

GXTM-10

Original Scientific Paper

КВАНТИТАТИВНО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА БАКАР И ОЛОВО ВО ДОМАТЕНА САЛЦА СО ИНТЕРФЕРОМЕТРИСКА ТАЛОЖНА ТИТРАЦИЈА СО ОРГАНСКИ РЕАГЕНСИ

Т. Тодоровски, М. Калиакчијан, Б. Појов, Р. Кайчева,
Л. Шойџрајанова и И. Сиревска

Технолошко-металуршки факултет, Оддел за неорганичка хемиска
технологија, Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје

Разработена е постапката за определување на бакар и олово со интерферометриска таложна титрација со органски реагенси. Определувањето е вршено на температура од $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Титрациите се вршени во серија од дванаесет спрувети за центрифугирање. При пониска концентрација на испитуваниот раствор не е потребно отстранување на талогот. Титрациите се вршени и во додатниот стаклен сад, кој е конструиран за таа цел. Како референтен раствор е користена дестилирана вода, дел од испитуваниот раствор, или раствор од натриум хлорид со точно определен индекс на рефракција. Со оваа техника се добиваат подобри резултати, одошто со познатите методи.

У В О Д

Примената на Haber-Löwe-овиот интерферометар за изведување на таложни титрации е извршена од Berl и Ranis [1]. Тие ја разработиле интерферометриската техника за определување на хлориди, сулфати, оксалати и карбонати. При определување на поконцентрирани раствори, талогот е отстрануван со центрифугирање. Јодидите и цијанидите, со концентрација од $10^{-3} N$ до $10^{-6} N$, се определувани со интерферометриска таложна титрација, со стандарден раствор од сребрен нитрат.

Во квантитативната анализа сè почесто се користат органските реагенси, кои со испитуваната супстанца образуваат тешко растворливо соединение, најчесто од хелатен тип [2]. Големата молекулска тежина на органскиот реагенс во гравиметријата овозможува определување на многу мали концентрации на испитуваната супстанца. Малата растворливост на образуваните органометални соединенија придонесува за наголемување на точноста на определувањето. На овој начин може да се определат повеќе метални јони, со концентрација до $1,2 \cdot 10^{-4} M$ со процентно отстапување до $\pm 0,4\%$.

Имајќи предвид дека досегашните интерферометриски определувања се вршени на чисти р.а. супстанции, со оваа работа сакавме да ја испитае можноста за квантитативно определување на бакарот и оловото во доматената салца, бидејќи некои наши определувања на состојките во урината, со примена на интерферометријата, дадоа задоволителни резултати [3]. Еден од недостатоците на интерферометријата е тој што таа не е селективна. Испитуваната метода дава можност да се следи промената на индексот на рефракцијата на компонентата која што се испитува.

Квантитативното определување на бакарот и оловото во доматената салца станува најчесто со примена на класичната јодометриска метода, како и спектрофотометриски.

Составот на доматената салца зависи од земјиштето на кое доматиите се одгледуваат, условите на одгледувањето, како и применетата агротехника. Од посебен интерес е содржината на бакарот и оловото во салцата, кои во поголеми концентрации се штетни за човекот. Тоа се акумулативни отрови, кои штетно влијаат врз органите за лачење, а бакарот, освен тоа, ја катализира оксидацијата на витаминот С. Овие супстанции доаѓаат во плодовите преку заштитата на растенијата со раствор од бакар сулфат, како и од садовите во кои салцата се приготвува. Очистувањето на салцата со бакар е поголемо, ако таа се приготвува во незаштитени, „некалаисани“, бакарни садови. Во спротивно содржината се сведува под дозволеното количество од 25 mg Cu/kg салца и 3 mg Pb/kg салца.

Поради штетното влијание на бакарот и оловото, потребна е постојана контрола на квалитетот на салцата.

Имајќи ја предвид штетноста на овие елементи врз човешкиот организам, сакавме да разработиме нова интерферометриска техника за нивно квантитативно определување.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Приготвување на растворот од доматена салца за анализа на бакар и олово е вршено на два начина:

- 1) Со жарење на салцата на температура од 800—900°C и
- 2) Со дејство на смеша од концентрирана азотна и сулфурна киселина (1:1).

