

Екол. Зашт. Живот. Сред	Том 2	Број 2	стр. 59-68	Скопје 1994
Ekol.Zašt. Život.Sred	Vol.	No.	p.p.	Skopje

Примено во редакција

15 ноември 1994

ISSN 0354-2491

UDC 628.312.5: [535.243:546.76

оригинален научен труд

МОДИФИКАЦИЈА НА МЕТОДАТА ЗА СПЕКТРОФОТОМЕТРИСКО ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ХРОМ СО ДИФЕНИЛКАРБАЗИД ВО ОТПАДНИ ВОДИ СО ВИСОКА КОНЦЕНТРАЦИЈА НА ЖЕЛЕЗО

Трајче СТАФИЛОВ

Институт за хемија, ПМФ, Архимедова 5, п. фах 162, 91000 Скопје, Македонија

ИЗВОД

Стафилов, Т, (1994). Модификација на методата за спектрофотометриско определување на хром со дифенилкарбазид во отпадни води со висока концентрација на железо. Екол. Зашт. Живот. Сред., Том 2, Бр. 2, Скопје.

Предложена е корекција и дополнување на спектрофотометриската метода за определување на хром во отпадни води со дифенилкарбазид. Измените се однесуваат на случаи кога во отпадните води е значително зголемена концентрацијата на железо, никел и манган. Максималната концентрација на овие елементи која е можна, а да нема влијание на спектрофотометриското определување на хром е 50, 1000 и 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, соодветно. Со претходно таложење и отстранување на овие елементи се овозможува определување на хром и при нивни повисоки концентрации. Окси-дацијата на Cr(III) во Cr(VI) се врши со KMnO_4 .

Клучни зборови: хром, определување, спектрофотометрија, отпадни води

ABSTRACT

Stafilov, T (1994). Modification of the method for spectrophotometric determination of chromium in waste waters by diphenylcarbazide. Ekol. Zašt. Život. Sred., Vol., 2, No. 2, Skopje.

A correction and addition of the spectrophotometric method for chromium determination by diphenylcarbazide was proposed. The changes made refer to waste water samples containing Fe, Ni and Mn in high concentration. The maximum concentrations of Fe, Ni and Mn, which have no interference to the Cr determination, are 50, 1000 and 1000 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectively. By precipitation and removing of these elements it is possible to determine the Cr content in such types of waste waters without problems. The oxidation of Cr(III) to Cr(VI) is very effective.

Key words: chromium, determination, spectrophotometry, waste waters

ВОВЕД

Како посебен вид на загадувачи на отпадните води, се јавуваат поедини метали меѓу кои, од типот на тешки метали, се вбројува и хромот. При зголемено количество во организмот на човекот хромот го нарушува процесот на биолошката оксидација. Хромот го отежнува ткивното дишење и го нарушува циклусот на три-

карбонските киселини. Тој може да се акумулира во организмот на човекот, а лесно продира во белите дробови и се таложи во нив. Овој метал останува во белите дробови и по долг период по престанувањето на работа со него.

Токсичното дејство на хромот е во корелација со неговата валентност. Ви-

шите оксиди на хромот, се многу поагресивни од нижите и покажуваат надразнувачко дејство на слузокожата на дишните патишта и белодробното ткиво. Соединенијата на Cr (VI) покажуваат општо токсично и нефротоксично дејство, предизвикуваат болести на кожата, слузокожата на носот и на рскавичната носна преграда. Хромната интоксикација може да доведе и до појави на гастритис, болести на дванаесетпалачно црево и друго.

Растенијата примаат хром од почвата. Во растенијата е утврдено дека вообичаената застапеност на хромот е од $0,1-1 \text{ mg kg}^{-1}$. Токсично дејство на хромот за растенијата е со 5 mg kg^{-1} . Токсичното дејство кај растенијата се јавуваат во растот (листот се собира и добива пурпурно зелена боја), а постојат и мислења дека тоа е локализирано во коренот.

