

STANOVENIE Cr(VI) A Cr(III) METÓDOU PRIETOKOVEJ INJEKČNEJ ANALÝZY (FIA) PO OXIDÁCII Cr(III) JODISTANOM DRASELNÝM

TATIANA PROCHÁČKOVÁ A MILOSLAV FOLTIN

Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

Došlo dňa 28.II.1997

Úvod

Chrómu patrí medzi toxické kovy, ktorých sledovanie je súčasťou všetkých monitorovacích systémov životného prostredia. V zložkách ŽP sa môže vyskytovať v dvoch oxidačných stavoch (Cr(III) a Cr(VI)). Cr(VI) je toxiknejší, vo vode rozpustnejší a v prírodnom prostredí pohyblivejší ako Cr(III) (cit. ¹). Forma Cr(III) je termodynamicky nestála a v prírodných podmienkach sa prakticky nevyskytuje².

Rôzna toxicita oboch foriem chrómu si vyžiadala vypracovať spoľahlivé, citlivé a selektívne analytické postupy, ktoré okrem stanovenia stopových množstiev celkového chrómu umožňujú aj jeho špeciáciu, t.j. rozlíšenie jeho oxidačných stupňov Cr(III) a Cr(VI). Selektívne a citlivé stanovenie Cr(VI) umožňuje postup založený na reakcii Cr(VI) s difenylkarbazidom (DFK) a následnou fotometrickou detekciou. Prvýkrát bola táto reakcia na analytické účely navrhnutá Cazeneuven³ a stále je jednou z najcitlivejších reakcií na dôkaz Cr(VI) (cit. ⁴).

Napriek tomu, že reakcia je známa už dlhú dobu, jej mechanizmus nie je ani dnes úplne objasnený. Predpokladá sa, že Cr(VI) v mierne kyslom prostredí oxiduje difenylkarbazid na difenylkarbazón a sám sa redukuje na Cr(III) a reakčné produkty okamžite vytvoria intenzívne sfarbený červenofialový komplex⁵⁻⁶.

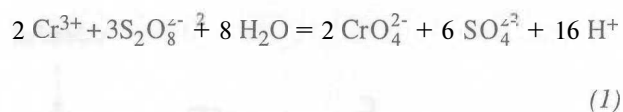
Ióny Cr(III) reagujú aj priamo s difenylkarbazidom aj s difenylkarbazónom, ale farebný produkt sa vytvorí až po 10-24 hodinách⁶. Jedno z možných vysvetlení pre takúto pomalú reakciu je kinetická inertnosť hydratovaného iónu Cr(III).

Vzhľadom na dobré analytické parametre stala sa táto reakcia podkladom domácich i zahraničných noriem pre

spektrofotometrické stanovenie Cr(VI) a celkového chrómu vo vodách⁷⁻¹⁰.

Táto reakcia našla využitie nie len pri fotometrickom stanovení Cr(VI), ale aj pri chromatografickej separácii ternárnych komplexov Cr(VI)-difenylkarbazón-cetyltrimetylamónium bromid¹¹.

Pri stanovení celkového chrómu je potrebné pred samotným stanovením zoxidovať prítomný Cr(III) na Cr(VI) pôsobením (NH₄)₂S₂O₈ pri teplote varu⁹⁻¹⁰.



Tento krok analytického postupu predlžuje celé stanovenie a komplikuje transformáciu postupu do automatizovaného režimu prietokovej injekčnej analýzy.

Cieľom práce bolo vyskúšať použitie KIO₄ namiesto (NH₄)₂S₂O₈ v analytickom postupe spektrofotometrického stanovenia Cr(III) a vypracovať postup stanovenia Cr(VI) a celkového chrómu metódou FIA.

Experimentálna časť

Prístroje

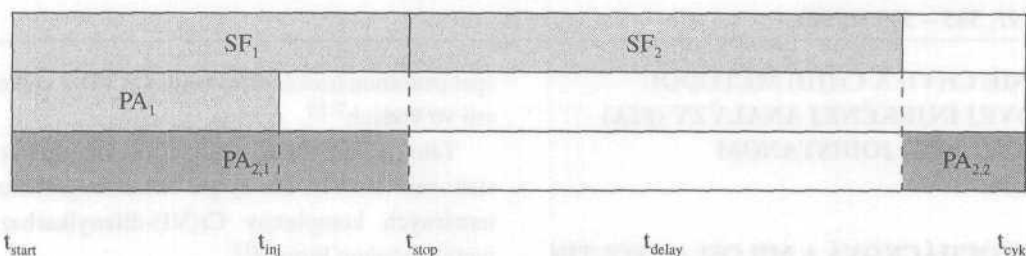
Na spektrofotometrické merania bol použitý spektrofotometer Spekol 200 (Carl Zeiss, Jena, SRN). Na stanovenie Cr(III) a Cr(VI) metódou FIA bol použitý prietokový injekčný analyzátor PIA 01 (Labeco, Spišská Nová Ves). Na porovnávacie meranie niektorých vzoriek bol použitý atómový absorpčný spektrometer AAS1N (Carl Zeiss, Jena, SRN).