Растворот за анализа на бакар е приготвуван по првата постапка, а за олово по втората. За таа цел 200 g од салцата се става во порцеланска здела и се суши на песочна бања, а потоа се жари на 800—900°C, сè до потполно исчезнување на црните дамки. За жарење на салцата, иако тоа некои автори го препорачуваат, не смее да се користи платинска здела. Изжарениот производ се раствора во азотна киселина (3:1), а потоа се испарува до суво. По ладењето се додава 10 ml концентрирана

оцетна киселина, 40 ml дестилирана вода и се филтрира, а филтратот се пренесува во одмерна колба од 1 литар. Заради ослободување на бакарот адсорбиран од талогот, овој се раствора во 5% врела солна киселина. Киселиот раствор се неутрализира со амониум хидроксид и по филтрирањето растворот се додава во колбата. Потоа колбата се дополнува со дестилирана вода до марката.

За приготвување на раствор за анализа на олово, се зема поголемо количество од доматена салца во стаклена чаша од 1000 ml. Кон тоа се додава 300 ml концентрирана HNO_3 и полека, при мешање, се додаваат 75 ml концентрирана H_2SO_4 . Растворот се загрева извесно време на пламен, а потоа одново се додаваат 30 ml концентрирана HNO_3 и повторно се загрева. Доколку растворот не е бистер, одново се додава концентрирана HNO_3 и се загрева до одделување на пари од SO_3 . По оладување, растворот се пренесува во чаша од 250 ml и повторно се загрева заради испарување до зафатнина од 30 ml. Кон оладениот раствор се додаваат 30 ml дестилирана вода, 60 ml етанол и се остава да одлежи преку ноќ.

Сулфурната киселина во овој случај служи за разорување на органските материи и како реагенс за таложење на олово. Талогот од оловен сулфат се филтрира низ синтер филтер G—4, се испира со 10% H_2SO_4 . Талогот се раствара во 10% натриум ацетат, закиселен со оцетна киселина. Филтерот се промива со 90 ml врела вода, а потоа кон растворот се додаваат 30 ml 0,02 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. За таложењето да биде квантитативно, растворот се чува 30 min на водена бања. Талогот од оловен хромат се филтрира низ филтер G—4, се промива со вода и се раствара во 30 ml 6% HCl .

Квантитативното определување на бакарот и оловото во доматената салца, е извршено и со две познати методи заради споредување на резултатите со оние добиени со интерферометриска техника.

ИНТЕРФЕРОМЕТРИСКО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА БАКАР И ОЛОВО

Определувањето на концентрацијата на бакарот и оловото во доматената салца е вршено со интерферометриска таложна титрација, со стандарден раствор од антранилна киселина. При титрацијата се образува талог кој, кога е во поголемо количество, пречи на минувањето на светлосниот зрак низ испитуваниот раствор. Отстранувањето на талогот е вршено со центрифугирање или со користење на додатната стаклена апаратура, која е конструирана за таа цел [4]. Во случај на мала концентрација на испитуваниот раствор, титрацијата може да се изврши директно во интерферометриската кивета.

Посебна потешкотија претставува приготвувањето на растворот за анализа. Во овој случај опишаната можност за приготвување на растворот од доматената салца не може во целост да се примени. Разорувањето на органските материи од салцата се врши со додаток на кон-

