



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 13.09.76 (P. 192409)

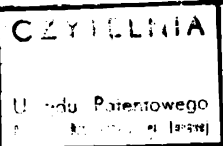
Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 28.03.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1980

Int. Cl.<sup>2</sup>

G01N 21/02



Twórcy wynalazku: Krystyna Zdybiewska, Maria Norman-Wójcik,  
Stanisław Wichner

Uprawniony z patentu: Kombinat Górniczo-Hutniczy „Orzeł- Biały”,  
Piekary Śląskie (Polska)

**Spektrofotometryczny sposób szybkiego oznaczania zawartości  
wolnego dwusiarczku węgla w ksantogenianach**

1

Przedmiotem wynalazku jest spektrofotometryczny sposób szybkiego oznaczania wolnego dwusiarczku węgla w ksantogenianach przez ekstrakcję tego dwusiarczku.

W procesie produkcji ksantogenianów stosuje się jako materiały wyjściowe, sproszkowany wodorotlenek sodu, alkohol etylowy i dwusiarek węgla. Dla właściwego przebiegu reakcji wszystkie te składniki stosuje się w nadmiarze z góry przewidując, że nie przereagowane ich resztki znajdują się w produkcie reakcji. Najbardziej niepożądanym w produkcie reakcji są pozostałości nie przereagowanego dwusiarczku węgla.

Składnik ten jest związkiem toksycznym i niebezpiecznym z uwagi na tworzenie się mieszaniny wybuchowej z powietrzem w szerokim zakresie stężeń. Przekroczenie dopuszczalnych stężeń tego składnika w gotowym produkcie stanowi duże zagrożenie w czasie transportu i magazynowania i jego użytkowania w szczególności w procesach flotacyjnych.

Z tych względów duże znaczenie ma dokładność i szybkość ilościowego oznaczania wolnego dwusiarczku węgla w ksantogenianach.

Dotychczasowe metody oznaczania dwusiarczku węgla według patentu PRL nr 63 582 polegają na jego wyekstrahowaniu za pomocą węglowodorów alifatycznych nasyconych, takich jak: lekka i apteczna benzyna lub eter naftowy. Do zawartego w tym ekstrakcie dwusiarczku węgla dodaje się

2

kompleksotwórczego odczynnika celem utworzenia barwnego związku i pomiarze jego ekstynkcji w zakresie pasma widzialnego. Najczęściej do pomiaru wykorzystuje się żółte zabarwienie dwuetylo-

5 -dwutiokarbaminianu miedziowego.  
Badaną próbkę ksantogenianu ekstrahuje się pięciokrotnie apteczną benzyną, a następnie połączone ekstrakty przenosi się do kolby pomiarowej o pojemności 50 ml i uzupełnia benzyną. Po wymieszaniu odmierza się 10 ml ekstraktu do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml i uzupełnia roztworem wiążącym dwusiarek węgla, którym jest alkoholowy roztwór octanu miedzi z dwuetyloaminą. Ma to na celu utworzenie barwnego kompleksu dwuetylodwuutiokarbaminianu miedziowego, którego żółte zabarwienie jest wprost proporcjonalne do stężenia dwusiarczku węgla w próbce. Pomiaru ekstynkcji dokonuje się na spektrofotometrze w zakresie pasma widzialnego przy długości fali  $\lambda = 430$  nm.

20 Wadą opisanego postępowania jest to, że oddzielenie siarczku z próbki wymaga co najmniej pięciokrotnego ekstrahowania, jak również konieczność utworzenia barwnego kompleksu. Operacje te są pracochłonne i przedłużają czas analizy. Wymagają zwiększenia zużycia odczynników chemicznych i kalibrowanego szkła laboratoryjnego. Przedłużający się czas analizy zwiększa stopień narażenia pracownika wykonującego oznaczenie na toksyczne działanie dwusiarczku węgla.

Krzywa ekstrakcji dwusiarczku węgla według tej metody wskazuje, że jego zawartość w badanej próbce w miarę prowadzonej ekstrakcji maleje asymptotycznie. Dowodzi to, że bardzo trudno jest osiągnąć całkowite wyodrębnienie oznaczanego składnika z próbki. Na wynik pomiaru ekstynkcji w pasmie widzialnym, wpływa również stopień czystości użytego ekstatentu, którego ewentualne zabarwienie nakłada się na pomiar ekstynkcji barwnego kompleksu, zniekształcając wynik pomiaru.

Szczególną wadą dotychczasowej metody oznaczania dwusiarczku węgla jest użytkowanie w praktyce aptecznej benzyny lub eteru naftowego jako ekstrahentu. Odczynniki te charakteryzują się niską temperaturą wrzenia (poniżej 40°C) i wysoką prężnością par, stwarzającą niebezpieczeństwo pożaru i wybuchu.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie lub co najmniej ograniczenie niedogodności występujących w dotychczasowej metodzie oznaczania dwusiarczku węgla w szczególności zaś wyeliminowanie tworzenia barwnego kompleksu wymagającego wielu operacji analitycznych i ograniczenia wielokrotności ekstrakcji dwusiarczku węgla z ksantogenianów. Dla osiągnięcia tego celu stawia się do rozwiązania zadanie znalezienia takiego ekstrahenta, który umożliwi bezpośredni pomiar dwusiarczku węgla, bez potrzeby tworzenia barwnego kompleksu, a ponadto określenia długości fali w ultrafiolecie, która umożliwi ten pomiar.

