

Kolorimetrické stanovenie kysličníka chloričitého za prítomnosti chlóru vo vode

P. KERÉNYI, P. KUBA

Chemické závody J. Dimítrova, n. p., Bratislava

Kysličník chloričitý používaný pri úprave pitnej vody sa pripravuje pôsobením chlóru (resp. chlórovej vody) na roztok chloritanu sodného. Nezreagovaný NaClO_2 znižuje účinnosť ClO_2 , prítomnosť chlóru má naopak za následok zlepšenie účinnosti. Preto sa chlór pridáva obyčajne v nadbytku a v praxi treba najčastejšie stanoviť ClO_2 za prítomnosti Cl_2 . Pre vyššie koncentrácie (v roztoku používanom na úpravu vody) bola overená jodometrická metóda [5]. Pre stanovenie zvyškového obsahu (v upravenej vode) sa v odbornej literatúre odporúčajú činidlá *o*-tolidín [1, 7, 10], tyrozín [3, 4, 6], dietyl-*p*-fenyléndiamín [2, 7, 8] a kyselina 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónová [9].

V našej práci sa overili podmienky použitia tyrozínu za účelom vypracovania vhodnej metódy pre prevádzku vodární. Činidlo navrhli H. W. Hodgden a spolupracovníci [4]. Ani po zdokonalení nebol však tento spôsob vhodný na stanovenie ClO_2 za prítomnosti chlóru [2]. Až r. 1960 uverejnili M. Lepeintre a spolupracovníci [6] metódu, pri ktorej na odstránenie rušivého vplyvu chlóru použili monoetylamín (MEA). Táto metóda je v porovnaní s pôvodnou Hodgdenovou metódou málo citlivá. Predložená práca je zameraná na sledovanie možnosti zvýšenia citlivosti pri použití tyrozínu a MEA.

Priamou reakciou chlóru s NaClO_2 nedostávame ClO_2 ako čistý produkt. Preto sa na overenie metódy pripravoval ClO_2 rozkladom chloritanu sodného kyselinou sírovou:



Z reakčnej zmesi sa ClO_2 vytláča prúdom vzduchu cez premývačku plynu naplnenú do jednej tretiny tuhým NaClO_2 (na zachytenie prípadne vytvoreného chlóru) do druhej premývačky, kde sa ClO_2 zbavený chlóru absorbuje v destilovanej vode.

Experimentálna časť

Reagencie

Acetátový pufer — 97 ml ľadovej kyseliny octovej a 100 g octanu sodného sa rozpustí v destilovanej vode a doplní sa do 1000 ml. Pufer musí mať pH 4,6.

Roztok tyrozínu — (a) 0,6 g tyrozínu sa rozpustí v 50 ml 0,1 N-NaOH a doplní sa do 500 ml acetátovým pufrom.

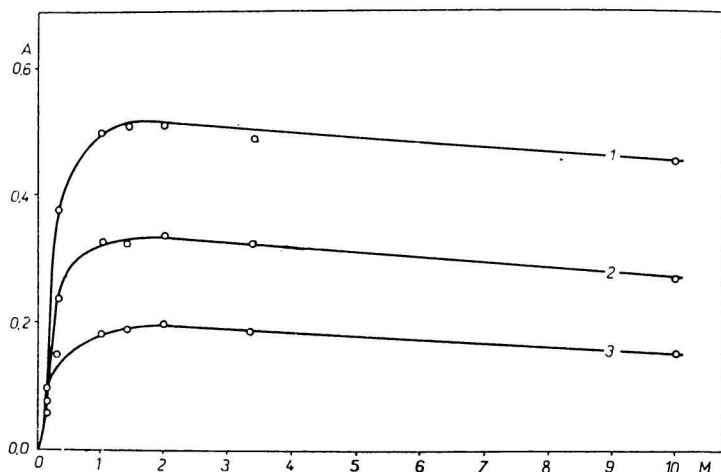
(b) 0,6 g tyrozínu sa rozpustí v 10 ml 1 N-NaOH a doplní sa do 500 ml destilovanou vodou.

Roztok MEA — 6,2 g MEA, resp. 18,6 g 33 % vopred pripraveného vodného roztoku MEA sa doplní destilovanou vodou do 50 ml. Prechováva sa v chladničke.