Според важечките прописи во Република Македонија, дозволената концентрација за хромен анхидрид, хромат, бихромат во воздухот на работна зона изнесува $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ а за Cr(III) 1 mg m^{-3} (ЈУС 3, БО. 001 од 1972); во вода за пиење максимално дозволената концентрација на Cr(VI) е $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ (Правилник за границите над кои

водата за пиење не смее да содржи материи што се штетни по здравјето на луѓето и добитокот, Сл. весник на СРМ, 31/1977), додека во другите води, максимално дозволената концентрација за Cr(III) во водите од I и II класа изнесува $0,1$ а во водите од III и IV класа $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$, а за Cr(VI) овие граници изнесуваат $0,05$ и $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$, соодветно (Одлука за максимално допуштените концентрации на радионуклиди и опасни материи во меѓурејубличките водотеци, меѓурејубличките води и водите на крајбрежното море на Југославија, Сл. лист на СФРЈ, 8/1978).

Од досега кажаното се гледа големата важност и потреба од редовното следење и определување на застапеноста на хромот во различни еколошки медиуми. Посебно е важно редовното следење на присуството на хром во отпадните води од индустриските објекти кои третираат материјали кои содржат хром., Цел на ова истражување беше испитување на можноста за примена на спектрофотометриската метода за определување на хром со дифенилкарбазид во отпадни води со висока концентрација на железо, како и на други метали.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

ПОСТАПКИ

1. Спектрофотометриско определување на вкупен хром

Се зема 100 cm^3 проба од отпадна вода, се третира со $10 \text{ cm}^3 2 \text{ mol dm}^{-3}$ раствор NaOH (рН на растворот е околу 11), а потоа со раствор од KMnO_4 ($0,25 \text{ mol dm}^{-3}$) до трајно црвено обојување, Потоа се става пробата да проврие 10 минути и се додаваат неколку капки метанол за да се редуцира вишокот од KMnO_4 . По ладењето се додаваат 10 cm^3 раствор од Na_2HPO_4 ($0,28 \text{ mol dm}^{-3}$) и 10 cm^3 раствор од NaOH за да се исталожат тешките метали. Пробата се дополнува до 200 cm^3 со дестилирана вода а потоа се филтрира. Потоа се зема доволно проба (во зависност од концентрацијата на Cr) во одмерна тиквичка со волумен од 100 cm^3 . Се додаваат 2 cm^3 раствор од H_3PO_4 ($12,6 \text{ mol dm}^{-3}$), и 2 cm^3

раствор од дифенилкарбазид ($1,5\%$ раствор во ацетон со додавање на 1 капка на глицеролна оцетна киселина). Се дополнува до 100 cm^3 со дестилирана вода и по 5 до 30 минути (кога интензитетот на бојата е константен), се спектрофотометрира на 550 nm, паралелно со слепа проба од дестилирана вода третирана на ист начин како и пробата.

2. Спектрофотометриско определување на Cr(VI)

Се зема 100 cm^3 проба од отпадна вода во тиквичка од 200 cm^3 . Се додаваат 25 cm^3 раствор од Na_2HPO_4 и околу 5 g NaOH во зрна. Растворот се промешува и дополнува до марката со дестилирана вода. По филтрирањето се пипетира доволно проба во одмерна тиквичка од 100 cm^3 а потоа се применува истата постапка како и при определувањето на вкупен хром;

3. Спектрофотометриско определување на вкупен хром во челици

Се зема 0,1 g челик во тиквичка од 100 cm³ и се додава 5 cm³ концентрирана HCl и неколку капки концентрирана HNO₃. Се додава 10 cm³ раствор од NaOH (pH околу 11) и потоа се додава раствор од KMnO₄ до трајно црвено обојување. Потоа пробата се остава да проврие 10 минути а потоа вишокот од KMnO₄ се редуира со додавање на неколку капки метанол и пробата се дополнува до 200 cm³ со дестилирана вода а потоа се филтрира. Се пипетира доволно

проба во одмерна тиквичка од 100 cm³ и се применува истата постапка како и при определувањето на вкупен хром.

