

Príspevok k *o*-tolidínovej metóde kolorimetrického stanovenia kyslíčnika chloričitého vedľa chlóru

P. KERÉNYI, P. KUBA

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

V práci [1] sme podali prehľad metód stanovenia kyslíčnika chloričitého vedľa chlóru a poukázali sme na možnosti zlepšenia tyrozínovej metódy za použitia monoetylamínu na vylúčenie rušivého vplyvu chlóru. Ďalším zlepšením tyrozínovej metódy je používanie kyseliny malónovej namiesto monoetylamínu [2]. No i naďalej zostáva nevýhodou tyrozínovej metódy jej malá citlivosť. Preto sme zamerali pozornosť na citlivejšiu *o*-tolidínovú (OT) metódu. Táto sa v praxi používa v kombinácii s kyselinou šťaveľovou [3].

Pri overení OT metódy sme zistili vážne nedostatky, z ktorých treba spomenúť najmä to, že redukčný účinok kyseliny šťaveľovej sa pri vyšších obsahoch chlóru prejaví aj na kyslíčniku chloričitom. Chyby pri stanovení potom dosahujú neprípustné hodnoty. Na odstránenie tohto nedostatku sme preskúšali použitie kyseliny malónovej aj v kombinácii s OT. V literatúre sa o tejto možnosti nehovorí. Zamerali sme sa pritom na zjednodušenie pôvodnej metódy [3] v tom, že sme sa obmedzili na stanovenie ClO_2 a Cl_2 , nepočítajúc s prítomnosťou chlóraminov.

Experimentálna časť

Reagencie

Roztok *o*-tolidínu pripravený podľa [4].

Nasýtený vodný roztok kyseliny šťaveľovej.

1 % vodný roztok kyseliny malónovej.

Vodný roztok kyslíčnika chloričitého (štandard) pripravený rozkladom chloritanu sodného kyselinou sírovou:

5 g chloritanu sodného sa rozpustí v 400 ml destilovanej vody. Roztok sa vleje do 1000 ml zábrusovej destilačnej banky s krátkym hrdlom a so šikmým tubusom. Cez nástavec z premývacky plynu s fritom, vložený do hrdla banky, pustí sa miernym prúdom stlačený vzduch a prikvapkávacím lievikom sa pridá cez šikmý tubus v 3 až 4 dávkach v časovom odstupe 3 až 5 minút celkove 20 ml 10 % H_2SO_4 . Po pridaní kyseliny sa nechá vzduch prúdiť ešte 30 minút.

Plynný ClO_2 vytláčaný prúdom vzduchu sa prípadne vzniknutého chlóru zbaví prechodom vrstvou tuhého chloritanu sodného a potom sa absorbuje v 800 ml destilovanej vody.

Koncentrácia čerstvo pripraveného roztoku ClO_2 je 270—300 mg/l.

Vodný roztok kyslíčnika chloričitého prechováame v hnedých fľašiach v chladničke.

Všetky použité chemikálie boli čistoty p. a. Meralo sa na Pulfrichovom fotometri v 2 cm kvetách pri 428 m μ (filter S-42).

Zistenie optimálnych podmienok reakcie kyslíčnika chloričitého s o-tolidínom

Na jednotlivé merania sme použili 100 ml roztoku ClO_2 o rôznej koncentrácii (0,1—1,0 mg/l). Pridávaním rôznych množstiev roztoku OT sa ukázalo, že na vytvorenie maximálneho zafarbenia stačí pridať 1 ml činidla. Pri sledovaní závislosti extinkcie od času za pridania 1 ml činidla sme zistili, že rýchlosť vytvorenia maximálnej hodnoty extinkcie závisí od koncentrácie kyslíčnika chloričitého v skúmanom roztoku. V rozmedzí 3 až 20 minút je hodnota extinkcie stála. Pri skúmaní závislosti extinkcie od pH sme preto odčítali extinkciu po uplynutí 5 minút. Ukázalo sa, že pri $\text{pH} > 2,0$ sú výsledky silne skreslené (hodnota extinkcie klesá) a pri $\text{pH} 3,1$ zafarbenie v priebehu 20 až 30 sekúnd zmizne.

Overenie vhodnosti použitia kyseliny šťaveľovej

Pri pridávaní rôznych množstiev nasýteného roztoku kyseliny šťaveľovej a 1 ml roztoku OT do 100 ml roztoku ClO_2 , resp. Cl_2 o rôznej koncentrácii sa ukázalo, že na odstránenie rušivého vplyvu chlóru pri koncentrácii $> 0,30 \text{ mg Cl}_2/\text{l}$ už nestačí pridať 1 ml činidla, ako sa uvádza v práci [3]. Chlór sa neredukuje úplne ani pri použití 5 ml činidla. Pritom sa však redukčný účinok kyseliny šťaveľovej prejaví aj na ClO_2 . Pridaním optimálneho množstva (3 ml činidla) boli odchýlky od skutočnej hodnoty vzhľadom na chlór + 6,1 % a vzhľadom na kyslíčnik chloričitý — 11,1 % (tab. 1).

