



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

229424

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 21 07 82
(21) (PV 5558-82)

(51) Int. Cl.³

G 01 N 21/00
C 01 G 37/00

(40) Zverejnené 29 04 83

(45) Vydané 15 04 86

(75)

Aut. v. vynálezu

ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc., PRIEVIDZA, SESTRÍENKOVÁ MARTA ing.,
BOJNICE, KOSTKOVÁ VIKTÓRIA ing., LEŽOVIČ ALFONZ ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob stanovenia stopových množstiev chrómu v chloride sodnom
alebo solanke

Vynález sa týka odboru analytickej chémie a to stanovenia stopových množstiev chrómu v chloride sodnom alebo v solanke. Podstatou stanovenia stopových množstiev chrómu v soli alebo solanke spektrofotometricky alebo elektrochemicky je použitie roztoku chlórnanu sodného o koncentrácii 0,3 až 12 % hmot. ako oxidačného činidla.

Vynález sa týka spôsobu stanovenia stopových množstiev chrómu v chloride sodnom alebo solánke.

Pri výrobe chlórú a hydroxidu sodného elektrolýzou sa používa ako surovina chlorid sodný (ďalej sol'). Oxidáciou na anóde sa vylučuje chlór, redukciou na ortuťovej katóde sa vylučuje sodík, ktorý sa rozpustí v ortuťi za vzniku amalgámy. Táto sa rozkladá v rozkladnom žlabě vodou, pričom vzniká roztok hydroxidu sodného a vodík. Chlór, ktorý sa odvádza z rozkladnej vane, obsahuje okrem vlhkosti ešte asi 0,6 % oxidu uhličitého a 0,4 % vodíka.

Takýto stav je len vtedy, keď sol', z ktorej sa pripravuje solánka, neobsahuje ťažké kovy, ktoré sa nedajú odstrániť zrážaním uhličitanom sodným a síranom sodným.

Ak však sol' obsahuje čo i len malé množstvá chrómu, vanádu, molybdénu a titanu, spôsobujú tieto zvýšenú tvorbu vodíka v rozkladnej vani, ktorý sa hromadí v plynnom chlóre. Pri obsahu 4 % obj. vodíka v chlóre sa musí elektrolýza zastaviť, aby sa predišlo havárii. Najnebezpečnejší z uvedených kovov je chróm, ktorý už pri koncentrácii 0,1 mg/l solánky zvyšuje za 1 h obsah vodíka v chlóre na 1 %/L. Wasilewski, J. Kapinski, K. Paluch, A. Z. Ziebinski: *Technologia chloru i związków chloru*, vyd. Wydawnictwa Naukowe-techniczne, Warszawa 1963). To isté množstvo vodíka v chlóre spôsobuje vanad za 10 h pri koncentrácii 0,25 mg/l, molybdén za 10 h pri koncentrácii 2,0 mg/l a titan za 10 h pri koncentrácii 3,5 mg/l.

Z uvedeného vyplýva, že najnebezpečnejší, čo do účinku, ale aj čo do možnosti výskytu, je chróm, pričom jeho prítomnosť, prípadne koncentrácia sa musí stanoviť rýchlo, aby sa predišlo havárii.

Na stanovenie veľmi nízkych koncentrácií chrómu možno použiť metódy spektrometrické a elektrochemické. Prehľad metód spektrometrických na stanovenie i stopových množstiev chrómu je uvedený v monografii: (M. Malát, *Absorpční anorganická fotometrie*, vyd. ČSAV, Praha, 1973, str. 582 a ďalšie). Na jeho stanovenie bolo navrhnutých a odporúčaných mnoho činidiel, napríklad Chelaton 3 (R. Přibíl, J. Klubalová, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 15, 42, 1950), Cromazurol S (M. Malát, *Naturwissenschaften* 48, 569, 1961) a iné (H. Hartkamp, *Zeit. anal. Chem.* 187, 16, 1962). Najvýhodnejší je však difenylkarbazid, ktorý je najcitlivejší. Možno ním stanoviť až 0,01 ppm chrómu (K. Beyerman, *Zeit. anal. Chem.* 191, 346, 1962). Pretože reakcia beží len s chrómom šestmocným, je nutné trojmocný chróm oxidovať.

Na oxidáciu sa dosiaľ používali peroxid vodíka, persíraný, manganistan draselný, bromičnan draselný (I. Appelbaum, *Anal. Chim. Acta* 35, 240, 1965), dusičnan ceričitý, oxid strieborný (P. B. Blundy, *Analyst* 83, 555, 1958). Z roztoku sa musí prebytok oxidačného činidla odstrániť, pretože toto rozrušuje zafarbenie chrómu s difenylkarbazidom.