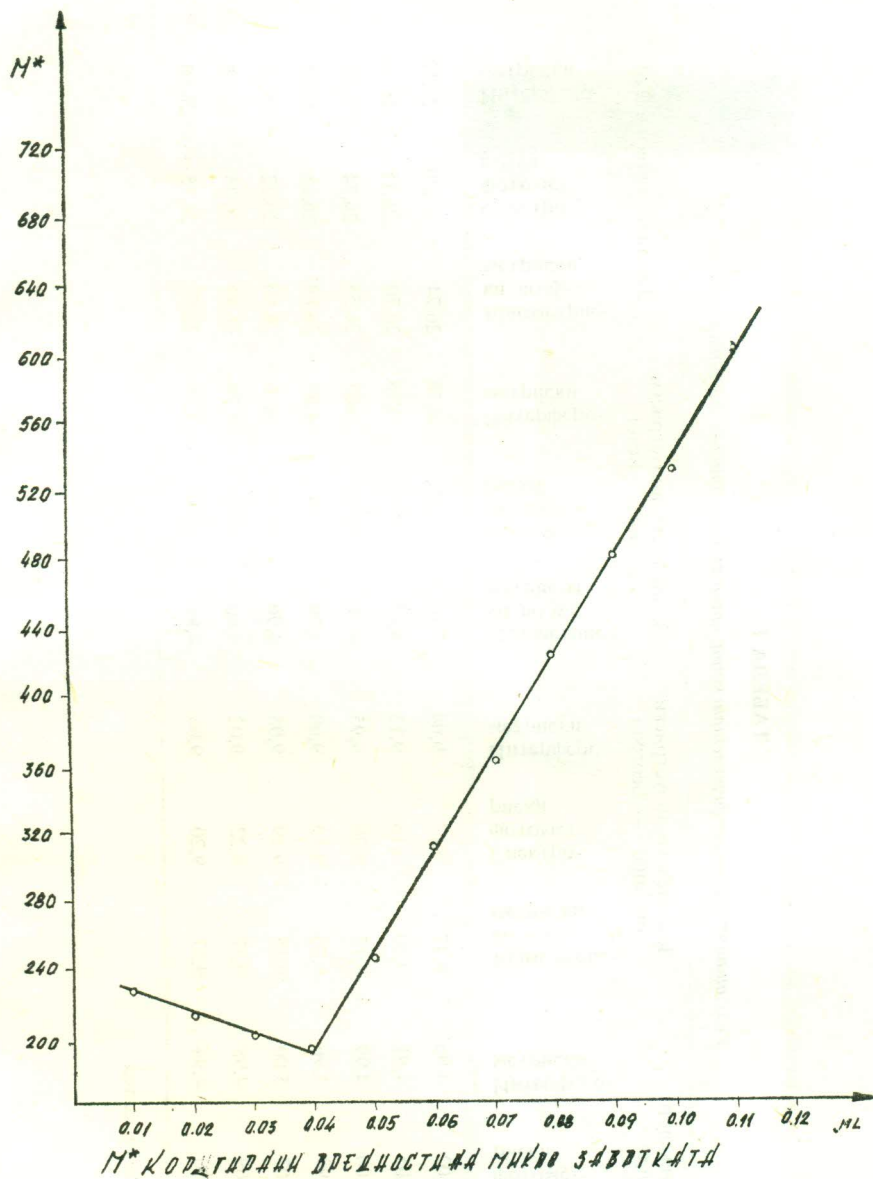
центрирана HNO_3 и H_2SO_4 . Одделувањето на оловото од бакарот се врши со солна киселина, а бакарот се одделува со водороден сулфид. Имајќи предвид дека концентрацијата на бакарот е мала, додаван е стандарден додаток од бакарни јони, што овозможува определувањата да бидат поточни. И содржината на оловото е определувана со помош на стандард н додаток.

Определување на бакар. — Интерферометриската таложна титрација на бакар е вршена со стандарден раствор од антранилна киселина, чија концентрација треба да е знатно поголема од таа на испитуваниот раствор, за да се избегне ефектот на разредување [5]. За таа цел се приготвува 2% раствор од антранилна киселина. Одмереното количество се раствара во 14 ml 1 N раствор од NaOH. Со малку вода растворот се пренесува во одмерна колба од 100 ml. Киселоста на растворот ($\text{pH} = 5,5-5,6$) се дотерува со разредена оцетна киселина, а потоа се дополнува со вода до марката. Стандардизацијата на приготвениот раствор од антранилна киселина се врши интерферометриски [4].

Доколку титрацијата се врши директно во интерферометриската кивета, тогаш се користи кивета со должина од 40 mm. Мерењата се вршени на темп ратура од $22 \pm 0,1^\circ\text{C}$, а термостатирано е со ултратермостат [6]. Како референтен раствор се користени дестилирана вода, дел од испитуваниот раствор или воден раствор од натриум хлорид со ист индекс на рефракција како испитуваниот раствор.