Tabuľka 1

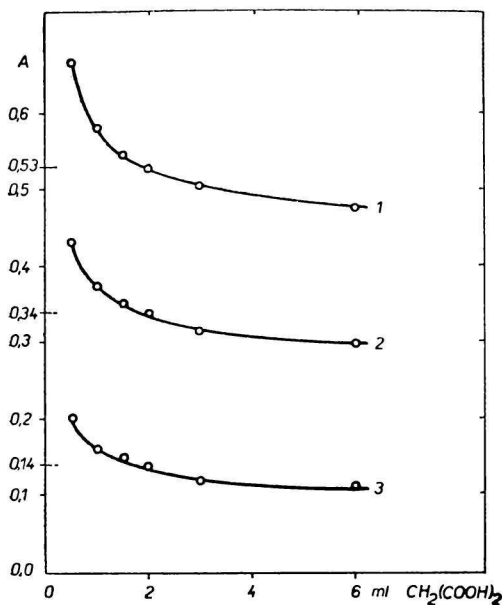
Chyby merania pri OT metóde stanovenia ClO_2 vedľa Cl_2
za použitia kyseliny šťaveľovej

Koncentrácia $\text{mg ClO}_2/\text{l}$	Chyba %	Koncentrácia $\text{mg Cl}_2/\text{l}$	Chyba %
0,10	—11,1	0,17	0
0,23	— 5,0	0,24	0
0,42	— 3,1	0,35	+ 2,3
0,60	— 2,0	0,48	+ 2,7
0,71	— 1,7	0,60	+ 3,2
0,97	0	0,88	+ 6,6

Podmienky použitia kyseliny malónovej

Na zistenie optimálneho množstva kyseliny malónovej sme do 100 ml roztoku ClO_2 a Cl_2 o rôznej koncentrácii pridali rôzne množstvá 1 % roztoku kyseliny malónovej a po 3 minútach 1 ml roztoku OT. Extinkcia sa merala po 3 minútach od pridania OT (obr. 1).

Pri preskúvaní optimálnej doby pôsobenia kyseliny malónovej sme do 100 ml roztoku ClO_2 a Cl_2 o rôznej koncentrácii pridali 2 ml 1 % roztoku kyseliny malónovej. Do jednotli-



vých vzoriek sme potom pridávali OT po uplynutí 1 až 10 minút. Ukázalo sa, že redukcia prebehne prakticky okamžite a nezávisí od doby pôsobenia kyseliny malónovej.

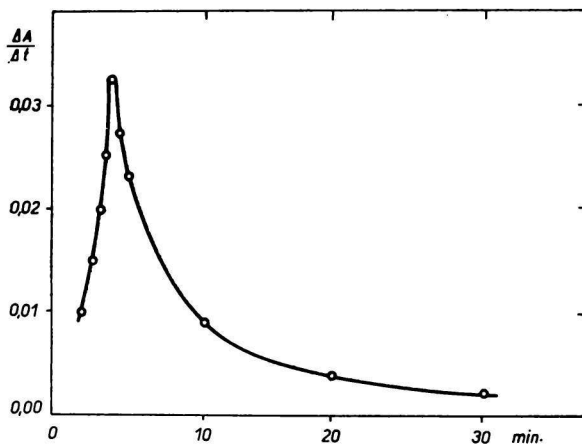
Naproti tomu hodnota extinkcie je silne ovplyvnená časom, ktorý uplynie po pridaní OT. Do 100 ml roztoku kyslíčnika chloričitého o rôznej koncentrácii sme pridali 2 ml 1 % roztoku kyseliny malónovej a po 3 minútach 1 ml roztoku OT. Extinkcia sa merala po uplynutí 1 až 30 minút (obr. 2).

Na overenie platnosti zistených podmienok reprodukovateľnosti metódy

Obr. 1. Závislosť extinkcie od množstva použitej kyseliny malónovej.
 1. 0,64 mg/l ClO_2 a 1,02 mg/l Cl_2 ;
 2. 0,42 mg/l ClO_2 a 0,64 mg/l Cl_2 ;
 3. 0,17 mg/l ClO_2 a 0,20 mg/l Cl_2 .

sme do 100 ml roztoku ClO_2 o rôznej koncentrácii pridali 0,02—0,102 mg Cl_2 (tab. 2). Či-
 nidlá sme pridávali spôsobom opísaným v predchádzajúcich odsekoch.

