

SPKTRFOTOMETRICKE STANOVENIE CHRÓMU VO VZORKÁCH S VYSOKÝM OBSAHOM HUMÍNŮVÝCH LÁTOK

MILOSLAV FOLTIN, TATIANA PROCHÁČKOVÁ
a JÁN KANDRÁČ

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

Došlo dňa 18.VI.1998

Kľúčové slová: chróm, humínové látky, spektrofotometria

Úvod

Stanovenie chrómu a jeho špeciácia v zložkách životného prostredia je stále aktuálnou úlohou analytickej chémie pre jeho vysokú toxicitu, najmä akje v oxidačnom stupni Cr(VI).

Selektívne a citlivé stanovenie chrómu vo vodách umožňuje spektrofotometrická metóda založená na chemickej reakcii Cr(VI) s difenylkarbazidom (DFK) v kyslom prostredí^{1,2}. Cr(VI) je možné stanoviť priamo, Cr(III) po oxidácii s $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (cit.³), alebo KIO_4 (cit.⁴). Uvedené postupy umožňujú stanoviť obsah chrómu v pitných a málo humózných povrchových vodách, v ktorých obsah humínových látok (HL) nie je veľký (max. 2 mg.l⁻¹), v koncentračnom rozsahu 0,05-1,2 mg.l⁻¹.

Vo vzorkách, v ktorých je obsah humínových látok obvykle podstatne vyšší (10-100 mg.l⁻¹), môže byť stanovenie chrómu uvedeným postupom problematické. Humínové látky môžu interferovať buď svojim zafarbením, alebo tým, že vstupujú do oxidačno-redukčných interakcií s Cr(VI) (cit.^{5,6}), alebo komplexotvorných s Cr(III) (cit.⁷).

Cieľom práce bolo overiť možnosti spektrofotometrického stanovenia chrómu vo vodných roztokoch s vysokým obsahom humínových látok a nájsť optimálne podmienky stanovenia.

Experimentálna časť

Prístroje

Na spektrofotometrické merania bol použitý spektrofotometer Spekol 200 (Carl Zeiss, Jena, Nemecko). pH roztokov bolo merané pH-metrom OP-211 (Radelkis, Budapešť, Maďarsko).

Chemikálie a roztoky

NaOH p.a., H_2SO_4 p.a., difenylkarbazid p.a., etanol pre UV, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a., $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ p.a., $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ p.a., všetky od firmy Lachema (Brno, Česká republika).

Humínové kyseliny (HK) a fulvokyseliny (FK) boli pripravené z rašeliny (lokality Hroboňovo, Slovensko) frakčionálnym postupom B (cit.⁸). Získané humínové látky boli ocharak-

terizované elementárnou analýzou, stanovením hmotnostného zlomku C, H, N a farebného koeficientu $Q_{446/646}$. Pre fulvokyseliny boli získané hodnoty $w(\text{C}) = 23,4 \%$, $w(\text{H}) = 2,69 \%$, $w(\text{N}) = 1,81 \%$, $Q_{446/646} = 9,1$. Pre humínové kyseliny boli získané hodnoty $w(\text{C}) = 51,9 \%$, $w(\text{H}) = 4,75 \%$, $w(\text{N}) = 2,79 \%$, $Q_{446/646} = 4,5$.

Na overenie správnosti analytických postupov a posúdenie vplyvu humínových látok na výsledok stanovenia chrómu bolo pripravených 9 zásobných modelových roztokov Cr(VI), Cr(III) a zmesi Cr(III) + Cr(VI) s rôznym obsahom FK a HK (od 0-100 mg.l⁻¹ HL). Roztoky boli pripravené tak, že najskôr sa rozpustilo potrebné množstvo FK resp HK v 10 ml 0,1 M-NaOH a následne boli pridané potrebné množstvá Cr(III) a Cr(VI) a 5 ml 0,1 M-H₂SO₄. Roztoky boli doplnené na objem 100 ml. Koncentrácia celkového chrómu v zásobných roztokoch bola vždy 2 mg.l⁻¹. Výsledné pH roztokov bolo upravené na hodnotu 2,7 tesne pred doplnením na konečný objem. Z týchto roztokov sa pripravovali tiež kalibračné roztoky.

Pracovné postupy

Stanovenie Cr(III) resp. celkového chrómu v roztokoch bez humínových látok, resp. s nízkym obsahom humínových látok (postup A)

K 1-5 ml neutrálnej alebo mierne kyslej (pH 5-7) vzorky, ktorá obsahuje maximálne 2 mg.l⁻¹ humínových látok a 2 mg.l⁻¹ chrómu sa pridajú 2 ml nasýteného KIO_4 a roztok sa premieša. Po 10 minútach sa pridá 0,25 ml H_2SO_4 (1:1) a 0,1 ml koncentrovanej H_3PO_4 a 0,25 ml 1 % DFK.

