

## Stanovenie chrómu difenylkarbazidom vo vodách s vyšším obsahom minerálnych látok

A. BÍLIKOVÁ, V. BÍLIK

*Výskumný ústav vodného hospodárstva,  
Bratislava*

*Chemický ústav Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

Opisuje sa modifikácia difenylkarbazidovej metódy na stanovenie mikrogramových množstiev chrómu za prítomnosti väčších množstiev solí vápenatých, resp. strontnatých a bárnatých. Na vytvorenie kyslého prostredia sa používa kyselina trichlóroctová, v prítomnosti ktorej okamžite vzniká veľmi stály farebný komplex. Metóda je špecifická a veľmi citlivá.

Na určenie mikrogramových množstiev chrómu sa najviac používa difenylkarbazidová metóda, ktorá je založená na oxidácii difenylkarbazidu s Cr(VI) v kyslom prostredí, pričom sa zároveň vytvára farebná komplexná zlúčenina [1, 2]. Na vytvorenie kyslého prostredia sa používa kyselina sírová [3—11], prípadne zmesi kyseliny chloristej, sírovej, dusičnej a fluorovodíkovej [12] alebo kyseliny sírovej, fosforečnej a dusičnej [13, 14], ktoré v niektorých prípadoch slúžia zároveň i na zmineralizovanie vzorky. Štandardné metódy [15—17] odporúčajú na stanovenie chrómu vo vodách difenylkarbazidovú metódu za použitia kyseliny sírovej a peroxidvojsíranu amónneho.

Použitie kyseliny sírovej pri vodách s vyšším obsahom solí vápenatých, resp. strontnatých a bárnatých je nevhodné s ohľadom na vzniknutý zákal, spôsobený vylučovaním príslušných síranov. Kyselina chlorovodíková a kyselina dusičná majú nepriaznivý vplyv predovšetkým na stálosť vzniknutého farebného komplexu. Pri použití kyseliny chlorovodíkovej môže takisto vzniknúť zákal vylúčením niektorých nerozpustných chloridov (Hg, Ag, Pb), čo môže znemožniť priame fotometrické meranie. Kyselina dusičná je nevhodná, keďže oxiduje i samotné činidlo. Z uvedených dôvodov sme zisťovali podmienky stanovenia chrómu difenylkarbazidovou metódou so zameraním na vody s vyšším obsahom minerálnych látok.

### Experimentálna časť

Absorbancia skúmaných roztokov sa stanovovala na Pulfrichovom fotometri za použitia filtra S-55 v 1 cm a 2 cm kyvetách. Absorpčné krivky sa merali na spektropolarimetri model ORD/UV-5 (fy Jasco).

### Reagencie

1. difenylkarbazid, 1 % roztok v 96 % etanole;
2. kyselina trichlóroctová, 1 M vodný roztok;

3. hydroxid draselný, 1 M vodný roztok;
  4. peroxid vodíka, 30 % roztok;
  5. základné štandardné roztoky Cr(VI) ( $K_2Cr_2O_7$ ) a Cr(III) ( $Cr_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ ) s obsahom 1 mg chrómu v 1 ml. Z týchto základných roztokov sa pripravili vždy čerstvé pracovné roztoky chrómu s obsahom 10  $\mu$ g v 1 ml.
- Použité chemikálie boli čistoty p. a.

### Stanovenie Cr(VI)

Do 10—90 ml skúmanej vzorky vody obsahujúcej 5—100  $\mu$ g Cr(VI) sa pridá 2 ml 1 M kyseliny trichlóroctovej, 1 ml 1 % alkoholického roztoku difenylkarbazidu a doplní sa do 100 ml destilovanou vodou. Meria sa po 10 minútach oproti slepému pokusu v 1 cm alebo 2 cm kyvetách pri 540—550 nm, resp. na Pulfrichovom fotometri za použitia filtra S-55.

### Stanovenie celkového obsahu chrómu

Do skúmanej vzorky vody sa pridá 1 ml 1 M roztoku hydroxidu sodného, roztok sa zahreje na 80—90 °C a po pridaní 0,5 ml 30 % roztoku peroxidu vodíka sa nechá stáť 30—40 minút. Nadbytok  $H_2O_2$  sa potom odstráni varom. Po okyslení s 2 ml 1 M roztoku kyseliny trichlóroctovej sa pridá 1 ml 1 % roztoku difenylkarbazidu a doplní sa destilovanou vodou na objem 100 ml. Ďalej sa postupuje ako pri stanovení Cr(VI). V prípade menších množstiev vápenatých solí je časovo výhodnejšia oxidácia chrómu peroxodvojsíranom amónnym [17].

Obsah Cr(III) sa zistí z rozdielu stanovenia Cr(VI) a celkového obsahu chrómu.

Kalibračná krivka sa urobí postupom opísaným pri stanovení Cr(VI) (tab. 1).