Pri stanovení obsahu chrómu v soli a solánke sa odskúšali všetky tieto oxidačné činidlá. Zistilo sa, že peroxid vodíka sa len veľmi ťažko odstraňuje z roztoku. Podobne to bolo s persíranmi. Manganistan a bromičnan sú nevýhodné.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob stanovenia stopových množstiev chrómu v soli alebo solánke spektrofotometricky alebo elektrochemicky po jeho oxidácii na šestmocnú formu uskutočňuje tak, že ako oxidačné činidlo sa použije roztok chlórnanu sodného o koncentrácii 0,3 až 12 % hmot.

Najvýhodnejšie oxidačné činidlo podľa vynálezu je chlórnan sodný, ktorý tým, že je silkalický, ťažko oxiduje chróm trojmocný na šestmocný. Ďalšia jeho výhoda je, že krátkym povarením roztoku ho možno rozrušiť, pričom chlór z prostredia unikne.

Veľmi výrazne sa výhody chlórnanu sodného oproti peroxidu vodíka prejavili pri stanovení

obsahu chrómu a ďalších kovov polarograficky. Prítomnosť peroxidu sa totiž prejavuje veľkou vlnou, ktorá prekrýva vlny chrómu a niklu.

Pr í k l a d 1

K 10 g chloridu sodného, dvakrát rekryštalizovaného z vody a vyžíhaného sa pridá 25 ml vody a 25 ml roztoku chloridu chromitého ($\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, p. s.) s obsahom 50 mikrogramov chrómu. K roztoku sa pridajú 2 ml roztoku peroxidu vodíku (zriadený vodou v pomere 1:2) a roztok sa povarí na varíči 30 minút. Objem roztoku sa zmenší pritom na polovicu. Po povarení a ochladení roztoku sa roztok kvantitatívne preleje do 50 ml odmerky, pridá sa 1,7 ml 6N kyseliny sírovej a 0,2 ml roztoku difenylkarbazidu (0,25 g difenylkarbazidu a 4 g ftalanhydridu sa rozpustí v 100 ml etanolu) a roztok sa doplní vodou po značku. Ani po pol hodiny sa neobjaví žiadne zafarbenie.

Pr í k l a d 2

Prípraví sa roztok soli a chrómu ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že po pridaní peroxidu vodíka sa roztok povarí až do úplného odparenia. Tuhý zvyšok sa vyžíha pri 300°C 30 minút. Potom sa k nemu pridá 25 ml vody, roztok sa preleje do 50 ml odmerky a pokračuje sa ako v príklade 1. Roztok sa zafarbí do červenofialova. Jeho intenzita sa meria kolorimetrom pri 540 nm v 5 cm kyvete. Z nameranej absorbancie sa pomocou kalibračnej krivky odčíta množstvo prítomného chrómu, ktoré činí 45,5 mikrogramov, čo je 91 % pridaného množstva.

Pr í k l a d 3

K 10 g čistého chloridu sodného sa pridá roztok chloridu chromitého (príklad 1). Na oxidáciu chrómu sa pridá 0,5 ml 12 %-ného roztoku chlórnanu sodného a roztok sa povarí tak, až sa voda úplne odparí. Polosuchý zvyšok sa rozpustí v 25 ml vody, pridá sa 1,7 ml 6N kyseliny sírovej, 0,2 ml činidla a roztok sa doplní na objem 50 ml vodou. Intenzita vzniknutého zafarbenia sa odčíta na spektrofotometri pri vlnovej dĺžke 540 nm v 5 cm kyvete. Stanoví sa 49,7 mikrogramov chrómu, čo je 99,4 % pridaného množstva.

Pr í k l a d 4

25 ml soľanky (obsah soli 270 g/l) z elektrolýzy sa povarí na varíči tak, až sa voda odparí takmer úplne. Keďže v soľanke je prítomný voľný chlór a malé množstvo chlórnanu sodného, nepridáva sa na oxidáciu chrómu žiadne iné oxidačné činidlo. K zvyšku po odparení sa pridá 25 ml vody, 1,7 ml 6 N kyseliny sírovej a 0,2 ml roztoku difenylkarbazidu. Po doplnení na objem 50 ml vodou sa nameria absorbencia zafarbeného roztoku spektrometrom za podmienok uvedených v príklade 3. Stanoví sa obsah chrómu v 0,7 pps. Obsah chlórnanu v soľanke bol 0,3 %.

Pr í k l a d 5

K 10 g chloridu sodného sa pridá 25 ml roztoku chloridu chromitého (50 mikrogramov) a 10 ml roztoku molybdénu amónneho (1 mikrogram $\text{Mo} \cdot \text{cm}^{-3}$). K roztoku sa pridá 5 ml 1,2 % roztoku sodného a postupuje sa ďalej ako v príklade 3. Stanoví sa 49,2 mikrogramov chrómu, čo je 98,4 % pridaného množstva.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob stanovenia stopových množstiev chrómu v chloride sodnom alebo v soľanke spektrofotometricky alebo elektrochemicky po oxidácii chrómu na šesťmocnú formu, vyznačujúci sa tým, že ako oxidačné činidlo sa použije roztok chlórnanu sodného o koncentrácii 0,3 až 12 % hmot.