Roztok sa doplní na 25 ml, premieša a meria sa absorbančia pri 540 nm.

Stanovenie celkového chrómu v roztokoch s vysokým obsahom humínových látok (postup B)

K 1-5 ml vzorky, ktorá obsahuje maximálne 100 mg.l⁻¹ humínových látok a 2 mg.l⁻¹ chrómu sa pridá 0,3 ml 0,5 M- H_2SO_4 a 5 ml 0,3 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ a vzorky sa doplnia s destilovanou H_2O na rovnaký objem asi 20 ml. Vzorky sa v prikrytej kadičke zahrejú do varu a teplota varu sa udržuje ešte 15 minút. Počas varenia sa objem zmenší asi na polovicu. Po ochladení sa vzorky prelejú do 25 ml odmernej banky, pridá sa 0,25 ml H_2SO_4 , 0,1 ml koncentrovanej H_3PO_4 a 0,25 ml 1 % DFK. Roztok sa doplní na 25 ml. Po premiešaní sa meria absorbančia pri 540 nm.

Príprava pôdneho výluhu

10 g pôdy (kambizem pseudoglejová, 1 horizont, 10-20 cm, lokalita Zvolen, Slovensko) sa pretrepáva 1 hodinu s 50 ml 1 % Na_2CO_3 . Po centrifugácii a prefiltrovaní cez filtračný papier s modrou páskou sa získa asi 45-48 ml výluhu, ktorý po prídavku požadovaného množstva chrómu, neutralizácii s koncentrovanou H_2SO_4 a doplnení destilovanou vodou na objem 50 ml sa použije ako modelová vzorka VV1 resp. VV2. Obsah humínových látok vo výluhu bol odhadnutý extrakčnou metódou³ používanou pre stanovenie humínových látok vo vodách a pohyboval sa v rozsahu 15-25 mg.l⁻¹ HL.

Výsledky boli spracované štatistickým programom Adstat ver. 1.1, TriloByte Ltd., Pardubice, Česká republika.

Výsledky a diskusia

Humínové látky sú jedným z najčastejších interferentov pri stanovení ťažkých kovov vo vzorkách životného prostredia⁹. Interakcia Cr(VI) aj Cr(III) s humínovými látkami má za následok, že klasický postup stanovenia chrómu po jeho reakcii s difenylkarbazidom vo vzorkách s vyšším obsahom humínových látok ($10-100 \text{ mg.l}^{-1}$) zlyhá. Svedčia o tom údaje v tabulke I, kde sú uvedené parametre kalibračných čiar, ktoré boli získané meraním vzoriek s hmotnostnou koncentráciou Cr(VI) od $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ po $0,4 \text{ mg.l}^{-1}$ s rôznym obsahom FK ($0-100 \text{ mg.l}^{-1}$). Vzorky boli pripravené šesť dní pred meraním, aby sa ustálila rovnováha medzi Cr(VI) a FK. Obsah chrómu bol zmeraný postupom A.

Získané výsledky ukazujú, že rastúca koncentrácia fulvokyselín vo vzorke znižuje citlivosť a presnosť kalibrácie, pretože smernice kalibračných závislostí výrazne klesajú, zatiaľ čo hodnoty smerodajných odchýlok smerníc rastú a korelačné koeficienty klesajú. Na koncentračnej úrovni 100 mg.l^{-1} FK je smernica kalibračnej závislosti (citlivosť) prakticky nulová, čo značí že pôvodný Cr(VI) je prítomnými FK úplne zredukovaný na Cr(III), ktorý môže ďalej reagovať so zvyšným množstvom FK a vytvárať pomerne stabilné komplexy. Za týchto podmienok je chróm maskovaný humínovými látkami, nemôže reagovať s DFK a jeho analytický signál je prakticky nulový.

Úseky b_0 sú štatisticky nevýznamné, čo svedčí o tom, že za týchto experimentálnych podmienok FK neprispievajú k celkovej absorbancii.

Po sérii orientačných pokusov o uvoľnenie chrómu viazaného na FK bol vypracovaný postup, ktorý umožňuje stanovenie chrómu aj vo vzorkách s obsahom fulvokyselín na koncentračnej úrovni 100 mg.l^{-1} . Základom postupu je oxidácia vzorky s $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ v kyslom prostredí pri teplote varu (postup B). Za týchto podmienok podstatná časť FK degraduje na produkty s nižšou molekulovou hmotnosťou (fenoly, karboxylové kyseliny až CO_2)⁵⁻⁷, chróm sa kvantitatívne zoxiduje na Cr(VI) a je prístupný reakcii s DFK.