ИНСТРУМЕНТАЦИЈА

Сите спектрофотометриски мерења се извршени на спектрофотометарот од фирмата PYE-UNICAM модел SP6-550 UV/ VIS SPECTROPHOTO-METER со прото-чна кивета од 1 cm на бранова должина од 550 nm.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Поради токсичното дејство на хромот и потребата од следење на неговата застапеност, постојат голем број на литературни податоци за методите за негово определување во различни материјали. Голем број на овие методи се однесуваат на спектрофотометриско определување на хромот, било како вкупен, Cr(VI) или Cr(III). Предложени се различни средства за комплексирање со хромот, добивање на обоено соединение а потоа спектрофотометриско определување, како што се, на пример: различни диетилдитиокарбамати (Lacoste et al, 1951; Neumann 1960; den Boef и Polder 1964), етилдиаминтетраоцетна киселина (Ohls и Riemer 1984), 5,7-дибромо-8-хидроксихинолин (Riley и Topping 1964), и други. Меѓутоа, до сега најупотребувано средство за спектрофотометриско определување на хромот (како Cr(VI)) е дифенилкарбазид (ДФК). CrO₄²⁻ јон со ДФК дава виолетово обоен комплекс со максимум на 550 nm. Применуван е за определување на Cr во различни материјали (руди, раствори, метали), но најмногу во води (чисти или отпадни). Можноста ДФК да се применува за спектрофотометриско определување на Cr, е познато одамна. Меѓу првите објавени резултати спаѓаат оние на Saltzman (1952) кој го применил за определување на Cr во урина, вода и воздух.,

Различни автори, имаат различен пристап во примената на ДФК за спектрофотометриско определување на Cr. Основните разлики се однесуваат на средството за оксидација на Cr(III) во Cr(VI) кога се определува вкупен хром. Најчесто се користат KMnO₄ а вишокот се елиминира со

различни средства: NaN₃ (Kollan и Reidt 1969; Stranel et al. 1984), метанол (Bullnus и Sunjic 1966), Na₂O₂ (Yoshida 1961), AgO (Appelbaum и Mashall 1965), H₂O₂ (Bilikova и Bilik 1968), (NH₄)₂S₂O₈ [13] или HC10₄ (Hara 1986). Испитувањата покажале дека обоениот комплекс е постабилен во кисела средина, и затоа се додаваат различни киселини: H₃PO₄ (Bilikova и Bilik 1968), H₂SO₄ (Bullnus и Sunjic 1966; Bilikova и Bilik 1968, Kurtova и Mingulina 1974), трихлор оцетна киселина (Bilikova и Bilik 1968) и HCl (Wang 1979).

Посебен проблем при ова определување преставува влијанието на присутниот матрикс во пробите. Правени се различни обиди за негово елиминирање. Така Saltzman (1952), влијанието на HgCl₂ го спречува со додавање на NaCl, додека влијанието на Fe, Mo, Cu, и V со екстракција на добиениот комплекс со CHCl₃. Екстракција предлагаат и Kovalenko и Petrukhin [16] со iso-C₅H₁₁OH при што се спречува влијанието на Pb, Cd, Fe(III), Cu, Ni и Zn кога масениот однос на овие елементи со Cr е до 100:1. Од друга страна, се предлага и маскирање на присутното Fe со Na₄P₂O₇ (Lee et al. 1981) или со H₃PO₄ (Stranel 1984).

Поради овие проблеми, во нашите испитувања како основа е земена методата дадена од фирмата Merck (1982), која претставува комбинација од повеќе постапки дадени во литературата за примена на ДФК за определување на Cr и прилагодена за определување на Cr во вода. Оваа постапка предвидува оксидација на Cr(III) со KMnO₄ и редуирање на вишокот на KMnO₄ со метанол., При тоа, за отстранување на те-

шките метали се додава Na_2HPO_4 и NaOH за нивно исталожување. Со додавање на H_3PO_4 и раствор од ДФК се развива обоениот комплекс. Кога се определува само Cr(VI) не се додава KMnO_4 . За елиминирање на влијанието на металите се додава Na_2HPO_4 и NaOH а потоа се додава ДФК заедно со H_3PO_4 и раствор од NaClO .

