

STANOVENÍ STOP TĚŽKÝCH KOVŮ ZA PŘÍTOMNOSTI ZNAČNÝCH MNOŽSTVÍ ZINEČNATÝCH A KADEMNATÝCH IONTŮ (I)

POZNÁMKA KE STANOVENÍ MĚDI DIETHYLDITHIOKARBAMINANEM OLOVNATÝM

JIRÍ VALCHA

Výzkumný ústav organických syntes v Pardubicích-Rybitví

Při přípravě nejčistších nerozpustných zinečnatých a kademnatých solí pro fyzikální účely byl položen požadavek stanovení velmi malých množství těžkých kovů ve výrobních roztocích. V prvním našem sdělení podáváme zprávu o stanovení solí měďnatých.

Uvedenou přípravou byl položen požadavek stanovit měď ještě při mezném zředění $1 : 1,7 \cdot 10^8$ v koncentrovaných roztocích síranu zinečnatého nebo kademnatého. Pro stanovení bylo třeba najít metodu značně selektivní, neboť při různých stupních výroby se mohou vyskytnout vedle stop mědi i značnější množství ostatních těžkých kovů.

Pro značnou selektivnost a jednoduchost jsme zvolili fotometrickou metodu podle Šedivce a Vašáka [1], to je vytřepávání chloroformovým roztokem $(DDC)_2Pb$. V původní úpravě za použití zeleného filtru nebylo však možno dosáhnout potřebné citlivosti. Minimální množství, které uvedení autoři stanovili, bylo 2γ ve 2 g $NiSO_4$ (puriss, Spofa), odkud plyne pro koncentraci Cu v konečném objemu (100 ml) poměr $1 : 5 \cdot 10^7$.

Podrobili jsme proto uvedenou metodu dalšímu zkoumání a podařilo se nám posunout při použití filtrů s maximem propustnosti při kratších vlnových délkách citlivost k požadované koncentraci. Kromě toho jsme zkoumali vliv přítomnosti jednak zinečnatých a kademnatých iontů, jednak i elementární síry, která se vylučuje při rozpouštění některých sloučenin v kyselině (poly-sirníky, sirnatany).

Změnou poměrů objemu zkoumaného roztoku a objemu chloroformového roztoku činidla jsme dále ještě zvýšili citlivost. Takto upravené metody jsme použili pro analysy destilované vody i vody speciálně čištěné, jak ukážeme dále.

Experimentální část

Použité chemikálie

Voda — redestilovaná ze skleněné aparatury, amoniak — čerstvě destilovaný z 25 %-ního preparátu Spolku pro chemickou a hutní výrobu (puriss).

Protože prodejné zinečnaté a kademnaté soli čistoty p. a. obsahují, jak vyplývalo z našich analys, řádově větší množství Cu a Fe, než jsou množství stanovená v tomto i následujícím sdělení, používali jsme roztoků síranu zinečnatého a kademnatého speciální

čistoty, připravených v našem oddělení. Roztoky obsahovaly ionty jiných kovů (Ca^{2+} , Na^+) maximálně v setinách procenta. Přítomnost 5 těžkých kovů se stanovovala kolorimetrickými metodami a pro Zn-roztok 1 byly nalezeny hodnoty 0,03 γ Fe, 1,4 γ Mn, 0,2 γ Ni, méně než 5 γ Co a 0,003 γ Cu v ml. Pro Cd-roztok 2 byl nalezen obsah 0,05 γ Fe, 0,6 γ Mn, 0,5 γ Ni, méně než 2 γ Co a 0,01 γ Cu v ml. Stanovení Mn bylo provedeno metodou persíranovou [2], stanovení Ni pak dimethylglyoximem [3]. Měď byla stanovena diethyldithiokarbaminanem olovnatým, železo tironem a kobalt alizarinem podle postupů uvedených v tomto sdělení i v sděleních následujících. Obsah Zn^{2+} a Cd^{2+} byl upravován při pokusech ředěním a kontrolován titrací komplexonem III na pyrokatechinovou violeť [4], u zinku též titrací ferrokyanidem draselným. I pevné soli Zn a Cd byly speciální čistoty. Ostatní použité chemikálie byly čistoty p. a., výrobky firmy Merck nebo Spolku pro chemickou a hutní výrobu.

Roztok $(\text{DDC})_2\text{Pb}$ i standardy Cu^{2+} byly připraveny podle literatury [1].

Apparatura

Všechna měření byla konána na Pulfrichově fotokolorimetru s použitím kyvet délky 50 mm.

Závislost extinkce Cu^{2+} s $(\text{DDC})_2\text{Pb}$ na vlnové délce

Protože použití zeleného filtru se neosvědčilo pro nízké koncentrace Cu^{2+} , proměřili jsme závislost extinkce na vlnové délce maxim propustnosti jednotlivých filtrů při obsahu 5 γ Cu^{2+} . Postup vlastního stanovení byl shodný s postupem podle Šedivce a Vašáka [1].