Доколку, пак, талогот е отстрануван од испитуваниот раствор, титрацијата е вршена во серија од дванаесет епрувети за центрифугирање. Испитуваниот раствор во епруветите е загреван на температура од 80°C и по додавањето на титрационото средство (во секоја наредна епрувета е наголемувана зафатнината од додадениот стандарден раствор на антранилна киселина), епруветите се затворани со гумени чепови и се оставани да одлежат 30 min. Потоа се врши центрифугирање (на 3500 обрти), заради отстранување на талогот. По оладување на растворот до собна температура, се мерат нивните индекси на рефракцијата. Врз основа на добиените коригирани вредности на микрозавртката, се конструира титрационен дијаграм. Текот на интерферометриската таложна титрација на 3,00 ml раствор од бакар ($200 \text{ g салца} + 10 \text{ ml } 0,0271 \text{ N}$ раствор од $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) со 0,1540 N раствор од антранилна киселина графички е прикажан на Сл. 1.

Од титрациониот дијаграм се гледа дека поодделни точки не лежат на правите. Тоа, секако, доаѓа како резултат од направените експериментални грешки, како и од грешките при отчитувањето на промените на микрозавртката. Опаѓањето на вредностите до еквивалентната точка се објаснува со намалување на концентрацијата на испитуваниот раствор, како ре ултат на образување талог од Cu-антранилат. Во моментот кога сиот бакар ќе се исталожи и ќе се појави вишок од таложното средство (во еквивалентната точка), доаѓа до наголемување на вредностите на индексот на рефракцијата. Од дијаграмот се гледа дека во близината на пресекот на правите, експериментално добиените точки не отстапуваат од правите. Тоа се должи на малата растворливост на добиениот талог од Cu-антранилат.



Сл. 1. Дијаграм за интерферометриска таложна титрација на бакар: 3,00 ml раствор од бакар (200 g салца + 10,00 ml 0,0271 N раствор од $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) титрирано со 0,1540 N раствор од антранилна киселина.

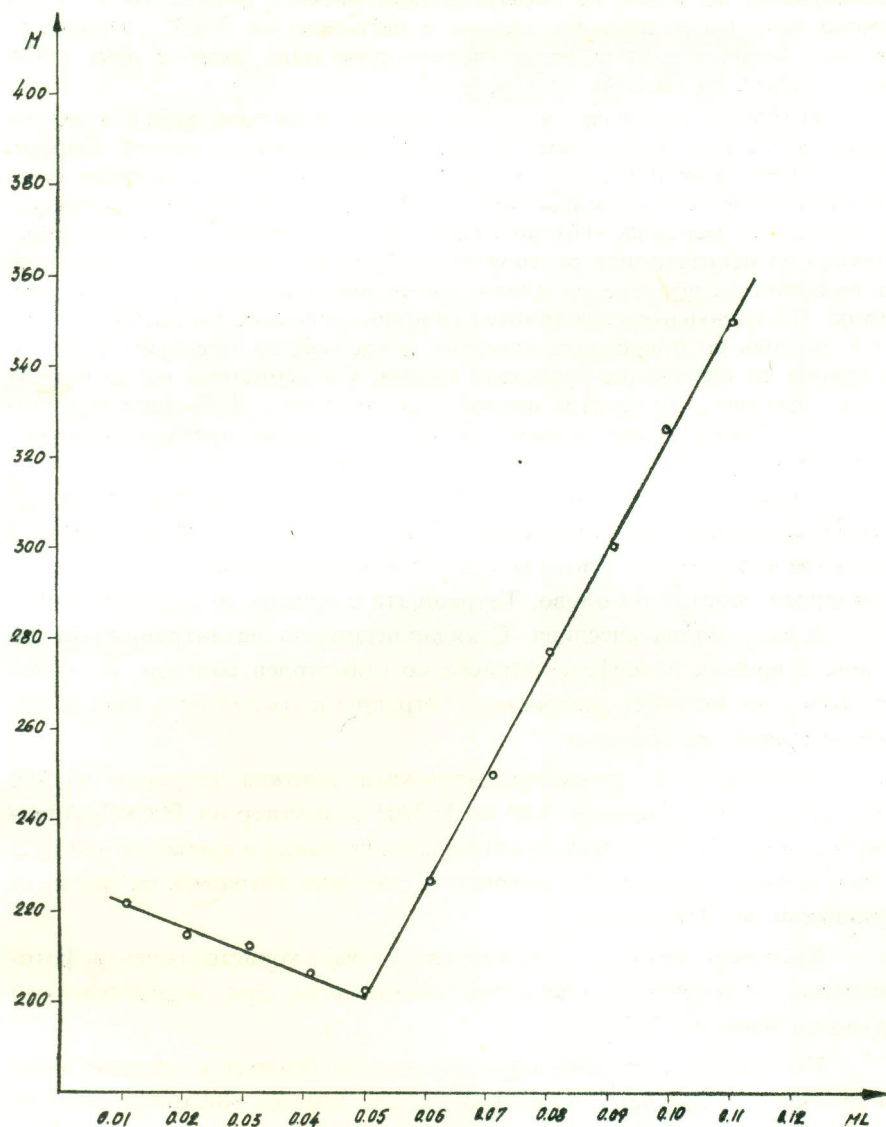
Резултатите од интерферометриската таложна титрација на бакар со антранилна киселина се прикажани на Табела I.