Pracovné postupy

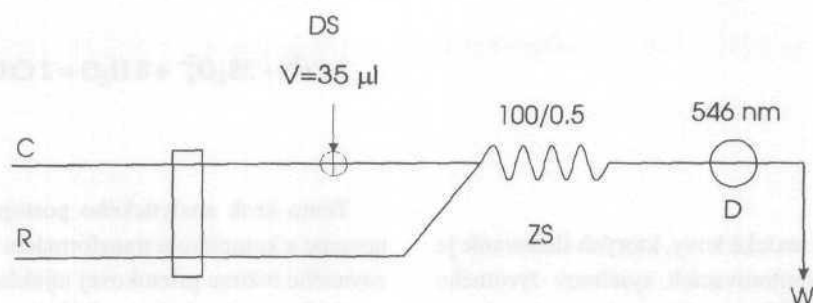
Pracovné postupy boli vypracované po sérii optimalizačných pokusov, v ktorých sa zisťoval vplyv reakčného času, pH a pomeru reaktantov na analytický signál.

Spektrofotometrické stanovenie Cr(III)

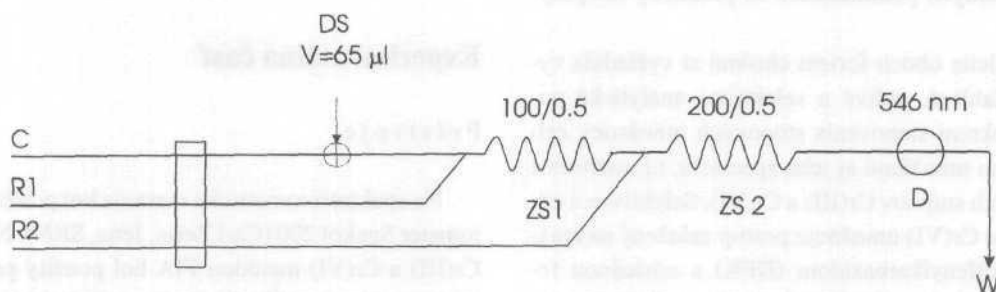
Bola pripravená sada štandardných roztokov Cr(III) o koncentráciách 0,1-0,8 mg.l⁻¹. Ku každému roztoku boli pridané 2 ml nasýteného roztoku KIO₄. Po desiatich minú-



Obr. 1. Význam a vzájomný súvis pracovných časových intervalov v analyzátore PIA-01; PA₁ - čas preplachovania dávkovacej slučky roztokom vzorky, PA₂ - čas od injektovania jednej vzorky po injektovanie druhej. Počas zastavenia prietoku sa neodpočítava, SF₁ - čas od injektovania vzorky po zastavenie prietoku, SF₂ - čas zastavenia prietoku



Obr. 2. Schéma zapojenia FIA analyzátora pri stanovení Cr(VI); D - detektor (vlnová dĺžka 546 nm), DS - dávkovacia slučka (35 µl), ZS - zmiešavacia slučka 10 cm, 0,05 mm, C - nosný prúd - 0,1 mM-H₂SO₄, 0,03 M-H₃PO₄, 1 % glycerínu, R - reakčný prúd - 0,01 % difenylkarbazid, 0,1 % etanolu, 0,1 % glycerínu, W - odpad



Obr. 3. Schéma zapojenia FIA analyzátora pri stanovení Cr(III); C - nosný prúd - nasýtený roztok KIO₄, R₁ - reakčný prúd 0,2 M-H₂SO₄, 0,06 M-H₃PO₄, 1 % HEC, R₂ - reakčný prúd - 0,01 % difenylkarbazid v 0,1 % etanolicom roztoku, DS - dávkovacia slučka 65 µl, ZS₁ - zmiešavacia slučka 100 cm, 0,05 mm, ZS₂ - zmiešavacia slučka 200 cm, 0,05 mm, D - detektor (vlnová dĺžka 546 nm), W - odpad

tach státia boli pridané ďalšie zložky: 1 ml H₂SO₄ (1:1), 0,3 ml koncentrovanej H₃PO₄ a 1 ml 1 % difenylkarbazidu v etanole. Po doplnení vodou na objem 25 ml a premiešani sa meria pri vlnovej dĺžke 540 nm. U vzoriek príliš kyslých, alebo príliš alkalických je potrebné upraviť pH pred oxidáciou s KIO₄ na hodnotu pH = 5-7.