Získané hodnoty jsou shodné s hodnotami dosaženými při přímém vytřepání diethyldithiokarbaminanu měďnatého do chloroformu; přítomnost olovnaté soli se neprojevuje. Z grafu 1 je patrné, že extinkce u kratších vlnových délek značně stoupá a extinkční koeficient má pro tyto filtry větší hodnoty. To nám umožnilo stanovit i nepatrné hodnoty mědi do 0,6 γ ve 100 ml roztoku při zachování postupu podle původní práce. Hodnoty ještě nižší byly však zatíženy již značnější relativní chybou. Závislost extinkce na koncentraci Cu^{2+} je v rozmezí 0—20 γ Cu pro filtry S-47 (modrý) a S-42 (fialový) lineární. Maximum extinkce leží v ultrafialové části spektra [2] mimo dosah optických filtrů Pulfrichova fotometru a nebylo zkoumáno.

Vliv přítomnosti Zn^{2+} - a Cd^{2+} -iontů

Pro posouzení vlivu Zn^{2+} - a Cd^{2+} -iontů jsme provedli několik stanovení se 100 ml roztoku vždy o různém obsahu síranů těchto kovů za přidání známých množství Cu^{2+} . Stanovení jsme provedli za použití modrého filtru. Nalezené hodnoty jsou uvedeny v tab. 1.

V průměru se jeví snížení v zinečnatém roztoku o 7 %, v kadménatém o 4 %, což jsou hodnoty ležící v rozmezí chyb a jsou, uvážíme-li řád koncentrací, s nimiž pracujeme (10^{-8}), zanedbatelné.

V tab. 2 je uvedeno několik analys Zn^{2+} - a Cd^{2+} -roztoku. Koncentrace většiny z nich leží pod původně udanou hodnotou mezného ředění.

Vliv přítomnosti elementární síry

Elementární síra přechází při vytřepávání roztokem $(\text{DDC})_2\text{Pb}$ do chloroformové fáze, při čemž jí udílí slabě žluté zabarvení. Učinili jsme proto pokus, při němž jsme třepali suspensi 0,1 g síry ve 100 ml vody 25 ml činidla až do rozpuštění. Po oddělení

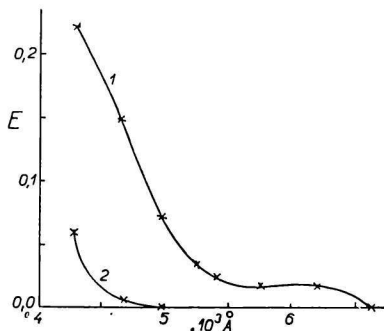
Tab. 1. Vliv Zn^{2+} - a Cd^{2+} -iontů na stanovení mědi

pokus	roztok síranu	obsah kovu g/l	přidáno γ Cu^{2+}	nalezeno γ Cu^{2+}	odchylka	
					γ	%
1	Zn	137	5,0	4,4	-0,6	-12
2	Zn	137	5,0	5,0	—	—
3	Zn	137	10,0	9,5	-0,5	- 5
4	Zn	54	5,0	4,6	-0,4	- 8
5	Zn	54	5,0	4,4	-0,6	-12
6	Zn	54	5,0	4,7	-0,3	- 6
7	Cd	187	5,0	4,4	-0,6	-12
8	Cd	187	5,0	5,2	+0,2	+ 4
9	Cd	187	10,0	9,2	-0,8	- 8

Tab. 2. Stanovení Cu^{2+} ve velmi čistých roztocích síranu zinečnatého a kadmnatého

pokus	roztok síranu	číslo roztoku	obsah kovu g/l	nalezeno γ Cu^{2+} /ml
1	Zn	3	123	0,007
2	Zn	1	137	0,003
3	Zn	4	137	0,005
4	Zn	5	48,1	0,15
5	Zn	6	46,6	0,003
6	Cd	2	183	0,010
7	Cd	7	183	0,023

obou vrstev a po filtraci chloroformové fáze jsme opět změřili závislost extinkce na vlnové délce (graf 1, křivka 2). Extinkce stoupá prudce při fialovém filtru. Při použití modrého filtru je extinkce pro uvedené množství síry shodná s extinkcí odpovídající 0,17 γ Cu^{2+} ve 100 ml roztoku, což je hodnota, kterou je zpravidla možno zanedbat. Pak není třeba eventuálně přítomnou síru z roztoku odstraňovat.



Graf 1. Závislost extinkce na vlnové délce: 1. 100 ml s obsahem 5 γ Cu^{2+} vytřepáno 25 ml roztoku $(DDC)_2Pb$ (délka kyvety 50 mm), 2. 0,1 g síry suspendováno ve 100 ml vody a vytřepáno 25 ml roztoku $(DDC)_2Pb$.