ТАБЕЛА I

Резултати* од интерферометриската шаложна титрација на бакар

Реден број	Конзерва-експорт Скопје				Земјоделско-индустриски комбинат — Београд				Земјоделско-индустриски комбинат — Бечеј				Домашно производство			
	Јодометриски	Спектро-фотометриски	Интерферометриски		Јодометриски	Спектро-фотометриски	Интерферометриски		Јодометриски	Спектро-фотометриски	Интерферометриски		Јодометриски	Спектро-фотометриски	Интерферометриски	
1	5,08	5,02	4,96		9,47	9,17	9,04		4,08	4,82	4,78		26,74	26,20	26,12	
2	5,00	5,05	4,91		9,20	9,16	9,13		4,63	4,80	4,73		26,70	26,15	26,09	
3	4,99	5,00	4,99		9,15	9,20	9,95		4,96	4,79	4,83		26,55	26,24	26,02	
4	5,16	4,99	4,96		9,30	9,19	9,00		4,70	4,84	4,80		26,89	26,18	25,85	
5	5,19	5,07	5,00		9,15	9,19	9,08		4,90	4,76	4,76		26,60	26,22	26,18	
6	5,09	5,09	4,98		9,37	9,22	9,02		4,60	4,82	4,70		26,79	26,25	26,15	
7	5,19	5,00	4,94		9,37	9,20	9,06		4,89	4,80	4,75		26,52	26,15	26,10	

* Во mg Cu/kg салпа



Сл. 2. Дијаграм за интерферометриска таложна титрација на олово: 3,00 ml раствор од олово (300 g салца + 5,00 ml 0,02205 N раствор од $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), титрирано со 0,1450 N раствор од антранилна киселина.

Од прикажаните резултати се гледа дека просечното процентно отстапување, во однос на спектрофотометриското определување што е земено како референтна метода, не е поголемо од $\pm 1,3\%$. Имајќи го предвид количеството на испитуваната супстанца, јасно е дека добиените резултати сосема задоволуваат.

Титрации се вршени и во стаклената апаратура, која е конструирана за таа цел, т.е. надвор од интерферометриската кивета. Определен волумен од испитуваниот раствор се става во садот, а титрационото средство се додава од микробирета. Мешањето на растворот станува со магнетска мешалка. По додавање дел од титрационото средство, аликвот од испитуваниот раствор се префрла во киветата. По мерењето на индексот на рефракција, аликвотот се враќа назад во садот за титрација. Отстранувањето на талогот се врши со помош на синтер филтер, кој е затопен во попречната стаклена цевка која го поврзува садот за титрација со интерферометриската кивета. Со користење на додатниот сад за титрација, се скусува времето на анализата. Добиените резултати, со користење на стаклениот сад, се исти како со претходно опишаната постапка.

Определување на олово. — Приготвувањето на растворот од до-матена салца е слично како и за определување на бакарот. Имајќи предвид дека количеството на оловото во салцата е значително помало, додаван е стандарден додаток од олово. Титрацијата е вршена со стандарден раствор од антранилна киселина. Стандардизацијата на антранилната киселина е вршена интерферометриски со стандарден раствор од олово. Техниката на интерферометриската титрација е сосема иста како и при определување на бакарот.

Дијаграмот на интерферометриската таложна титрација на 3,00 ml раствор (300 g салца + 5,00 ml 0,02205 N раствор од $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) титрирано со 0,1450 N раствор од антранилна киселина е прикажан на Сл. 2, а резултатите од интерферометриската таложна титрација на олово се прикажани во Табела II.