Z HK, ktoré sú odolnejšie voči oxidácii, bolo možné chróm uvoľniť len koncentrovanejšími roztokmi H_2SO_4 a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Za týchto podmienok však vzniká farebný produkt neznámeho zloženia, ktorého spektrum nie je totožné so spektrom fialového komplexu Cr-DFK. Absorbancia tohto produktu pri vlnovej dĺžke 540 nm je vždy menšia ako absorbancia Cr-DFK. Preto stanovenie chrómu za prítomnosti vyšších koncentrácií HK týmto postupom nie je možné.

Štatisticky spracované výsledky kalibračných meraní Cr vo vzorkách s vysokým obsahom FK, merané postupom B, sú zhrnuté v tabulke II. Zo získaných výsledkov môžeme urobiť záver, že použitý postup B dáva rovnaké výsledky bez ohľadu na oxidačný stupeň chrómu, prítomnosť či neprítomnosť FK až do koncentrácie 100 mg.l^{-1} FK. Kalibračné čiary namerané

Tabuľka I

Parametre kalibračných čiar (Cr(VI) v prítomnosti rôznych koncentrácií FK získané postupom A

p(Cr(VI)) [mg.l^{-1}]	P(FK) [mg.l^{-1}]	Smernica $b_1 \pm s(b_1)$ [$\text{mg}^{-1} \cdot \text{l}$]	Kor. koef. r	Úsek $b_0 \pm s(b_0)$	Počet kalibr. bodov n
0,1-0,4	0	$0,527 \pm 0,011$	0,998	$0,014 \pm 0,013$	4
0,1-0,4	10	$0,466 \pm 0,0370$	0,993	$-0,023 \pm 0,0120$	4
0,1-0,4	50	$0,411 \pm 0,0578$	0,980	$0,008 \pm 0,016$	4
0,1-0,4	100	$0,015 \pm 0,086$	0,774	$-0,002 \pm 0,0023$	4

Tabuľka II

Parametre kalibračných čiar stanovenia chrómu za rôznych experimentálnych podmienok získané postupom B

Kalibračná ^a krivka	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III) +100 mg.l^{-1} FK	Cr(VI) +100 mg.l^{-1} FK	Cr(III)+Cr(VI) +100 mg.l^{-1} FK	Združená
Rozsah kal. krivky [mg.l^{-1}]	0,1-0,4	0,1-0,4	0,1-0,4	0,1-0,4	0,1-0,4	0,1-0,4
Korelačný koeficient, r	0,998	0,999	0,997	0,999	0,999	0,997
Smernica, $b_1 \pm s(b_1)$ [$\text{mg}^{-1} \cdot \text{l}$]	$0,524 \pm 0,025$	$0,549 \pm 0,009$	$0,534 \pm 0,028$	$0,535 \pm 0,012$	$0,535 \pm 0,008$	$0,535 \pm 0,01$
Úsek, $b_0 \pm s(b_0)$	$0,014 \pm 0,007$	$0,009 \pm 0,003$	$0,020 \pm 0,008$	$0,012 \pm 0,003$	$0,017 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,003$
Počet kalibr. bodov, n	4	4	4	4	4	20
RSS.10 ⁵	6,03	0,902	7,897	1,35	0,683	43,1

^a $F_{A, \text{vyp.}} = 1,95$, $F_{0,05, 8, 10} = 3,07$, H_0 : (priamky sú zhodné) - platí

za rôznych podmienok (rôzny oxidačný stupeň Cr, prítomnosť FK) sú štatisticky zhodné na hladine významnosti $\alpha = 0,05$. Preto výsledky kalibrácie namerané za rôznych podmienok môžeme spojiť do jedného súboru¹⁰ a na vyhodnotenie neznámych vzoriek môžeme použiť združenú kalibračnú čiaru s vyšším počtom stupňov voľnosti. Presnosť odhadov neznámych vzoriek sa tým zvyší. Zároveň je tým dokázaná možnosť použiť na prípravu kalibračných roztokov len čistý $K_2Cr_2O_7$, ktorý je primárnym štandardom.