Наша цел беше да се испита можноста за примена на оваа постапка за определување на Cr (вкупен и Cr(VI)) во отпадните води со висока содржина, пред се, на железо, а исто така и на никел и манган, односно на отпадни води од железарниците, Овие отпадни води може да содржат Cr затоа што постојат погони за хромтирање на лимот. За таа цел, во процесот, потребно е да се изврши редукција на Cr(VI) во Cr(III) и затоа е неопходно да се следи присуство на двете форми на Cr . Меѓутоа, во овие отпадни води присуството на Fe и другите метали е посебно високо. За таа цел беше извршено испитување на влијанието на присутното железо, манган и никел и укажано е на можностите на

примена на наведената постапка но по нејзина корекција.

ИСПИТУВАЊЕ НА ВЛИЈАНИЕТО НА Fe ПРИ ОПРЕДЕЛУВАЊЕТО НА Cr СО ДИФЕНИЛКАРБАЗИД

Поаѓајќи од факот дека концентрацијата на Fe во пробите од отпадни води од железарниците може да биде многу висока, беше неопходно потребно да се испита влијанието на Fe со и без негово отстранување. За таа цел припремена е серија од раствори со иста концентрација на хром ($0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) а концентрацијата на Fe(III) се зголемува до $7000 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (максимална концентрација на Fe определена во испитуваните отпадни води). Потоа е применета спектрофотометриска метода за определување на хромот без таложење (за првата серија) и со таложење (за втората серија) и без додавање на NaClO , а добиените резултати за апсорбанцата се прикажани во Таб. 1.

Таб 1 Влијание на железото на определувањето на Cr
Tab. 1 Influence of iron on chromium determination

Ред. бр. No.	$\gamma(\text{Fe}) / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\gamma(\text{Cr}) / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	A (без таложење) A (without precipitation)	A (со таложење) A (with precipitation)
1	10	0,5	0,326	0,320
2	20	0,5	0,324	0,320
3	30	0,5	0,325	0,319
4	50	0,5	0,320	0,319
5	100	0,5	0,299	0,318
6	200	0,5	0,282	0,318
7	500	0,5	0,210	0,320
8	800	0,5	0,165	0,320
9	1000	0,5	0,125	0,320
10	1500	0,5	0,028	0,319
11	2000	0,5	0,000	0,318
12	5000	0,5	0,000	0,317
13	7000	0,5	0,000	0,318

Од Таб. 1 се гледа дека Fe не смета на определувањето на Cr кога е присутен во пробата до $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. При повисоки концентрации на Fe , се забележува намалување на апсорбанцата на Cr . АКО во отпадните води е присутно Fe со концентрација над $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (при концентрација на Cr од $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) не е можно да се примени оваа спектрофотометриска метода. Од

друга страна, до колку се примени постапката со таложење и отстранување на железото, се гледа дека Fe не влијае на определувањето на хром, кога Fe е присутно во пробата и до $7000 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (односно, не доаѓа до значајни промени на апсорбанцата). Ова значи дека е неопходно потребно, при примена на оваа спектрофотометриска метода за определување на Cr , претходно да се

изврши отстранување на Fe. Од Таб. 1 се гледа дека ова отстранување на Fe, преку негово таложење и филтрирање како $\text{Fe}(\text{OH})_3$, е многу ефикасно и дека онаа количество на Fe кое заостанува во растворот е со концентрација под $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

За да се види какво е влијанието на Fe кога концентрацијата на Cr е многу ниска, приготвена е серија од раствори со иста концентрација на хром ($0,05 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) а концентрацијата на Fe се менува од 100 до $500 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Применета е спектрофотометриската метода за определување на

хром (при претходно отстранување на Fe) а добиените резултати на апсорбанцата се прикажани во Таб. 2. Од овие резултати се гледа дека Fe не смета на определувањето на многу ниски концентрации на Cr, кога Fe е присутно во пробите до $500 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, односно вредноста на апсорбанцата на Cr не се менува значајно. Значи, ако во отпадните води Fe е присутно со концентрација до $500 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, и при ниска концентрација на хромот ($0,05 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), можно е да се примени предложената постапка (без додавање на NaClO).