Stwierdzono na podstawie wielu doświadczeń, że zadanie te spełniają niektóre związki z grupy węglowodorów aromatycznych lub cyklicznych o czystości cz.d.a. Zawarty w badanej próbce dwusiarek węgla ekstrahuje się alternatywnie za pomocą benzenu, toluenu lub cykloheksanu. Ekstrakcję jednym z wymienionych ekstrahentów prowadzi się trzykrotnie, a z połączonych roztworów mierzy się wprost absorpcję dwusiarczku węgla na spektrofotometrze w pasmie ultrafioletu. Wyznaczono najbardziej optymalną długość fali pomiaru dwusiarczku węgla w ultrafiolecie, która wynosi  $\lambda = 319,8$  nm. Własne widmo węglowodorów alifatycznych w całym zakresie ultrafioletu wyklucza możliwość ich zastosowania do pomiaru absorpcji dwusiarczku węgla wprost z roztworu ekstrahowanego.

Sposób według wynalazku pozwala na dwukrotne skrócenie czasu oznaczania dwusiarczku węgla oraz na zmniejszenie zużycia odczynników chemicznych i kalibrowanego szkła laboratoryjnego. Użyty ekstrahent — benzen ma w porównaniu do aptecznej benzyny i eteru naftowego znacznie wyższą temperaturę wrzenia (65°C), co w poważnym stopniu zmniejsza zagrożenie pożarowe i wybuchowe. Ponadto w analizie spektrofotometrycznej benzen nie wykazuje swojego widma przy długości fali  $\lambda = 319,8$  nm, dzięki czemu pomiar absorpcji

dwusiarczku węgla wolny jest od koincydencji. Zmniejszona ilość operacji ogranicza możliwość powstawania błędów przypadkowych.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w opisie przykładu jego wykonania. Próbkę ksantogenianu etylosodowego wielkości 0,5 g umieszcza się w próbówce polietylenowej, dodaje 5 ml benzenu i zamyka szczelnie przykrywką. Po kilkukrotnym wytrząsaniu odwirowuje się osad. Ciecz znad osadu przenosi się ilościowo do szklanej próbówki z doszlifowanym korkiem o pojemności 25 ml. Ekstrakcję tę powtarza się jeszcze dwukrotnie. Połączone ekstrakty miesza się starannie i z roztworu bezpośrednio wykonuje się pomiar absorpcji przy długości fali  $\lambda = 319,8$  nm w odniesieniu do benzenu o czystości cz.d.a. Zawartość wolnego dwusiarczku węgla w badanej próbce odczytuje się wprost ze sporządzonej krzywej wzorcowej fig. 2 ujmującej zależność absorpcji od stężenia dwusiarczku węgla. Krzywą wzorcową sporządza się na podstawie pomiarów wykonanych analogicznie jak w toku pomiaru właściwej analizy z tym, że zamiast ekstraktów dwusiarczku węgla z próbki stosuje się wzorcowe roztwory dwusiarczku węgla w benzenie o znanym jego stężeniu.

Innym przykładem wykonania wynalazku jest oznaczenie dwusiarczku węgla za pomocą ekstrakcji cykloheksanem. Zamiast benzenu do ekstrakcji 0,5 g próbki ksantogenianu etylosodowego stosuje się cykloheksan. Ekstrakcję przeprowadza się w temperaturze 20°C, trzykrotnie porcjami po 5 ml ekstrahenta. Połączone ekstrakty przenosi się do kuwety kwarcowej i dokonuje pomiaru absorpcji na spektrofotometrze przy długości fali  $\lambda = 319,8$  nm w odniesieniu do czystego cykloheksanu. Zawartość wolnego dwusiarczku węgla w badanej próbce odczytuje się wprost ze sporządzonej krzywej wzorcowej ujmującej zależność absorpcji od stężenia dwusiarczku węgla. Krzywą wzorcową sporządza się na podstawie pomiarów wykonanych analogicznie jak w toku pomiaru właściwej analizy z tym, że zamiast ekstraktów dwusiarczku węgla z próbki stosuje się wzorcowe roztwory dwusiarczku węgla w cykloheksanie o znanym jego stężeniu.

#### Zastrzeżenie patentowe

Spektrofotometryczny sposób oznaczania zawartości wolnego dwusiarczku węgla w ksantogenianach przez ekstrakcję tego dwusiarczku, **znamienny tym**, że ekstrakcję przeprowadza się alternatywnie benzenem, toluenem lub cykloheksanem o stopniu czystości cz.d.a, przy czym w otrzymanym ekstrakcie mierzy się wprost wielkość absorpcji światła na spektrofotometrze w pasmie ultrafioletu przy długości fali  $\lambda = 319,8$  nm.

