po absorpci v acetonicko-vodném roztoku NaOH stanovuje titračně s  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  na ditizon jako indikátor.

Katalytická hydrogenace sirných sloučenin je používána jako analytická metoda po čtené roky jak pro kvalitativní identifikaci sloučenin vznikajících hydrogenací [76], tak pro kvantitativní stanovení síry ve formě  $\text{H}_2\text{S}$ . Na tomto principu pracují všechny metody od Ter Meulena [77] až po Schultera [78], který se zabývá hydrogenačním stanovením síry v petrolejářských produktech. Vzorek se zahřívá v proudu vlhkého vodíku a plyny přecházejí nad niklovým katalyzátorem při 1200 °C. Produkovaný  $\text{H}_2\text{S}$  se absorbuje v 0,1 n NaOH a stanovuje se amperometrickou titrací s 0,2 n  $\text{HgCl}_2$ , při nízkých koncentracích metodou metylenové modře. Může být stanoveno až 1 ppm S. Jedna analýza trvá 30–45 minut. Na principu hydrogenačního katalytického rozkladu pracují M. N. Čumačenko a V. P. Mirošina [79] při mikrostanovení halogenidů a síry. Látka se zahřívá v proudu vodíku v křemenné trubici obsahující Pt při 850–950 °C.  $\text{H}_2\text{S}$  a halogenovodíky se absorbují v 30% KOH. Byla vyvinuta metoda kombinující hydrogenaci s technikou plynové chromatografie pro rychlé stanovení síry v mikrovzorcích prchavých organických látek [80]. Jsou popsány dvě modifikace. Jedna umožňuje stanovení síry ve vzorcích tak malého objemu, že stanovení uvedené složky jiným způsobem je nesnadné a zdlouhavé. Druhá poskytuje lepší přesnost, ale vzorku musí být 5–10 mg. Rozbor je skončen za 30 minut. Na principu hydrogenačním je stanovován celkový obsah sirných sloučenin i v plynech. Je možno postupovat buďto podle M. Popovského [82], který isoluje sirné



sloučeniny z plynu naadsorbováním na silikagelu a odtud je při 500 °C v proudu vodíku desorbuje. Stanovuje zde H<sub>2</sub>S metodou metylénové modře po hydrogenaci sirných sloučenin nad křemennými střepey při 1000 °C. Jedná se vlastně o zdokonalení metody Field—Oldachovy [81]. S uvedenou metodou se zabývá i Ja. Zelvenskaja [83], která ji aplikuje na četné další plynné směsi.

### 3b. Redukční stanovení celkového obsahu sirných sloučenin na cestě mokré

C. L. Luke [84] stanovuje síru v železe a oceli v koncentracích 0,0005 až 0,05 % absorpcí H<sub>2</sub>S uvolněného z kyselého roztoku vzorku směsi HJ a H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> v nadbytku amoniakálního roztoku ZnCl<sub>2</sub>. Tento roztok může potom být titrován s JO<sub>3</sub><sup>-</sup> standardisovaným pomocí vzorku železa nebo oceli o známém obsahu síry. Přesnost je v rozmezí ±20 %. Redukcí na mokré cestě pracují i P. Tyou a L. Humblet [85] při stanovení malých množství síry v oceli, čistém železe a kobaltu. Je možno stanovit odděleně síru sulfidickou a oxidovanou po její redukci s HJ a H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. Rychlým redukčním stanovením síry, zejména v sulfidických horninách, se zabývají další autoři [86]. V mnohých případech se nejedná o redukci ve vlastním slova smyslu, ale jen o uvolnění sulfidů, již v původním vzorku přítomných v této formě [87], [88]. Stanovením síry v kysličníku berylnatém se zabývá R. G. Richards [89].