Zhodnosť kalibračných čiar bola potvrdená testom, ktorý je založený na porovnaní reziduálneho súčtu štvorcov (RSS_T) združenej regresnej závislosti so súčtom RSS_j individuálnych kalibračných čiar¹⁰.

$$F_A = \frac{\left(RSS_T - \sum_{j=1}^M RSS_j \right) (n-2M)}{\sum_{j=1}^M RSS_j (2M-2)} \quad (1)$$

kde M je počet testovaných kalibračných čiar (skupin dát) a n je súčet všetkých kalibračných bodov. Vzhľadom na to, že vypočítaná hodnota testovacieho kritéria $F_A = 1,94$ je menšia ako kvantil Fisherovho-Snedecorovho rozdelenia $F_{0,05,8,10} = 3,07$ nemáme dôvod zamietnuť nulovú hypotézu o rovnosti všetkých piatich kalibračných čiar.

Ako neznáme vzorky boli použité modelové vzorky pripravené z roztokov Cr(III) a Cr(VI) s prídavkom 100 mg.l^{-1} FK (vzorky MV1-MV3) a z pôdnych uličitanových výluhov s prídavkom Cr(III) a Cr(VI) (VV1, VV2). Vzorky boli analy-

Tabuľka III

Výsledky stanovenia modelových vzoriek chrómu s obsahom humínových látok

Vzorka	P(HL) [mg.l ⁻¹]	Forma Cr [mg.r ¹]	p(Cr) [mg.r ¹]		IS (95 %)
			dané	stanovené ^a	
MV1	100	Cr(III)	0,4	0,402	0,391-0,415
MV2	100	Cr(VI)	0,2	0,200	0,188-0,211
MV3	100	Cr(III)+ Cr(VI)	0,2	0,309	0,298-0,321
VV1	21 ^b	Cr(VI)	0,1	0,086	0,074-0,099
VV2	18 ^b	Cr(III)	0,4	0,394	0,382-0,406

^a Presnosť stanovenia $s_{rel} = 2-6 \%$ pri 4 opakovaných stanoveniach, ^b odhadnuté pomocou extrakčnej metódy do pentanou (cit.³)

zované postupom B a vyhodnotené zo združenej kalibračnej čiary, z ktorej boli najskôr vylúčené 3 odľahlé body. Štatistické parametre použitej kalibračnej čiary, po vylúčení odľahlých výsledkov boli

$$A_{540} = 0,014 (\pm 0,002) + 0,537 (\pm 0,006) p(\text{Cr})$$

V závierkach sú uvedené smerodajné odchýlky úseku a smernice. Medza dôkazu a medza stanoviteľnosti boli odhadnuté podľa Schwartz¹¹ $LOD = 0,012 \text{ mg.l}^{-1}$, $LOQ = 0,036 \text{ mg.l}^{-1}$.

Výsledky stanovenia sú zhrnuté v tabuľke III. Vzhľadom na dobrú zhodu nameraných výsledkov so vstupnými hodnotami a vyhovujúcu presnosť stanovenia ($s_{rel} = 2-6 \%$) môžeme doporučiť uvedený postup na rýchle a jednoduché spektrofotometrické stanovenie chrómu vo vzorkách s obsahom FK až do koncentrácie 100 mg.l^{-1} FK.

LITERATÚRA

- Bose M.: *Anal. Chim. Acta* 10, 201, 209 (1954).
- Pflaum R. T., Howick L. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4862 (1956).
- Horáková M., Loschke P., Grunwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod.* SNTL, Praha 1989.
- Prochácková T., Foltin M.: *Chem. Listy* 91, 585 (1997).
- Wittbrodt P. R., Palmer C. D.: *Environ. Sci. Technol.* 29, 255 (1995).
- Wittbrodt P. R., Palmer C. D.: *Eur. J. Soil Sci.* 47, 151 (1996).
- Fukushima M., Nakayasu K., Tanaka S., Nakamura H.: *Anal. Chim. Acta* 317, 195 (1995).
- Kandráč J., Hutta M., Foltin M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 208, 577 (1996).
- Quevauviller Ph., Meier E. A., Griepinik B.: *Quality Assurance for Environmental Analysis*, kap. 8. Elsevier, Amsterdam 1995.
- Meloun M., Militký J.: *Statistické spracování experimentálních dat*, str. 384. Plus, Pardubice 1994.
- Schwartz L. M.: *Anal. Chem.* 49, 2062 (1977).

M. Foltin, T. Prochácková, and J. Kandráč (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Spectrophotometric Determination of Chromium in Samples with High Contents of Humic Substances**

A spectrophotometric determination of total chromium is presented for water samples with high concentrations of fulvic acids. The method is based on the classic diphenylcarbazide procedure after oxidation of samples with ammonium peroxysulfate. Fulvic acids do not interfere at concentrations up to 100 mg.l^{-1} . Detection and determination limits are 0.012 and 0.036 mg.l^{-1} , respectively.