Таб. 2 Влијание на Fe на определувањето на ниски концентрации на Cr
Tab. 2 Influence of Fe on the determination of low concentration chromium

Реден број / No.	$\gamma(\text{Fe}) / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\gamma(\text{Cr}) / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	A
1	100	0,05	0,034
2	200	0,05	0,033
3	300	0,05	0,034
4	500	0,05	0,033

За да се испита евентуалното влијание на Fe на определувањето на Cr(III), припремена е серија од раствори во кои концентрацијата на Fe се менува од 500 до $5000 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, додека концентрацијата на Cr(III) е иста и изнесува $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Применета е спектрофотометриската метода

за определување на Cr(III) а добените резултати за апсорбанцата се прикажани во Таб. 3. Резултатите покажуваат дека не доаѓа до значајна промена на апсорбанцата кај сите проби што значи дека Fe не влијае на определувањето на Cr(III) кога е присутно во пробите и до $5000 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Таб. 3 Влијание на Fe на определување на Cr(III)
Tab. 3 Influence of Fe on the determination of chromium(III)

Реден број / No.	$\gamma(\text{Fe}) / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\gamma(\text{Cr}) / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	A
1	500	0,2	0,130
2	1000	0,2	0,129
3	2000	0,2	0,131
4	5000	0,2	0,131

ИСПИТУВ АЊЕ НА ВЛИЈАНИЕТО НА НИКЕЛ И МАНГАН

Во поедини отпадни води од железарниците можна е висока концентрација и на Ni и Mn, посебно ако се преработуваат легирани челици со никел и манган, или пак фероникел или фероманган. За да се испита евентуалното влијание и на овие елементи на определувањето на Cr со пред-

ложената спектрофотометриска метода припремени се серии од раствори со иста концентрација на хром ($0,5 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) а концентрацијата на Ni, односно на Mn, се менува од 100 до $7000 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Применета е спектрофотометриската метода за определување на хром, без таложење и со таложење, и добиените резултати за апсорбанцата се прикажани во Таб. 4.

Таб. 4 Влијание на Ni и Mn на определувањето на хром
 Tab. 4 Influence of Ni and Mn on the chromium determination

Реден бр. (No.)	$\gamma(\text{Fe}) / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\gamma(\text{Fe}) / \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Н и к е л		М а н г а н	
			A	A (талож.)	A	A (талож.)
1	100	0,5	0,318	0,320	0,318	0,318
2	200	0,5	0,318	0,310	0,306	0,318
3	500	0,5	0,316	0,304	0,305	0,318
4	1000	0,5	0,316	0,260	0,303	0,208
5	2000	0,5	0,286	0,232	0,295	0,160
6	5000	0,5	0,284	0,160	0,286	0,000
7	7000	0,5	0,292	0,072	0,282	0,000