Stanovenie Cr(VI) s difenylkarbazidom metódou FIA

Kalibračné roztoky **Cr(VI)** v koncentračnom rozsahu

0,05-0,4 mg.l⁻¹, aj vzorky, boli dávkované do nosného prúdu dávkovacou slučkou o objeme 35 µl. Prístroj bol nastavený v móde SF (Stop Flow). Tento režim umožňuje zastaviť prietok nosného aj reakčných prúdov na čas potrebný na reakciu analytu vo vzorke s jednotlivými reagentami (čas SF₂) a získať tak maximum analytického signálu. Pracovné podmienky boli nastavené takto: PA₁ = 10 s, PA₂ = 25 s, SF₁ = 10 s, SF₂ = 30 s a zosilnenie (gain) G = 4. Význam jednotlivých časov a ich vzájomná súvislosť je zobrazená na obr. 1. Schéma zapojenia FIA analyzátora

Tabuľka I

Porovnanie presnosti a správnosti stanovenia Cr(III) s difenylkarbazinom pri použití oxidačného činidla $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (postup A), KIO_4 (postup B) a metódou FIA

Parameter	Postup A	Postup B	FIA
Úsek, $\text{bo} \pm \text{s}(\text{bo})$	$-0,005 \pm 0,015$	$0,02 \pm 0,01$	$1,44 \pm 0,09$
Smernica, $b_1 \pm \text{s}(b_1)$, $\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$	$0,585 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,03$	$2,1 \pm 0,2$
Korel. koeficient, r	0,991	0,996	0,989
Počet kalib. bodov, B	4	4	9
LOD ^{14,15} , $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	0,17	0,12	0,19
MV1, $c(\text{Cr}) = 0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,21 \pm 0,09$	$0,21 \pm 0,07$	$0,22 \pm 0,11$
MV2, $c(\text{Cr}) = 0,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,78 \pm 0,09$	$0,805 \pm 0,06$	$0,82 \pm 0,08$
MV3, $c(\text{Cr}) = 1,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$1,21 \pm 0,06$	-	$1,20 \pm 0,05$

a zloženie použitých roztokov sú uvedené na obr. 2. V tomto usporiadaní je možné stanoviť 48 vzoriek za hodinu.

Stanovenie Cr(III) s difenylkarbazidom metódou FIA po jeho oxidácii nasýteným KIO_4

Na stanovenie Cr(III) bol FIA analyzátor zapojený podľa schémy na obr. 3. Na dávkovanie kalibračných roztokov Cr(III) v koncentračnom rozsahu $0,4\text{--}1,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a neznámych vzoriek bola použitá slučka o objeme $65 \mu\text{l}$.

Prístroj bol nastavený v móde SF (Stop Flow) a pracovalo sa za podmienok: $\text{PA}_1 = 10 \text{ s}$, $\text{PA}_2 = 40 \text{ s}$, $\text{SF} = 17 \text{ s}$, $\text{SF}_2 = 60 \text{ s}$ a $G = 4$. Zloženie použitých reakčných roztokov, nosného prúdu a ostatné experimentálne podmienky sú uvedené pod obr. 3. V tomto zapojení je možné stanoviť 32 vzoriek za hodinu.

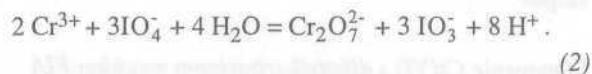
Kalibrácia

Linearita kalibračných čiar u všetkých použitých postupov bola preverená až po koncentráciu $5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Pri stanovení neznámych vzoriek je však vhodné prispôbiť rozsah kalibrácie predpokladaným obsahom analytu v neznámych vzorkách tak, aby ťažisko kalibračnej čiary bolo v blízkosti koncentrácie, resp. signálov, neznámych vzoriek. V tomto článku prezentované kalibračné čiary sú prispôbené analyzovaným vzorkám. Na vyhodnotenie kalibračných funkcií, výpočet koncentrácií neznámych vzoriek a odhady detekčných limitov bol použitý program ADSTAT (Trilobyte, Pardubice, ČR).