Reprodukovatelnost hodnot i u vzorků sirníků, u nichž se pozorovalo částečné vyloučení síry při rozpouštění v HCl, nám ukazuje tab. 3.

Tab. 3. Reprodukovatelnost stanovení Cu v sirnicích Zn a Cd

pokus	vzorek	sirník	nalezeno γ Cu/g
1	I	Zn	0,060
2	I	Zn	0,055
3	II	Zn	3,1
4	II	Zn	3,0
5	III	Zn	1,8
6	III	Zn	1,8
7	IV	Cd	0,31
8	IV	Cd	0,30

Při uvedených analysách bylo 10 g vzorku rozpuštěno v HCl. Po vyvaření H_2S a ochlazení bylo pH upraveno amoniakem na 3 a objem na 100 ml. Vytřepávalo se a kolorimetřovalo jako v citované práci [1]. Slepý pokus byl proveden se stejným objemem kyseliny jako vlastní pokus.

Uvedenou metodou bylo analysováno 22 vzorků sirníků Zn a Cd, žíhaných i nežíhaných, při čemž získané obsahy Cu byly v dobré shodě s fyzikálními vlastnostmi těchto vzorků.

Stanovení Cu^{2+} v destilované, redestilované i speciálně čištěné vodě

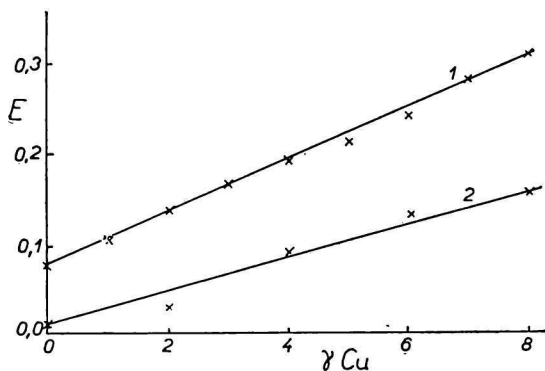
Při stanovení Cu^{2+} ve vodách je třeba stanovovat ještě nižší koncentrace Cu^{2+} . Máme sice možnost oddestilovat přebytek vody a provést stanovení ve zbytku, což je však zdoluhavé. E. N. Jenkins použil pro stanovení stop Cu ve vodách metodu s diethyldithiokarbaminanem sodným [5], při čemž k maskování rušivých prvků používal komplexonu III podle jiné práce Šedivce a Vašáka [6]. Vzniklé zbarvení vytřepával do chloroformu, při čemž zjistil, že při poměru objemu roztoku k objemu chloroformu do 50 : 1 přechází 96 % Cu do organické fáze, při poměru 100 : 1 pak 94 % Cu. Uvedené poznatky nás přivedly k myšlence zvětšit objem zkoumaného roztoku na 1 litr, čímž jsme změnilí původní náš poměr z 4 : 1 na 40 : 1. Tímto způsobem jsme skutečně pohodlně stanovili i 1 γ Cu^{2+} v litru, bylo jen třeba prodloužit dobu vytřepávání na 2 minuty a vyčkat řádného oddělení fází. Při tak malých koncentracích Cu^{2+} jsme však zjistili rušivý vliv barevných organických látek, jejichž stopy jsou pravidelně v destilované vodě přítomny.

Pro odstranění tohoto rušivého vlivu jsme zvolili následující postup:

1 litr zkoumané vody jsme nejprve vytřepali 25 ml chloroformu a ponechali jsme 15 minut stát. Chloroformovou vrstvu s rozpuštěnými organickými látkami jsme odpustili a vodnou fázi jsme dále třepali 2 minuty s chloroformovým roztokem $(DDC)_2Pb$. Po oddělení obou vrstev jsme chloroformovou vrstvu přefiltrovali suchým skládaným filtrem do suché kyvety a změřili jsme extinkci při modrém filtru S-47.

V grafu 2 jsou znázorněny závislosti extinkce na obsahu Cu^{2+} ve stejné destilované vodě získané jednak bez odstraňování, jednak s odstraňováním organických látek.

Extinkční koeficient pro druhý postup je poněkud nižší, což je způsobeno tím, že činidlem vytřepáváme již roztok nasycený chloroformem.



Graf 2. Závislost extinkce na obsahu Cu^{2+} : 1 litr vzorku vytřepáván 25 ml roztoku $(\text{DDC})_2\text{Pb}$ (filtr S-47, délka kyvety 50 mm). 1. postup bez odstraňování organických látek, 2. postup s odstraňováním organických látek.

Odchytky při jednotlivých stanoveních při druhém postupu jsou, jak je vidět z grafu 2, větší, což je způsobeno nestejnou dokonalostí oddělení obou fází při prvním vytřepávání. V tab. 4 uvádíme jako příklad analýsy vod různé čistoty. Jednoduchost metody je patrná z uvedeného postupu.