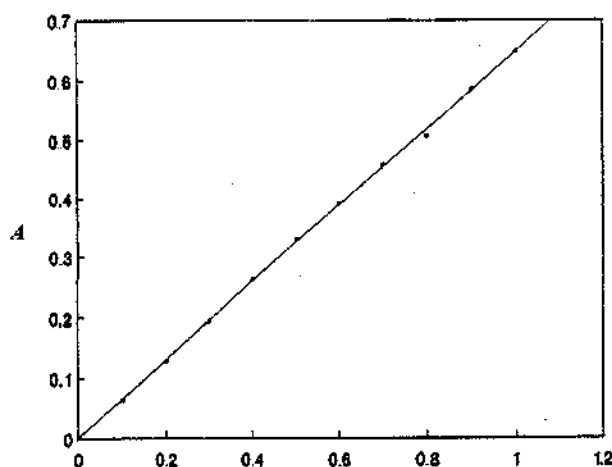
Од Таб. 4 се гледа дека Ni и Mn не сметаат на определувањето на Cr, кога тие се присутни во пробите до 1000 ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (однос на маси 500:1, за разлика од резултатите на Kovalenko и Petišin [21] каде овој масен однос изнесува 100:1), односно до оваа концентрација на Ni и Mn вредноста на апсорбанцата на Cr не се менува значајно. Ако во отпадните води се присутни Ni и Mn со концентрација над 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ не е можно да се примени рваа постапка. Од друга страна, кога се врши таложување на пробата, се гледа дека Ni и Mn не сметаат на определувањето на Cr, кога е присутен во пробите до 500 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, односно кај пробите до оваа концентрација на Ni и Mn вредноста на апсорбанцата на Cr значајно не се менува. Ако во отпадните води концентрацијата на Ni и Mn е над 500 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, а се врши таложување, не е можно да се примени оваа спектрофотометриска метода. До ова веројатно доаѓа поради тоа што

хромот се копреципитира на добиените талози на никел и манган со хидроксидот.

КОНСТРУИРАЊЕ НА КАЛИБРАЦИОНЕН ДИЈАГРАМ

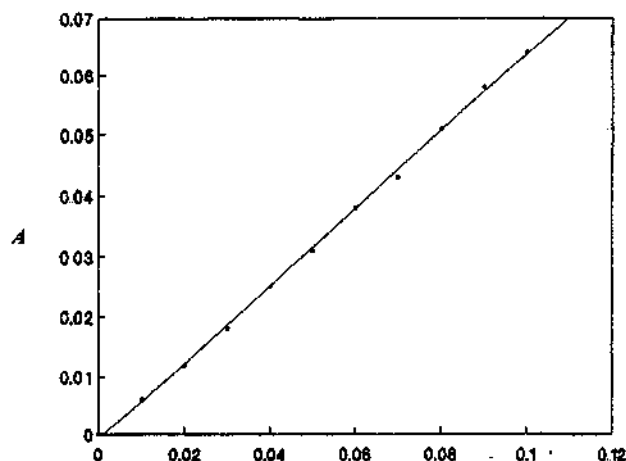
За конструирање на калибрационен дијаграм се користат стандардни раствори на Cr(VI) со кои се припремаат проби со концентрации: 0,1-1,0 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Калибрациониот дијаграм е прикажан на Сл. 1.

За определување на Cr со многу ниска концентрација потребно е да се конструира друг калибрационен дијаграм и тоа за концентрации на Cr од 0-0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. За конструирање на овој калибрационен дијаграм се користат стандардни раствори на Cr(VI), со кои се припремаат проби со концентрации од 0,01-0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ и се врши отчитување на апсорбанцата. Овој калибрационен дијаграм е прикажан на Сл. 2.



Сл. 1. Калибрационен дијаграм за спектрофотометриско определување на хром со дифенилкарбазид во граници од 0,1-1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Fig. 1. Calibration diagram for the determination of chromium by diphenylcarbazide in the range of 0,1-1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$



Сл. 2. Калибрационен дијаграм за спектрофотометриско определување на хром со дифенилкарбазид во граници од 0,01-0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Fig. 2. Calibration diagram for the determination of chromium by diphenylcarbazide in the range of 0,01-0,1

$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Како што се гледа од Сл. 1 и Сл. 2 зависноста на апсорбанцата од концентрацијата на хром во растворот е линеарна. Користејќи ја регресионата анализа добиена е функционална зависност која е дадена во изразите:

$$\gamma(\text{Cr}) = 1,548 A - 0,00186$$

за концентрационо подрачје

од 0,1-1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, и

$$\gamma(\text{Cr}) = 1,542 A - 0,00154$$

за концентрационо подрачје

од 0,01-0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Преку Ламбер-Бееровиот израз, од податоците за конструирање на калибрациониот дијаграм, при што дебелината на киветата изнесува 1 cm, пресметана е вредноста на моларниот апсорпционен коефициент (ϵ) која изнесува $3,37 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$.