### 4. Další metody pro stanovení celkového obsahu sirných sloučenin v anorganických a organických materiálech

Výše uvedené metody pro stanovení celkového obsahu sirných sloučenin jsou zdlouhavé, takže nejsou vhodné pro kontinuální kontrolu technologických procesů. Z uvedeného důvodu se často přistupuje k radiometrickému typu stanovení [90]—[96], v literatuře se objevuje pro rychlé kontrolní operace i použití emisní spektrografie [97]—[101]. Tyto metody jsou většinou použitelné i pro stanovení obsahu fosforu a arsenu a jsou vypracované pro kontrolu naftařských produktů a ocelí. Při analýze zejména hornin a rud se často setkáváme s poněkud zdlouhavějšími postupy nejrůznějších způsobů tavení. Např. W. Ricke [102] postupným tavením jemně rozemletých silikátových minerálů a hornin s Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> při 650 °C oxyduje sirné sloučeniny na SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, který stanovuje v metanolicím roztoku titrací s roztokem BaCl<sub>2</sub>. Pro stanovení mikromnožství sulfidů a síry v kovech byla vyvinuta fotometrická metoda založená na sledování katalytické jod-azidové reakce [103].

### LITERATURA

- [1] Dixon, J. P.: *Analyst* 86 (1961), 597
- [2] Swift, H.: *Analyst* 86 (1961), 621
- [3] Mitsui, T., Sato, H.: *Mikrochim. Acta* (1956), 1603
- [4] Ingram, G.: *Mikrochim. Acta* (1956), 877
- [5] Belcher, R., Fildes, J. E.: *Anal. Chim. Acta* 26 (1962), 155
- [6] Ishidate, M., Kimura, E.: *Japan Analyst* 8 (1959), 733.
- [7] Tetsuo Mitsui, Hiromu Sato: *Mikrochim. Acta* (1956), 1603
- [8] Toshiharo Onoe, Chizuru Furukawa, Hiro Otsuka: *Ann. Rep. Takamine Lab.* 11 (1959), 100
- [9] Pella, E.: *Mikrochim. Acta* (1961), 472