Výsledky a diskusia

V normovaných postupoch pre stanovenie celkového chrómu vo vodách je predpísaná oxidácia Cr(III) roztokom persíranu amonného v prostredí kyseliny sírovej^{10,11}. Podľa týchto postupov je potrebné zmes vzorky a persíranu amonného variť 20–25 minút (rovnica (7)), po ochladení pridať reagenty (difenylkarbazid, H_2SO_4 , prípadne H_3PO_4) a po desiatich minútach zmerať absorbanciu. Stanovenie jednej vzorky trvá asi 45 minút.

Ak miesto roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ použijeme na oxidáciu Cr(III) nasýtený roztok KIO_4 je možné skrátiť celý postup zo 45 minút asi na 15 minút, bez zhoršenia presnosti a správnosti stanovenia. KIO_4 oxiduje kvantitatívne Cr(III) za studena, v neutrálnom, resp. mierne kyslom prostredí v priebehu niekoľkých minút:



Optimálne podmienky pre kvantitatívnu oxidáciu Cr(III) na Cr(VI) boli nájdené po vyhodnotení série overovacích pokusov. Optimálne pH pri oxidácii je $\text{pH} = 4\text{--}7$. V kyslejšom prostredí sa reakcia spomaľuje v dôsledku protonizácie HIO_4 (cit. ¹²). Zdanlivá disociačná konštanta kyseliny jodistej $K_a(\text{H}_5\text{IO}_6) = [\text{H}^+][\text{IO}_4^-] + [\text{H}_4\text{IO}_6^-] / [\text{H}_5\text{IO}_6] = 2,3 \cdot 10^{-2}$ pri $298,2 \text{ K}$ (cit. ¹³). Alkalické prostredie je nevhodné pre vyfarbovaciu reakciu medzi chrómom a difenylkarbazidom.

Pre kvantitatívnu oxidáciu Cr(III) na Cr(VI) v sledova-

Tabuľka II

Výsledky stanovenia Cr(VI) v reálnych vzorkách odpadovej vody a modelových vzorkách tromi rôznymi metódami

Parameter	AAS	Spektrofotometria	FIA
Úsek, $bo \pm s(bo)$	$0,006 \pm 0,002$	$-0,007 \pm 0,004$	$2,10 \pm 0,05$
Smernica, $b_1 \pm s(b_1)$, $l \cdot mg^{-1}$	$0,175 \pm 0,0006$	$0,57 \pm 0,014$	$8,52 \pm 0,35$
Korel. koeficient, r	0,999	0,999	0,991
Počet kalib. bodov, n	4	4	21
LOD ^{14,15} , $mg \cdot l^{-1}$	-	0,5	0,02
OV1, $mg \cdot l^{-1}$	n.d.	$(0,038 \pm 0,02)^a$	$0,023 \pm 0,02$
OV2, $mg \cdot l^{-1}$	$0,214 \pm 0,05$	$0,215 \pm 0,08$	$0,23 \pm 0,06$
MV4, $c(Cr) = 0,4 \text{ mg} \cdot l^{-1}$	-	$0,40 \pm 0,03$	$0,405 \pm 0,025$
MV5, $c(Cr) = 0,6 \text{ mg} \cdot l^{-1}$	-	$0,585 \pm 0,025$	$0,603 \pm 0,02$

^aNameraný signál je pod detekčným limitom analytického postupu a nameraná hodnota je iba orientačná

nom koncentračnom rozsahu sa ukázal ako postačujúci čas 10 minút.

Najväčším problémom bolo nájsť vhodný prídavok KIO_4 , tak, aby nastala kvantitatívna oxidácia Cr(III) na Cr(VI) a zároveň, aby následne vytvorený komplex Cr-DFK bol dostatočne dlho stabilný. Veľký nadbytok KIO_4 stabilitu farebného komplexu rozrušuje, pravdepodobne svojím oxidačným účinkom na difenylkarbazid, alebo komplex Cr-DFK.

Presnosť a správnosť upraveného postupu bola overená 3 krát opakovanou analýzou 3 modelových vzoriek (MV1–MV3) so známym obsahom Cr(III). Výsledky týchto stanovení sú v tabuľke I. Pre porovnanie sú v tabuľke uvedené aj výsledky stanovenia týchto vzoriek pôvodným postupom podľa noriem STN (ČSN). V treťom stĺpci sú uvedené výsledky stanovenia týchto metódou FIA. Uvedené sú aj parametre kalibračných čiar všetkých troch postupov.