Všetky použité chemikálie boli čistoty p. a. Merania sa robili na Pulfrichovom fotometri v 5 cm kyvetách pri 496 m μ (filter S-50).

Zistenie optimálnych podmienok reakcie kyslíčnika chloričitého s tyrozínom

Do 100 ml roztoku ClO₂ o koncentrácii 3,0 mg/l, 5,0 mg/l a 7,7 mg/l sa pridali rôzne množstvá roztoku tyrozínu (*a*) tak, aby jeho molárny pomer vzhľadom na ClO₂ bol 0,18—10. Na základe nameraných hodnôt extinkcie sa zostrojila krivka závislosti extinkcie od molárneho pomeru tyrozín ClO₂ (obr. 1).



Obr. 1. Vplyv molárneho (*M*) pomeru tyrozínu k ClO₂ na hodnotu extinkcie pri rôznych koncentráciách.

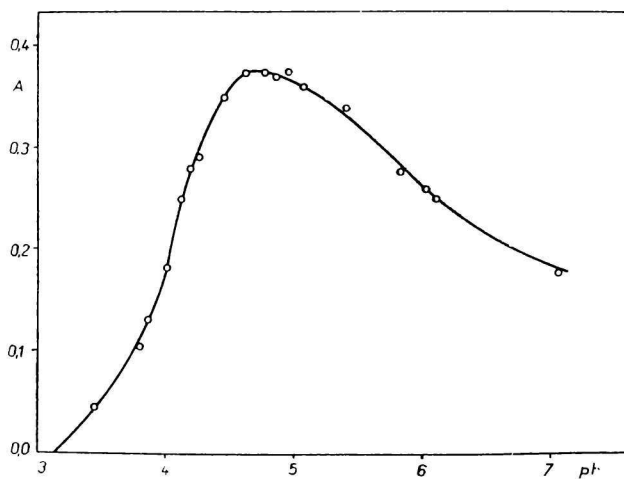
1. 7,75 mg ClO₂/l; 2. 5,00 mg ClO₂/l; 3. 3,00 mg ClO₂/l.

Pridaním pufrov sa pH roztoku ClO₂ o koncentrácii 5,2 mg/l upravilo na rôzne hodnoty v rozmedzí 3,0—7,0. Do 100 ml vzorky sa pridalo 2 ml roztoku tyrozínu (*a*). Po 10 minútach sa zmerala extinkcia a znázornila sa závislosť hodnoty zlomku $A/A_{\max}$ od pH (obr. 2).

Do 100 ml roztoku ClO₂ o koncentrácii 3,0 mg/l a 7,0 mg/l sa po vytemperovaní na 16 °C a 22 °C pridalo 2 ml roztoku tyrozínu (*a*). Extinkcia sa zmerala v rôznom čase po pridaní tyrozínu a pre obidve teploty sa graficky znázornila závislosť zlomku $A/A_{\max}$ od času (obr. 3).

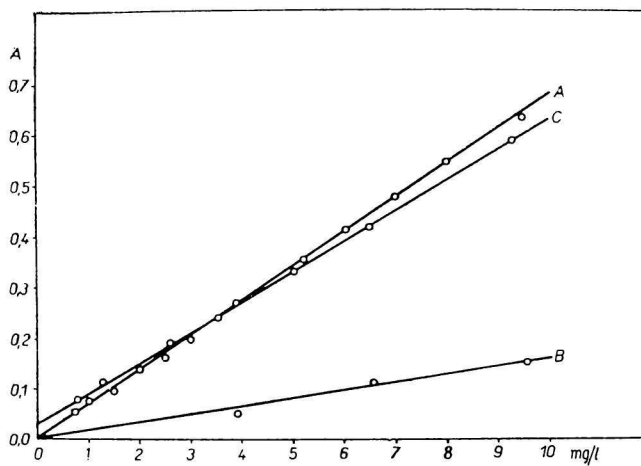
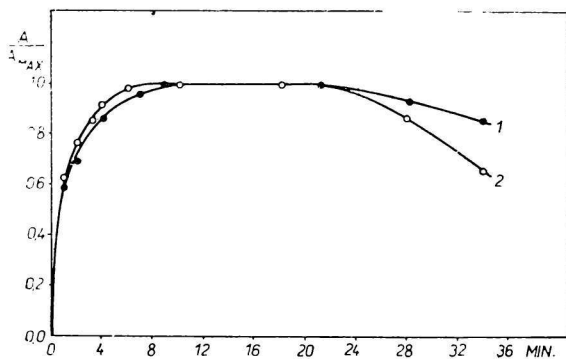
Zostrojenie kalibračnej priamky