Tabuľka 1

Hodnoty kalibračnej krivky

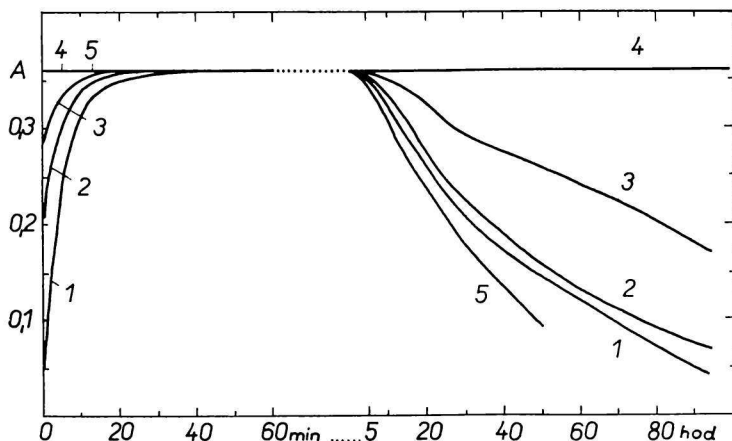
$\mu$ g Cr(VI)	Absorbancia
5	0,020
10	0,050
20	0,125
30	0,180
40	0,240
50	0,295
70	0,420
80	0,480
90	0,540
100	0,580

### Výsledky a diskusia

Štandardné metódy [15—17] na stanovenie chrómu difenylkarbazidom sa ukázali ako nevhodné pre vody s vyšším obsahom vápnika, keďže pri okyslení vzorky vody kyselinou sírovou, prípadne aj pri použití peroxodvojsíranu

amónneho na oxidáciu Cr(III) sa vápnik v skúšanej vzorke vylúči vo forme  $\text{CaSO}_4$  a spôsobí zákal vody. Pri tejto modifikácii môžu rovnako rušivo pôsobiť aj soli bárnate a strontnate (rozpustnosť v 100 g destilovanej vody pri 20 °C je  $2,0 \cdot 10^{-1}$  g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $1,48 \cdot 10^{-2}$  g  $\text{SrSO}_4$  a  $2,3 \cdot 10^{-4}$  g  $\text{BaSO}_4$  [18].

Na vytvorenie kyslého prostredia sme použili kyselinu trichlóroctovú, ktorá má dostatočne vysokú disociačnú konštantu. Farebný komplex vzniká rovnako rýchlo ako pri použití minerálnych kyselín, je rovnako intenzívny a pritom podstatne stálejší. Vyvolanie farebného komplexu s kyselinou dichlóroctovou, monochlóroctovou a octovou za rovnakých podmienok je postupne pozvoľnejšie a závisí od disociácie príslušnej kyseliny. Po určitom čase (obr. 1) sa však dosahuje rovnaká intenzita sfarbenia ako pri kyseline trichlóroctovej, resp. kyseline sírovej, v prítomnosti ktorých sa roztok sfarbuje prakticky okamžite. Stálosť farebného komplexu závisí od použitej kyseliny. Z hodnôt absorpcie v závislosti od času (obr. 1) vyplýva, že najmenej stály farebný komplex vzniká za použitia kyseliny sírovej a jeho stálosť vzrastá postupne pri použití kyseliny octovej, monochlóroctovej, dichlóroctovej a trichlóroctovej. V prostredí kyseliny trichlóroctovej sa pokles absorpcie nezistil ani po 94 hodinách, kým v prípade kyseliny sírovej nastáva pokles už po 5 hodinách. Absorpčné maximum pri všetkých sledovaných kyselinách pri 540–550 nm je rovnaké a molárna absorptivita má hodnotu 30 300. Za použitia kyseliny trichlóroctovej závislosť absorpcie od koncentrácie je v rozmedzí 0–100  $\mu\text{g}$  Cr(VI) lineárna (tab. 1).



Obr. 1. Vplyv kyseliny octovej (1); kyseliny monochlóroctovej (2); kyseliny dichlóroctovej (3); kyseliny trichlóroctovej (4); kyseliny sírovej (5) na vytvorenie a stálosť farebného komplexu.

Pri stanovení celkového obsahu chrómu vo vodách sa na oxidáciu Cr(III) používa peroxidvojsíran amónny. Okrem toho sa preskúšali aj ďalšie oxidačné činidlá, ako je  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ , z ktorých sa osvedčil  $\text{H}_2\text{O}_2$  v alkalickom prostredí. Oxidácia peroxidvojsíranom amónnym je časovo výhodnejšia a možno ju použiť v prípadoch, keď je prítomnosť vápnika nižšia ako hranica rozpustnosti  $\text{CaSO}_4$  v reakčnom roztoku.