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА Cr(III)

За проверка на можноста за определување на Cr(III) преку неговата оксидација во Cr(VI), а потоа примена на спектрофотометриската метода припремена е серија од раствори во кои концентрацијата на Cr(III) се менува од 0,1 до 1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Добиените резултати покажуваат дека вредностите на апсорбанците за пробите се многу блиски. Ова значи дека оксидацијата на Cr(III) со KMnO_4 е многу ефикасна и дека негово определување со оваа постапка е можно.

ПРОВЕРКА НА ПОСТАПКАТА

Проверка на постапката е извршена со примена на методата на стандардни додатоци и со определување на хром со оваа постапка во стандардни проби од челик.

За проверка на постапката со методата на стандардни додатоци земени се проби од отпадна вода од железарницата „Скопје“, односно проби од отпадна вода од погонот - Ладна валавница и од Главниот колектор пред испуштањето на водата во реката Вардар. Со примена на спектрофотометриската метода за определување на хром, беше утврдено дека во водите присуството на хром беше во трагови. Потоа, беше припремена серија од проби (вода од Ладна валавница и вода од Главниот колектор) во кои беше додадено од стандарден раствор од Cr(VI) со што концентрацијата на Cr е 0,1; 0,5; и 1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ и беше извршено определување на хромот. Добиените резултати на концентрацијата прикажани се во Таб. 5. Резултатите покажуваат дека предложената метода овозможува точно определување на присутниот Cr во отпадните води. Ова може да се види со споредување на пресметаните и најдените концентрации за Cr.

Исто така, за потврдување на овие методи, беа припремени стандардни проби од челик, во кои концентрацијата на Cr беше точно позната. По методата која е дадена во експерименталниот дел извр-

шено е растворање на овие проби и извршено е определување на хромот. Резултатите од ова определување се дадени во Таб. 6. Од резултатите дадени во Таб. 6 се

гледа дека добиените вредности за масениот удел на Cr се во голема согласност со вредностите дадени во сертификатите за наведените стандарди.

Таб. 5 Определување на Cr во отпадна вода со методата на стандардни додатоци
Tab. 5 Determination of chromium in waste waters by method of standard additions

Ред. број/No.	$\gamma(\text{Cr})$ -пресметано (calc.) / $\mu\text{g cm}^{-3}$	$\gamma(\text{Cr})$ -најдено (found) / $\mu\text{g cm}^{-3}$
Проба од Ладна валавница / Sample from Cold Rolling Mill		
1	0,10	0,097
2	0,50	0,500
3	1,00	0,952
Проба од Главен колектор / Sample from Main Collector		
1	0,10	0,098
2	0,50	0,500
3	1,00	0,960

Таб 6 Резултати од определување на Cr во стандардни проби од челик
Tab 6 Results from the chromium determination in steel standard samples

Реден бр. No.	Ознака на пробата Sample	W_{Cr} (%) по сертификат / certified	W_{Cr} (%) најдено / found
1	BCS 408/1	0,102	0,104
2	BCS 28475	0,084	0,083
3	RŽS - internal standard	0,084	0,032