Do rôznych množstiev ClO₂ (0,05—1,0 mg) v 100 ml vzorky sa pridalo 2 ml roztoku tyrozínu (*a*). Po 10 minútach sa zmerala extinkcia a na základe nameraných hodnôt sa zostrojila kalibračná priamka (*A*). K tým istým vzorkám ClO₂ sa pridalo 2 ml roztoku tyrozínu (*b*) a octanovým pufrom sa pH dodatočne upravilo na 4,6 tak, aby celkový



Obr. 2. Vplyv pH na hodnotu extinkcie pri tyrozínovej metóde stanovenia ClO_2 .

Obr. 3. Závislosť extinkcie od času pri rôznych teplotách.
1. pri 16 °C; 2. pri 22 °C.



Obr. 4. Porovnanie kalibračných priamok pre ClO_2 .

objem vzorky bol 102 ml. Podľa nameraných hodnôt extinkcie sa nakreslila kalibračná priamka (B).

Okrem týchto dvoch priamok je na obr. 4 znázornená kalibračná priamka (C), nakreslená na základe porovnávacieho štandardu podľa pôvodného návrhu H. W. Hodgdena [4], pre roztok dusičnanu kobaltnatého o koncentrácii 140 mg/l, ktorý má rovnakú extinkciu ako roztok ClO_2 o koncentrácii 0,1 mg/l.

Diskusia

Pri zistení optimálnych podmienok reakcie ClO_2 s tyrozínom sa ukázalo, že najvyššia hodnota extinkcie sa dosiahne, ak na 1 mg ClO_2 pripadá 5,36 mg tyrozínu (molárny pomer tyrozínu k ClO_2 2 : 1), pričom sa prijateľné hodnoty extinkcie získajú v rozmedzí 1 : 1 až 3,3 : 1. V prípade nedostatku tyrozínu sú chyby väčšie než pri jeho nadbytku. Toto konštatovanie sa rozchádza s údajmi H. W. Hodgdena [4], ktorý odporúčal použiť tyrozín v molárnom pomere 0,5 : 1 až 0,8 : 1. Podľa našich výsledkov je pri pomere 0,8 : 1 pokles extinkcie 21 % a pri pomere 0,5 : 1 až 41 %.

Zistilo sa, že Hodgdenom navrhnuté rozmedzie hodnôt pH (4,3—5,2) je príliš široké a pre dosiahnutie reprodukovateľných výsledkov je výhodnejšie pracovať v rozmedzí 4,5—5,0. Optimálna hodnota pH je 4,6—4,8.

Rýchlosť vzniku zafarbenia závisí od teploty, ako ukazuje rozdielny priebeh kriviek na obr. 3. Pri teplote 16 °C má extinkcia plnú hodnotu ($A/A_{\max} = 1$) v rozmedzí 9—21 minút, pri teplote 22 °C v rozmedzí 6—18 minút. Optimálna doba je 10—15 minút. Pri teplotách nižších než 15 °C treba však počítať s tým, že 10 minút na vznik úplného zafarbenia nestačí.

Podmienky stanovenia navrhnuté Hodgdenom spresňujeme takto:

pH v rozmedzí 4,6—4,8, molárny pomer tyrozínu k ClO_2 1,5—4,0 : 1, teplota okolo 20 °C, doba medzi pridaním tyrozínu a zmeraním extinkcie 10—15 minút.

Citlivosť metódy je silne ovplyvnená tým, či sa pridáva tyrozín pripravený v roztoku pufrovanom roztokom octan sodný—kyselina octová alebo jeho alkalický roztok, ako to navrhuje M. Lepeintre [6]. V druhom prípade je hodnota extinkcie podstatne menšia, lebo ClO_2 v alkalickom prostredí sčasti reaguje za vzniku chloritanu a chlorečnanu a tieto látky s tyrozínom neposkytujú farebnú reakciu.