Како референтна метода и во овој случај е користена спектрофотометријата. Просечното процентно отстапување при определувањето на олово изнесува 1,7%.

Интерферометриското определување на бакарот и оловото може да се изведе во епрувети за центрифугирање само со користење на стандарден додаток. Доколку титрацијата се врши во додатниот стаклен сад, тогаш не е потребен стандарден додаток, но при тоа се добиваат помалку точни резултати.

Додатокот на органски реагенси, заради намалување на растворливоста на добиените талози, во овој случај нема битно влијание врз точноста на добиените резултати.

ТАБЕЛА II

Резултати* од интерферометриската таложна титрација на олово

Реден број	Конзерва-експорт Скопје			Земјоделско-индустриски комбинат — Београд			Земјоделско-индустриски комбинат — Бечеј			Домашно производство		
	Јодометри- ски вољу- метриски	Спектрофо- метриски	Интерферо- метриски	Јодометри- ски вољу- метриски	Спектрофо- метриски	Интерферо- метриски	Јодометри- ски вољу- метриски	Спектрофо- метриски	Интерферо- метриски	Јодометри- ски вољу- метриски	Спектрофо- метриски	Интерферо- метриски
1	1,59	1,15	1,15	1,21	1,20	1,18	1,00	1,00	1,00	1,39	1,24	1,20
2	1,50	1,12	1,00	1,20	1,17	1,16	0,96	1,02	1,03	1,38	1,20	1,18
3	1,43	1,18	1,14	1,19	1,23	1,17	1,04	0,80	1,03	1,29	1,22	1,18
4	1,60	1,13	1,12	1,18	1,14	1,10	0,95	1,06	0,96	1,30	1,26	1,25
5	1,46	1,17	1,10	1,09	1,15	1,16	1,05	0,94	0,94	1,39	1,18	1,16
6	1,59	1,11	1,10	1,21	1,25	1,19	1,02	1,00	0,99	1,25	1,22	1,18
7	1,36	1,15	1,15	1,09	1,16	1,20	1,05	1,03	0,93	1,26	1,16	1,13

* Во mg Pb/kg салца

Од прикажаните резултати може да се заклучи дека најдобри резултати се добиваат со интерферометриската таложна титрација. Точноста на определувањето се должи на многу малата растворливост на добиениот талог од органометалното соединение, како и на големата осетливост на интерферометријата. Ако не се смета времето на приготвувањето на растворот од доматиена салца тогаш интерферометриската таложна титрација може да се изврши за релативно кратко време.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Berl, L. Ranis, *Fortschr. Chem.* **19**, 478 (1928).
2. H. Weiss, *Microchim. Acta* 785 (1954).
3. Т. Тодоровски, М. Калпакџијан, Р. Капчева, *Сопственик на Тех. мей. факултет* бр. 2. (во печат) (1975).
4. В. Вајганд, Т. Тодоровски, *Гласник хем. групирова Београд* **34**, 261 (1970).
5. В. Вајганд, Т. Тодоровски, *Гласник хем. групирова Београд* **31**, 153 (1966).
6. T. Todorovski, M. Kalpakdzijian, B. Seiztrajkov, *Jenaer Rundschau* **5**, 263 (1974).

SUMMARY

DETERMINATION OF COPPER AND LEAD IN TOMATO PASTE BY INTERFEROMETRIC PRECIPITATION TITRATION WITH ORGANIC REAGENTS

T. Todorovski, B. Popov, R. Kapčeva, L. Šoptrajanova and I. Spirevska

Developed is a method for determination of copper and lead by interferometric precipitation titration with organic reagents. The titrations are carried out in a series of twelve centrifuge tubes, the precipitates being removed by centrifugation. At low concentrations of the investigated solutions the removal of the precipitate is unnecessary. Titrations were also carried out in the auxiliary glass cuvette of the interferometer which has been devised for this purpose. Distilled water, the investigated solution or an NaCl solution with known index of refraction were used as references. This latter technique gave best results. The results are compared with those obtained by two conventional methods.

INORGANIC CHEMICAL TECHNOLOGY DEPARTMENT
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY
„KIRIL I METODIJ“ UNIVERSITY
SKOPJE