Stanovenie Cr(VI) s difenylkarbazinom metódou FIA

Analytický postup spektrofotometrického stanovenia Cr(VI) vo vodách^{9,11} bol upravený pre automatizované stanovenie Cr(VI) metódou FIA. Výhodou automatizácie je veľká frekvencia stanovenia vzoriek. Rozsah kalibračnej krivky je porovnateľný s rozsahom kalibračnej krivky pre klasické spektrofotometrické stanovenie. Porovnateľnosť metódy potvrdzujú údaje v tabuľke II, v ktorej sú uvedené výsledky stanovenia koncentrácie Cr(VI) v dvoch reálnych vzorkách odpadovej vody (OV1, OV2) meranej tromi rôznymi metódami a v dvoch modelových vzorkách (MV4,

MV5). Každá vzorka bola analyzovaná trikrát. Vzorky Cr(VI) je možné stanoviť aj v režime bez zastavenia prietoku, v tzv. H_1 -móde, ($PA_1 = 10 \text{ s}$, $PA_2 = 30 \text{ s}$). V tomto prípade sa produktivita postupu zvýši na 90 vzoriek/h, ale citlivosť stanovenia klesne.

Stanovenie Cr(III) s difenylkarbazidom metódou FIA po oxidácii nasýteným roztokom KIO_4

Stanovenie je založené na reakcii Cr(VI) s difenylkarbazidom⁹, po oxidácii Cr(III) na Cr(VI) s nasýteným roztokom KIO_4 (rovnica (2)). Pri optimalizácii analytického postupu sme vychádzali z poznatkov získaných v predchádzajúcich postupoch. Experimentálne podmienky boli analogické ako v prípade stanovenia Cr(VI) metódou FIA. Prídavok glycerínu do nosného resp. reakčného prúdu bol však prídavkom hydroxyetylcelulózy (HEC), pretože oxidácia Cr(III) na Cr(VI) (rovnica (2)) v prítomnosti glycerínu neprebiehala. Rozsah kalibračnej čiary sa posunul k vyšším hodnotám ($0,4\text{--}1,2 \text{ mg} \cdot l^{-1}$) v dôsledku vyššieho riedenia výsledného fialového komplexu chrómu. I napriek tomuto nedostatku je možné stanoviť Cr(III) v uvedenom koncentračnom rozsahu s frekvenciou 32 vzoriek za hodinu. Parametre kalibračnej čiary a výsledky stanovenia modelových vzoriek Cr(III) sú uvedené v tabuľke I.

Práca bola finančne podporovaná grantom ŠO 05/95 „Hodnotenie ekotoxikologických faktorov v SR a ich minimalizácia a modelovanie v environmentálnom geoinformačnom systéme“.

LITERATÚRA

1. Quevauviller Ph., Maier E. A., Griepinik B.: *Quality Assurance for Environmental Analysis*, kap. 8. Elsevier, Amsterdam 1995.
2. Rao V. M., Sastri M. N.: *Talanta* 27, 771 (1980).
3. Cazenueve P.: *Bull. Soc. Chim.* 23, 701 (1900).
4. Okáč A.: *Analytická chemie kvalitatívni*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1961.
5. Bose M.: *Anal. Chim. Acta* 10, 201, 209 (1954).
6. Pflaum R. T., Howick L. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4862 (1956).
7. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, „Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater“, 14th ed. str. 192, American Public Health Association, New York, 1975.
8. ČSN 830520: Fyzikálne chemický rozbor pitnej vody. Časť 40. Stanovenie šesťmocného chrómu. Praha 1978.
9. ČSN 830530: Fyzikálne chemický rozbor pitnej vody. Časť 45. Stanovenie chrómu. Praha 1978.
10. Horáková M., Lischke P., Grünwald A.: *Chemické a fyzikálne metódy analýzy vôd*. SNTL, Praha 1989.
11. Tian S., Schwedt G.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 447 (1996).
12. Vollarová O., Benko J., Skalná E.: *Transition Met. Chem.* 10, 401 (1985).
13. Crouthamel C. E., Hayes A. M., Martin D. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 82 (1951).
14. Schwartz L. M.: *Anal. Chem.* 49, 2062 (1977).
15. Oppenheimer L., Capizzi T. P., Weppelman R. M., Metha H.: *Anal. Chem.* 55, 638 (1983).

T. Prochácková and M. Foltin (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Determination of Cr(VI) and Cr(III) by FIA Method after Oxidation of Cr(III) by KIO₄**

The spectrophotometric FIA procedures based on classical diphenylcarbazide method for the determination of Cr(VI) and total Cr or Cr(III) were developed by testing KIO₄ as a new oxidation agent. The detection limits for Cr(VI) and Cr(III) were 0.02 and 0.19 mg.l⁻¹, respectively. Frequency of determinations is 48 and 32 samples in hour, respectively.