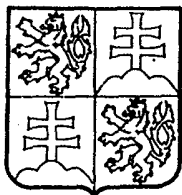


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 928

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 21/27

(21) PV 7812-87.F

(22) Přihlášeno 30 10 87

(40) Zveřejněno 13 10 89

(45) Vydáno 05 02 91

(75) Autor vynálezu

NOVÁK JOSEF RNDr. CSc.,
VYHLÍDKA PAVEL ing., PRAHA

(54)

Způsob fotometrického stanovení chloridů difenyl-
karbazonem v přítomnosti hydrogensulfidické nebo
sulfidické skupiny

(57)

Způsob řeší odstranění vlivu hydro-
gensulfidické nebo sulfidické skupiny tím,
že se před fotometrickým stanovením chlo-
ridů založeném na odbarvení komplexu iontů
dvojmocné rtuti s difenylkarbazonem ve vod-
ném prostředí přidá do roztoku analyzované-
ho vzorku směsný roztok dusičnanu vizmuti-
tého a kyseliny vinné nebo citronové.

Vynález se týká způsobu fotometrického stanovení chloridů difenylkarbazonem v přítomnosti sulfidů, organických sloučenin s SH skupinou a hydrolyzovatelných kationtů a řeší odstranění jejich rušivého vlivu na stanovení.

Způsob fotometrického stanovení chloridů je založen na odbarvení komplexu iontů dvojmocné rtuti s difenylkarbazonem ve vodném prostředí a je popsán například v článcích: Clarke F. E.: Anal. Chem. 22, (1950) 553; Cheng F. W.: Z. Anal. Chem. 177, (1960) 366; White D. C.: Z. Anal. Chem. 187, (1962) 198; Novák J., Hauptman Z.: Z. Anal. Chem. 217, (1966) 340; Tomášová H., Novák J.: Čs. pediatrie 21, (1966) 994.

Popsaným způsob však neřeší otázku vlivu sloučenin obsahujících hydrogensulfidické nebo sulfidické skupiny, které daný barevný komplex odbarvují a tím stanovení chloridů tímto způsobem znemožňují. Oxidace sulfidické skupiny oxidačními činidly vede také k oxidaci chloridů na chlor a současně ke ztrátám chloridů. Přebytek oxidačního činidla navíc rozrušuje komplex difenylkarbazonu se rtutí.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob fotometrického stanovení chloridů difenylkarbazonem v přítomnosti hydrogensulfidické nebo sulfidické skupiny založený na odbarvení komplexu iontů dvojmocné rtuti s difenylkarbazonem ve vodném prostředí podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se do roztoku analyzovaného vzorku přidá směsný roztok $1 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-3}$ M dusičnanu vizmutitého a $1 \cdot 10^{-2}$ až $3 \cdot 10^{-2}$ M kyseliny vinné nebo kyseliny citronové a po promíchání a 10 min. stání se chloridy přítomné v roztoku stanoví fotometricky. Přídavek dusičnanu vizmutitého tvoří se sulfidickými, případně hydrogensulfidickými ionty, které ruší stanovení, nerozpustný sulfid vizmutitý se součinem rozpustnosti $1,6 \cdot 10^{-72}$, který je výrazně vyšší v porovnání s obdobnou sloučeninou rtuťnaté soli, tj. sulfidem rtuťnatým, jehož hodnota součinu rozpustnosti je $4 \cdot 10^{-53}$. Přídavek kyseliny vinné nebo citronové zabraňuje hydrolýze vizmutité soli, protože analyzované vzorky vody mají obvykle neutrální, někdy i slabě alkalickou reakci.

Přídavek tohoto směsného roztoku nezabraňuje možnosti použít extrakce výsledného barevného komplexu do chloroformu nebo chloridu uhličitého. Přídavek kyseliny vinné však snižuje zabarvení komplexu o 30 až 40 %. Výhodou postupu podle vynálezu je vysoká citlivost stanovení - ve vodné fázi 5 až $100 \mu\text{g Cl}^-/50 \text{ ml}$, v organické fázi 0,5 až $25 \mu\text{g Cl}^-/50 \text{ ml}$, aniž by se ve vodném roztoku uplatňoval vliv hydrolyzovatelných kationtů například vizmutitých, titaničitých, zirkoničitých, cíničitých a dalších. Jsou-li přítomny barevné kationty například železité a nikelnaté, je možné použít extrakční postup. Absorbance vodné i organické fáze je měřitelná při 530 nm.

Způsobem podle vynálezu byly analyzovány vodná pracovní média pro chladicí systémy elektráren, přírodní vody a oplachové vody těsnicích elementů armatur na bázi osinku,

Příklad 1

Objem roztoku s obsahem chloridů 0 až $100 \mu\text{g}$ se odpipetuje do 50 ml odměrné baňky, přidá se 1 ml 0,05 M kyseliny dusičné a 1 ml směsného roztoku 20 ml 0,05 M dusičnanu vizmutitého a 350 mg kyseliny vinné ve 100 ml vodného roztoku. Obsah baňky se promíchá a ponechá 10 min. stát. Roztok se zředí cca 15 ml destilované vody, přidá se 1 ml 0,001 M roztok dusičnanu rtuťnatého a 2 ml 0,05 % roztoku difenylkarbazonu. Baňka se doplní vodou po značku a obsah se promíchá. Roztok se fotometruje v rozmezí 2 až 5 min. od přidání difenylkarbazonu při 530 nm proti vzorku bez obsahu chloridů v kyvetě tloušťky 2 nebo 3 cm.

Příklad 2

5 g těsniva například klingeritu se vaří po dobu 1,5 hod. v 70 ml redestilované vody v kádince zakryté hodinovým sklem nebo v baňce pod zpětným chladičem. Po převedení výluhu do 100 ml odměrné baňky a doplnění se pipetuje 25 ml tohoto vzorku do 50 ml odměrné baňky

a dále se postupuje, jak je uvedeno v příkladu 1.

Příklad 3

Z výluhu nebo vodného vzorku se pipetuje 20 ml do dělicí nálevky na 100 ml a přidají se činidla v pořadí, jak je uvedeno v bodu 1. Po přidavku roztoku difenylkarbazonu se ke vzorku přidá 10 ml chloroformu a provede se extrakce po dobu 1 min. Po rozdělení fází se organická fáze zfiltruje přes suchou vatu do měrné kyvety a proměřuje se absorbance při 530 nm proti vzorku bez obsahu chloridů. Kalibrační křivka se sestojí v rozmezí 0,1 až 25 $\mu\text{g Cl}^-$ stejným postupem, jako byl analyzován vzorek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob fotometrického stanovení chloridů difenylkarbazonem v přítomnosti hydrogen-sulfidické nebo sulfidické skupiny, založený na odbarvení komplexu iontů dvojmočné rtuti s difenylkarbazonem ve vodném prostředí, vyznačený tím, že se do roztoku analyzovaného vzorku přidá směsný roztok $1 \cdot 10^{-4}$ až $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dusičnanu vizmutitého a $1 \cdot 10^{-2}$ až $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ kyseliny vinné nebo kyseliny citronové a po promíchání a 10 min. stání se chloridy přítomné v roztoku stanoví fotometricky.