Sledovaním rušivých vplyvov sa zistilo, že metóda je na stanovenie chrómu prakticky selektívna. Preskúmané ióny, a to Hg(II), Mo(VI), Ag(I), Zn(II), Fe(III), Cu(II) a V(V), s ktorými difenylkarbazid poskytuje farebné komplexy, s výnimkou vanádu rušia len v prítomnosti nad 1000  $\mu\text{g}$  jednotlivého iónu. Reakcia vanádu s difenylkarbazidom je citlivá, vzniknutý farebný komplex v prostredí kyseliny trichlóroctovej je veľmi labilný a v priebehu 10 minút sa rozruší. Skúmaním rušivých vplyvov zmesi iónov Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), še(IV), W(VI), Ag(I), Sb(III), Mo(VI), Fe(III), Mn(II), Cr(III), V(V), Pb(II) a Sn(II) v rovnakom váhovom zastúpení sa zistilo, že Cr(VI) možno priamo stanoviť do prítomnosti 500  $\mu\text{g}$  uvedenej zmesi iónov (tab. 2); väčšie množstvá spôsobujú znižovanie absorbancie.

Tabuľka 2

Sledovanie rušivého vplyvu zmesi iónov

30 $\mu\text{g}$ Cr(VI) + + $\mu\text{g}$ zmesi rušivých iónov	Absorbancia
0	0,350
50	0,345
100	0,350
200	0,345
400	0,350
500	0,340
1000	0,220
2000	0,140

Navrhovaná modifikácia difenylkarbazidovej metódy na stanovenie chrómu má všestrannejšie použitie. Okrem toho, že ju možno výhodne použiť na analýzu vôd, resp. iných materiálov s vysokým obsahom vápnika, je vhodná aj pre menšie prevádzky, resp. pri priamom sledovaní chrómu v teréne, keďže s ohľadom na stálosť farebného komplexu možno robiť vizuálne porovnanie s farebnou stupnicou.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА С ДИФЕНИЛКАРБАЗИДОМ В ВОДАХ  
С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. Биликова, В. Билик

Исследовательский институт водного хозяйства,  
БратиславаХимический институт Словацкой академии наук,  
Братислава

В работе описана модификация дифенилкарбазидного метода для определения микрограммовых количеств хрома в присутствии больших количеств солей Са или Sr и Ва. Для образования кислой среды применялась трихлоруксусная кислота, в присутствии которой моментально образуется окрашенный комплекс, являющийся очень стабильным. Метод специфичен, очень чувствителен и предназначен для определения хрома в водах с повышенным количеством минеральных веществ и прежде всего солей кальция.

*Перевел М. Федоронько*BESTIMMUNG VON CHROM MITTELS DIPHENYLCARBAZID  
IN WÄSSERN MIT EINEM HÖHEREN GEHALT AN MINERALSTOFFE N

A. Bíliková, V. Bílik

Forschungsinstitut für Wasserwirtschaft,  
BratislavaChemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wird eine Modifikation der Diphenylcarbazid-Methode für die Bestimmung von Mikrogramm-Mengen von Chrom in Gegenwart größerer Mengen von Ca- resp. Sr- und Ba-Salzen beschrieben. Für die Bildung des sauren Milieus wird Trichloressigsäure verwendet, in deren Gegenwart der farbige Komplex augenblicklich entsteht, der sehr beständig ist. Diese Methode ist spezifisch, sehr empfindlich, und deren Zielsetzung ist die Bestimmung von Chrom in Wässern mit einem höheren Gehalt an Mineralstoffen, vor allem an Kalksalzen.

*Übersetzt von K. Ullrich*

## LITERATÚRA

1. Bose M., *Anal. Chim. Acta* **10**, 201, 209 (1954).
2. Pflaum R. T., Howick L. C., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4862 (1956).
3. Pieters H. A. J., Hanssen W. J., Guerts J. J., *Anal. Chim. Acta* **2**, 377 (1948).
4. Urone P. F., Anders H. K., *Anal. Chem.* **22**, 1317 (1950).
5. Saltzman B. E., *Anal. Chem.* **24**, 1016 (1952).
6. Grogan C. H., Cahnmann H. J., Lethco E., *Anal. Chem.* **27**, 983 (1955).
7. Oelschläger W., *Z. anal. Chem.* **145**, 81 (1955).
8. Szczeny E., *Aluminium* **33**, 263 (1957).
9. Flatt R., Cusani T., *Anal. Chim. Acta* **21**, 181 (1959).

10. Luke C. L., *Anal. Chem.* **30**, 359 (1958).
11. Allen T. L., *Anal. Chem.* **30**, 447 (1958).
12. Dragomirecký H., Mayer V., Michal J., Řericha K., *Příručka anorganické kolorimetrické analýzy*, 142. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1963.
13. Tichonova A. A., *Zavod. lab.* **15**, 108 (1949).
14. Erdey L., Inczedy J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **4**, 289 (1954).
15. *International Standards for Drinking-water*, 77. World Health Organisation, Genève 1958.
16. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 370. American Public Health Association, New York 1961.
17. *Jednotné metody chemického rozboru vod*, 294. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965.
18. Okáč A., *Analytická chemie kvalitativní*, 236. Nakladatelství ČSAV, Praha 1961.

Do redakcie došlo 2. 4. 1968

*Adresa autorov:*

*RNDr. Anna Bíliková, Výskumný ústav vodného hospodárstva, Bratislava, Karloveská cesta 9.*

*RNDr. Vojtech Bílik, CSc., Chemický ústav SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.*