- [10] Sudo T., Shimoe, D., Tsujii, T.: Japan Analyst 9 (1960), 109
- [11] Lebedeva, A. J., Novožilova, J. V.: Žur. Anal. Chim. 16 (1961), 223
- [12] Sokolova, N. V., Orestova: Žur. Anal. Chim. 14 (1959), 472
- [13] British Standards Institution: B. S. 1428: Part A4 1960, pp. 11
- [14] Malissa, H.: Mikrochim Acta. (1960), 127
- [15] Lysyj, I., Zarembo, J. E.: Microchem. J., 3, (1959), 173
- [16] Ellison, M.: Analyst 87 (1962), 389
- [17] Mergoyan, R. A., Tonakanyan, S. N.: Izv. Akad. Nauk Arm. SSR, Chim Nauk 15 (1962), 33
- [18] Vickers, C., Wilkinson, J. V.: J. Pharm. Pharmacol. 13 (1961), 72
- [19] Fritz, J. S., Yamamura, S. S.: Anal. Chem. 27 (1955), 1461
- [20] Boos, R. N.: Analyst 81 (1959), 633
- [21] Giesselmann, G., Hagedorn, J.: Mikrochim Acta (1960), 390
- [22] Steyermark, A., Bass, E. A., Jouston, C. C., Dell, J. C.: Microchem J. 4 (1950), 55
- [23] Soep, H., Demoen, P.: Microchem. J. 4, (1960), 77
- [24] Iismaa, O.: J. Aust. Inst. Agric. Sci. 25 (1959), 136
- [25] Novikova, K. F., Basargin, N. N.: Žur. Anal. Chim. 16 (1961), 348
- [26] Lane, W. H.: Anal. Chem. 20 (1948), 1045
- [27] Hale, C. C., Quiram, E. R.: Anal. Chem. 29 (1957), 383
- [28] Battles, W. R.: Anal. Chem. 29 (1957), 1338
- [29] Hinsvark, O. N., O'Hara, F. J.: Anal. Chem. 29 (1957), 1318
- [30] Wickbold, R.: Angew. Chem. 69 (1957), 530
- [31] Haslam, J., Squirrel, D. C. M.: J. Appl. Chem. 11 (1961), 244
- [32] Bailey, J. J., Gehring, D. G.: Anal. Chem. 33 (1961), 1760
- [33] Pechanec, V.: Collection Czech. Chem. Commum. 27 (1962), 8
- [34] Blazejak, D., Ditzgess: Arch. Eisenhüttenw., 31, (1960), 717
- [35] Boyes, W. B., Wilkinson, H. C.: Metallurgia, Manch. 62 (1960), 129
- [36] Radmacher, W., Hoverath, A.: Brennst. Chemie, 41, (1960), 304
- [37] Dixon, J. P.: Talanta 4 (1960), 221
- [38] Ingram, G.: Chem & Ind. (1956), 103
- [39] Crow, J. F., Dux, J. P., Phifer, L. H.: Tappi 43 (1960), 620
- [40] Seefeld, E. W., Robinson, J. W.: Anal. Chim. Acta 22 (1960), 61
- [41] Martin, F., Floret, A.: Chim. Anal. 41 (1959), 181
- [42] Bartels, U., Hoyme, H.: Chem. Tech. Berlin 11 (1959), 600
- [43] Klimova, V. A., Muchina, G. K.: Izv. akad. Nauk SSSR 12 (1959), 2248
- [44] Le Berre, A., Léger, J.: Chim. Anal. 42 (1960), 191
- [45] Thomann, H. J., Auerbach, H.: Giessereitechnik 7 (1961), 337
- [46] Jatsyk, I. E., Tokarev, P. I.: Ref. Žur. Chim. (1961), bstr. No 14D 106
- [47] Jurkevič, Ju. N., Ščerbakov, V. G.: Žur. anal. chim. 16 (1961), 617
- [48] Stange, H., Lehman, G.: Chem. Tech. Berlin 13 (1961), 595
- [49] Cheptik, M. N.: Metallurg. i Chim. Prom. Kazach. Nauk. Techn. Sb. 11 (1961), 50
- [50] Bloomfield, C.: Analyst 87 (1962), 586
- [51] Rothman, H., Engel, J., Wirtz, H.: Z. Erzberg. Metallhüttenw. 13 (1960), 263
- [52] Bhattacharyya, A. C., Bhaduri, B. P.: J. Sci. Ind. Res. India, B. 19 (1960), 212
- [53] Bieber, B., Vejmlék, B., Večeřa, Z.: Hutn. Listy 14 (1959), 700
- [54] Green, H.: Metallurgia Manch. 60 (1959), 229
- [55] Goto, H., Watanabe, T., Suzuki, K.: J. Japan Inst. Metals. Sendai 22 (1958), 233
- [56] Hibbs, L., Wilkins, D. H.: Anal. Chim. Acta 20 (1959), 344
- [57] Mott, R. A., Wilkinson, H. C.: Brennst. Chemie 38 (1959), 212
- [58] Majumdar, S. K., Bauerjee, N. G.: J. Instn. Chem. India 29 (1957), 213
- [59] Williams, J. P., Farncomb, F. J., Magliocca, T. S.: J. Amer. Ceram. Soc. 40 (1957), 352
- [60] Günther, K.: Brennst. Chem. 41 (1960), 326
- [61] Zimmermann, H.: Angew. Chem. 71 (1959), 336
- [62] Wickbold, R.: Angew. Chem. 65 (1953), 159
- [63] Shaw, W. M.: J. Agric. Food Chem. 9 (1961), 18
- [64] van Hees, W., Early, E.: Fuel, London, 38 (1959), 425
- [65] Kštr, O., Jankovský, J., Follpracht, K.: Rudy 6 (1958), 1
- [66] Jeník, J., Kalous, J.: Paliva 41 (1961), 329
- [67] Patrick, J., Schneider, F.: Mikrochim Acta. (1960), 970
- [68] Večeřa, M., Spěvák, A.: Chem. Listy 50 (1956), 765
- [69] Terentev, A. P., Fedosejev, P. N., Ivašova, N. P.: Izv. Vysš. Učebn. Zavedenij. chim. i chim. Technol, 2 (1959), 54