Tab. 4. Výsledky stanovení Cu^{2+} v destilovaných vodách

pokus	topné elektrody	další čištění	nalezeno $\gamma \text{ Cu}^{2+}/\text{l}$
1	měděné poniklované	—	4,7
2	měděné poniklované	katex FN	1,1
3	hliníkové	—	méně než 1,0
4	niklové	—	méně než 1,0

Poznámka: Všechny vzorky vod uvedených v tabulce byly destilovány z jenského destilačního aparátu s elektrickým topením na střídavý proud.

Pro zajímavost jsme provedli vytřepávání v poměru 100 : 1, to je 2,5 l vody k 25 ml činidla. Postupem s odstraněním organických látek jsme dokázali ještě 1 $\gamma \text{ Cu}^{2+}$, to je koncentraci 0,4 γ/litr ($p_D = 9,4$).

Zde uvedených modifikací metody bylo použito při analytické kontrole poloprovozní přípravy nejčistších solí zinku a kadmia s plným úspěchem. Kromě toho bylo činidlo použito k odstraňování stop Cu^{2+} při fotometrickém stanovení železa ferronem, jak ukážeme v dalším sdělení.

Závěrem děkuji P. Dostálovi za soukromé sdělení některých poznatků získaných touto metodou.

Souhrn

Fotometrické metody stanovení Cu^{2+} diethyldithiokarbaminem olovnatým $[(\text{DDC})_2\text{Pb}]$ podle Šedivce a Vašáka bylo použito pro stanovení stop Cu^{2+} v nejčistších roztocích zinečnatých a kademnatých solí. Uvedené metody bylo též použito k analýze destilované, redestilované i speciálně čištěné vcdy. Použitím filtrů s maximem propustnosti u nižších vlnových délek a změnou poměrů vytřepávaného objemu chloroformového činidla byla citlivost posunuta až k $p_D = 9,4$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ЗНАЧИТЕЛЬНЫХ КОЛИЧЕСТВ ИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ (I)

ПРИПОМИНКА К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕДИ ПРИ ПОМОЩИ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМИНАНОМ СВИНЦА

ЙИРЖИ ВАЛХА

Исследовательский институт органического синтеза в Пардубицах-Рыбитве

Выводы

Фотометрический метод определения Cu^{2+} диэтилдитиокарбаминаном свинца $[(\text{DDC})_2\text{Pb}]$ по Шедивцу и Вашáку был применен для определения следов Cu^{2+} в наименее чистых растворах солей цинка и кадмия. Упомянутый метод был также применен для анализа дистиллированной, редистиллированной и специально чистой воды. Применением фильтров с максимальной пропускной способностью при низших длинах волн и изменением отношения вытряхиваемого объема к объему хлороформового реагента чувствительность была посунута даже к $p_D = 9,4$.

Поступило в редакцию 30. XII. 1955 г.

SPURENBESTIMMUNG VON SCHWERMETALLEN IN GEGENWART BETRÄCHTLICHER MENGEN VON ZINK- UND CADMIUM-IONEN (I)

BEMERKUNG ZUR KUPFERBESTIMMUNG MITTELS BLEI-DIÄTHYLDITHIOCARBAMAT

JIŘÍ VALCHA

Forschungsinstitut für organische Synthesen in Pardubice-Rybitví

Zusammenfassung

Die photometrische Methode der Bestimmung von Cu^{2+} mittels Blei-diäthylthiocarbamat $[(\text{DDC})_2\text{Pb}]$ nach Šedivec und Vašák wurde für die Bestimmung von Cu^{2+} -Spuren in reinsten Lösungen von Zink- und Cadmiumsalzen benutzt. Die angeführte Methode wurde auch zur Analyse destillierten, redestillierten und auch speziell gereinigten Wassers verwendet. Durch Anwendung von Filtern mit einer maximalen Durch-

lässigkeit bei niedrigeren Wellenlängen und durch eine Änderung der Verhältnisse des ausgeschüttelten Volumens zum Volumen des Chloroformreagens wurde die Empfindlichkeit bis zu $p_D = 9,4$ verschoben.

In die Redaktion eingelangt den 30. XII. 1955

LITERATURA

1. Šedivec V., Vašák V., Chem. Listy 45, 435 (1951). 2. Snell F. D., Snell C. T., *Colorimetric Methods of Analysis*, New York 1949, 110. 3. ibid., str. 348. 4. Malát M. Suk V., Jeníčková A., Chem. Listy 48, 663 (1954). 5. Jenkins E. J., Analyst 79, 209 (1954). 6. Šedivec V., Vašák V., Collection 15, 260 (1950).

Došlo do redakcie 30. XII. 1955