Kalibračná priamka (A) zostrojená za použitia ClO_2 sa nekryje s kalibračnou priamkou (C) podľa Hodgdena. Hodnoty kalibračnej priamky (A) sa dobre približia hodnotám kalibrácie získanej použitím roztoku dusičnanu kobaltnatého v tom prípade, ak určíme, že koncentrácia 0,5 mg ClO_2 /l je ekvivalentná 280 mg/l štandardu. V plnom rozsahu sa však priamky nekryjú: pri nižších koncentráciách sú hodnoty priamky (A) nižšie, pri väčších vyššie. Príčina je

v tom, že aj pri optimálnych pomeroch tyrozínu k ClO_2 je hodnota extinkcie ovplyvnená množstvom tyrozínu, pričom odchýlky v prípade nedostatku tyrozínu sú podstatne väčšie. Preto je výhodnejšie použiť pri kalibrácii čistý roztok ClO_2 vo vode, ktorého koncentrácia sa vopred zistí jodometricky.

Praktické práce, z ktorých sú výsledky čerpané, robili autori na Výskumnom ústave vodohospodárskom v Bratislave.

Súhrn

Pri použití kyslíčnika chloričitého na úpravu vody treba stanoviť jeho zvyškový obsah v upravenej vode za prítomnosti chlóru. Pre tento účel sa prepracovala kolorimetrická metóda za použitia tyrozínu. Na vylúčenie rušivého vplyvu chlóru sa použil monoetylamín. Prešetrili sa optimálne podmienky stanovenia a zistili sa určité nepresnosti doteraz používanej metódy, ako aj príčina menšej citlivosti jej najnovšej modifikácie.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ ХЛОРА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРА В ВОДЕ

П. Керени, П. Куба

Химические заводы им. Ю. Димитрова, Братислава

Применяя двуокись хлора на обработку воды, нужно определять его содержание в обработанной воде в присутствии хлора. Для этой цели был разработан колориметрический метод с применением тирозина. Для устранения влияния хлора применялся моноэтиламин. Проверились оптимальные условия определения и были найдены некоторые неточности метода, применявшегося до сих пор, а также причина меньшей чувствительности его новейшей модификации.

KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON CHLORDIOXID IN GEGENWART VON CHLOR IM WASSER

P. Kerényi, P. Kuba

Chemische Werke Georgij Dimitroff, Nationalunternehmen, Bratislava

Bei Anwendung von Chlordioxid für die Wasseraufbereitung ergibt sich die Notwendigkeit, dessen Restgehalt im aufbereiteten Wasser in Gegenwart von Chlor zu ermitteln. Für diesen Zweck wurde die kolorimetrische Methode unter Verwendung von Tyrosin umgearbeitet. Zur Ausschaltung des störenden Einflusses des Chlors wurde Monoäthylamin benutzt. Es wurden die optimalen Bedingungen dieser Bestimmung untersucht und bestimmte Ungenauigkeiten der bisher angewandten Methode, ebenso auch die Ursache der geringen Empfindlichkeit deren neuesten Modifikation festgestellt.

LITERATÚRA

1. Aston R. N., *J. Am. Water Works Assoc.* **42**, 151 (1950).
2. Gad G., Manthey M., *Gesundheitsing.* **74**, 360 (1951).
3. Hermanowicz W., Sikorowska C., *Rocz. Panst. Zakl. Hig.* **1956**, 515.
4. Hodgden H. W., Ingols R. S., *Anal. Chem.* **26**, 1224 (1954).
5. Kerényi P., *Vodní hospodářství* **1961**, 174.
6. Lepeintre M., Dupuy J., Ouvrard J., *Chim. anal.* **42**, 498 (1960).
7. Palin A. T., *J. Inst. Water Eng.* **2**, 61 (1948).
8. Palin A. T., *Water Sew. Works* **107**, 457 (1960).
9. Post M. A., Moore W. A., *Anal. Chem.* **31**, 1872 (1959).
10. *Natriumchlorit zur Trinkwasser-Behandlung*. Firemná literatúra, Degussa, NSR.

Do redakcie došlo 9. 12. 1961

V zrevidovanej podobe 16. 10. 1962

Adresa autorov:

Inž. Peter Kerényi, inž. Pavel Kuba, Chemické závody J. Dimitrova, n. p., Bratislava, Predmestie.