- [70] *Mázor, L., Erdey, L., Meisel, T.*: Mikrochim. Acta (1960), 412  
 [71] *Dirscherl, A.*: Mikrochim Acta (1957), 421  
 [72] *Maurice, M. J.*: Z. Anal. Chem. 157 (1957), 89  
 [73] *Kurchatov, M. S.*: Zavod. Lab. 23, (1957), 1294  
 [74] *Trifonov, A., Ivanov, T., Pavlov, D.*: Compt. rend. acad. bulgare sci. 7, (1954), 1  
 [75] *Granatelli, L.*: Anal. Chem. 31, (1959), 434  
 [76] *Thompson, C. J., Coleman, H. J., Ward, C. C., Rall, H. T.*: Anal. Chem. 32 (1960), 424  
 [77] *Scott, W. W.*: Scotts Standard Methods of Chemical Analysis, 5th. ed. p. 2509, Van Nostrand, New York (1939)  
 [78] *Schulter, E. C., Parry, E. P., Matsuyama, G.*: Anal. Chem. 32 (1960), 413  
 [79] *Čumačenko, M. N., Mirošina, V. P.*: Zavod. Lab. 26 (1960), 1084  
 [80] *Okuno, J., Morris, J. C., Haines, W. E.*: Anal. Chem. 34 (1962), 1427  
 [81] *Field, Oldach*: Ind. Chem. Anal. Ed. 18 (1946), 668  
 [82] *Fogo, K. J., Popovski, M.*: Anal. Chem. 21 (1949), 734  
 [83] *Zelvenskaja, Ja., Gruzinceva, A. N.*: Zavod. Lab. 3 (1955), 288  
 [84] *Luke, C. L.*: Anal. Chem. 31 (1959), 1393  
 [85] *Tyoub, P., Humblet, L.*: Talanta 3 (1960), 232  
 [86] *Kiba, T., Akaza, J., Sugishita, N.*: Bull. Chem. Soc. Japan 30 (1957), 972  
 [87] *Fedorov, A. A., Krišeckaja, A. M., Linkova, F. V.*: Zavod. Lab. 27 (1961), 1460  
 [88] *Vasudeva Murthy, Sharada, K.*: Analyst 85 (1960), 299  
 [89] *Richards, R. G.*: A. E. R. E. Report AERE-AM, 86, (1962)  
 [90] *Hughes, H. K., Wilczewski, J. W.*: Anal. Chem. 26 (1954), 1889  
 [91] *Pegg, E. E., Pollock, J. S.*: Erdöl u. Kohle 14 (1961), 367  
 [92] *Horányi, G., Kaposi, O.*: Magyar Kém. Foly 67 (1961), 491  
 [93] *Csányi, P. F., Horányi, G., Kaposi, O.*: Magyar Kém. Foly 67 (1961), 232  
 [94] *Yao, T. C., Porsche, F. W.*: Anal. Chem. 31 (1959), 2010  
 [95] *Ljast, I. C., Všivcev, A. D.*: SSSR Pat. 126, 940 (1. 2. 1960)  
 [96] *Michejeva, L. M., Vichitill, I.*: Žur. Anal. Chim. 17 (1962), 84  
 [97] *Berezin, I. A., Alexandrovič, K. V.*: Žur. Anal. Chim. 16 (1961), 613  
 [98] *Kripski, A. M.*: Sb. Dokl. T. Nauk.-Techn. Konf. Spekt. Anal., Minsk (1956), 22  
 [99] *Kudymov, B. Ja., Malinina, V. J., Varlamov, V. P.*: Zavod. Lab. 25 (1959), 583  
 [100] *Jones, R. A.*: Anal. Chem. 33 (1961), 71  
 [101] *Demjančuk, A. S.*: Automat. Svarka (1959), 82  
 [102] *Ricke, W.*: Geochim. et Cosmochim. Acta 21 (1960), 35  
 [103] *Babko, A. K., Markova, L. V.*: Zavod. Lab. 25 (1959), 1283

## РЕЗЮМЕ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЯРМИЛА ДОКЛАДАЛОВА

Реферат, приводящий методы для определения суммарного содержания сернистых соединений в органических и неорганических веществах.

## SUMMARY

### THE METHODS FOR THE DETERMINATION OF TOTAL CONTENT OF SULPHUR COMPOUNDS IN ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS

JARMILA DOKLÁDALOVÁ

The review about methods for the determination of total content of sulphur compounds in organic and inorganic materials.