Odchýlky stanoveného množstva kyslíčnika chloričitého oproti pridanému neprevýšili rámec chýb, obvyklých pri kolorimetrických metódach.



Obr. 2. Závislosť extinkcie od času pri použití kyseliny malónovej.

Tabuľka 2

Overenie OT metódy stanovenia ClO_2 vedľa Cl_2 v kombinácii s kyselinou malónovou

Pridané množstvo mg ClO_2 /100 ml	Stanovené množstvo ClO_2 pri obsahu Cl_2 (mg)				
	0,020	0,042	0,064	0,080	0,102
0,017	0,016	0,017	0,016	0,016	0,018
0,042	0,041	0,041	0,042	0,043	0,043
0,064	0,063	0,062	0,064	0,063	0,066
0,089	0,086	0,087	0,091	0,089	0,091

Diskusia

Výsledky pokusov ukázali, že stanovenie ClO_2 vedľa Cl_2 za použitia OT metódy v kombinácii s kyselinou šťaveľovou má vážne nedostatky a vyznačuje sa veľkými pracovnými chybami.

Nahradenie kyseliny šťaveľovej kyselinou malónovou prinieslo podstatné zlepšenie OT metódy. Pri určení optimálneho množstva kyseliny malónovej sa ukázalo, že použitie 2 ml činidla dáva dostatočnú záruku na redukciu chlóru aj v množstvách, aké možno pri úprave vody považovať za nepravdepodobne vysoké (1,0 mg Cl_2 /l). Naproti tomu pri použití väčšieho množstva činidla sa hodnota extinkcie znižuje. Doba pôsobenia kyseliny malónovej nemá vplyv na reprodukovateľnosť výsledkov. Tieto však vo veľkej miere závisia od času, ktorý uplynie medzi pridaním OT a zmeraním extinkcie. Najmenšie odchýlky (— 1 % až + 3 %) dostávame, ak sa zachová časový odstup 3 minúty. Nevyhnutnosť presného dodržania tohto časového odstupu názorne ukazuje obr. 2, podľa ktorého zmena hodnoty extinkcie s časom je najväčšia v úseku 3 až 5 minút. Pribeh závislosti $\Delta A/\Delta t = f(t)$ bol pri všetkých sledovaných koncentráciách rovnaký.

Pri presnom dodržaní pracovných podmienok, najmä času medzi pridaním činidiel a odčítaním hodnoty extinkcie možno dosiahnuť reprodukovateľné výsledky pri koncentráciách chlóru do 1 mg/l.

Súhrn

Overila sa možnosť zlepšenia *o*-tolidínovej metódy stanovenia kyslíčnika chloričitého vedľa chlóru nahradením kyseliny šťaveľovej na viazanie chlóru kyselinou malónovou. Prepracovali sa optimálne podmienky stanovenia, za ktorých sú výsledky dobre reprodukovateľné.

К ВОПРОСУ *o*-ТОЛИДИНОВОГО МЕТОДА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ХЛОРА ВОЗЛЕ ХЛОРА

П. Керени, П. Куба

Химические заводы Ю. Димитрова, н. п., Братислава

Проверилась возможность улучшения *o*-толидинового метода определения двуокиси хлора возле хлора применением малоновой кислоты в замен щавелевой для реакции с хлором. Были разработаны оптимальные условия определения, при которых результаты хорошо воспроизводимы.

BEITRAG ZUR *o*-TOLIDIN-METHODE DER KOLORIMETRISCHEN
BESTIMMUNG VON CHLORDIOXID NEBEN CHLOR

P. Kerényi, P. Kuba

Chemische Werke Georgij Dimitroff, Nationalunternehmen, Bratislava

Es wurde die Möglichkeit einer Verbesserung der *o*-Tolidin-Methode zur Bestimmung von Chlordioxid neben Chlor durch Ersatz der Oxalsäure zur Bindung des Chlors durch Malonsäure nachgeprüft. Es wurden die optimalen Bedingungen dieser Bestimmung durchgearbeitet, unter denen die erhaltenen Ergebnisse gut reproduzierbar sind.

LITERATÚRA

1. Kerényi P., Kuba P., *Chem. zvesti* **17**, 146 (1963).
2. Kerényi P., Kuba P., *Čs. pat.* 106 835 (1963).
3. *Natriumchlorit zur Trinkwasserbehandlung*. Firemná literatúra, Degussa, NSR.
4. Maděra V., Hamáčková J., Effenberger M., Pavlík M., *Příručka pro analýzu vody*, 164. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1961.

Do redakcie došlo 5. 3. 1963

*Adresa autorov:**Inž. Peter Kerényi, inž. Pavel Kuba, Chemické závody J. Dimitrova, n. p., Bratislava, ulica Februárového víťazstva.*