ЗАКЛУЧОЦИ

1. Испитувањата покажаа дека е неопходно потребно да се изврши корекција на спектрофотометриската метода за определување на хром (вкупен и Cr (VI)) со дифенилкарбазид во проби од отпадни води со зголемена концентрација на Fe (до $7000 \mu\text{g dm}^{-3}$). Утврдено е дека, ако не се изврши отстранување на Fe од пробата од отпадна вода, неговото присуство, дури и при концентрација од $50 \mu\text{g cm}^{-3}$, доведува до значајно намалување на вредноста на апсорбанцата на комплексот на Cr со дифенилкарбазид. Затоа неговото отстранување е неопходно. Тоа се врши со таложење со NaOH.
2. Определување на хром во присуство на Ni и Mn е можно кога нивната концентрација не е поголема од $1000 \mu\text{g dm}^{-3}$. При додавање на NaOH заради исталожување на железото, определувањето на хром е можно до колку концентрацијата на никел и манган е под $500 \mu\text{g dm}^{-3}$.
3. Показано е дека при определувањето на вкупниот Cr најпогодно е оксидацијата да се врши со KMnO_4 а со помош на метанол да се изврши разградба на вишокот на KMnO_4 . При определувањето на Cr(VI) не треба да се додава KMnO_4 . Испитувањата, исто така, покажаа дека при примената на овие постапки не е потребно додавање на NaClO.
4. Добиениот калибрационен дијаграм покажува линеарна зависност на апсорбанцата од концентрацијата на Cr за концентрационо подрачје од 0,01-1 $\mu\text{g cm}^{-3}$.
5. Предложената постапка е проверена со примена на методата на стандардни додатоци во отпадни води и со определување на хромот во стандардни проби од челик со точно позната концентрација на Cr.

РЕФЕРЕНЦИ

- Appelbaum, I, Mashall, J. (1965). Silver (II) oxide oxidation and spectrophotometric determination of chromium (III). *Anal. Chim. Acta* 35:409-10.
- Ballnus, W., Sunjic, I. (1966). Analysis method in waste water chemistry. IV. Determination of chromium, copper and nickel. *Wasser Luft Betr.* 10:676-3.
- Den Boef, G., Polder, B. C. (1964). Spectrophotometrische bestimmung von chrom (III) mit pyridin-2, 6-dicarbon-saure. *Z. Anal. Chem.* 199:348-52.
- Bilikova, A., Bilik, V. (1968). Determination of Cr by DPC in water with a high content of inorganic substances. *Chem. Zvesti*, 22:873-8.
- Hara, N.. (1986). Experimental investigation of actual problems in the colorimetric determination of chromium with diphenyl carbazide. *Ind. Health* 24:41-50.
- Kollan, K. N., Reidt, M. J. (1969). Determination of total, hexavalent and trivalent chromium in waste water in the treated effluent. *TNO News* 24:549-55.
- Kovalenko, E. V., Petrashin, V. I. (1965). Extraction of colored products of the reaction of chromium (VI) with diphenyl carbazide. *Tr. Kom. Analit. Him., Akad. Nauk SSSR*, 15: 101-3.
- Kurtova, I. V., Mingulina, E. I. (1974). Analytical chemical determination of small amounts of hexavalent and trivalent chromium. *Tr. Mos. Energ. Inst.* 184:22-4; CA, 8.3,107766v (1975).
- Lacoste, R. J., Earing, M. H., Wiberley, S. E. (1951). Colorimetric estimation of various metal derivatives of sodium diethyldithiocarbamate. *Anal. Chem.* 23: 871-4.
- Lee, Y., Whang, K., Woo, I. (1981). Determination of chromium (VI) with diphenyl carbazide gel. *Tachan Hwahakhoe Chi*, 25: 275-82; CA, 96,148769k (1982).
- Merck, E., *The Testing of Water*, Darmstadt, 1982, pp. 55-62.
- Neumann, F. (1960). Distributed dithiocarbamates. VIII. Extraction with solutions of diethylammonium diethyldithiocarbamate in organic solvents. *Z. Anal. Chem.* 172:1-21.
- Ohls, K., Riemer, G. (1984). Use of recording spectrophotometry. I. Simultaneous determination of chromium (VI) and chromium (III) in oxidic materials. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317: 774-9.
- Riley, J. P., Topping, G. (1969).. Use 5, 7-dibromo-8-hydroxyquinoline for the concentration of certain trace elements from sea water. *Anal. Chim. Acta*, 44: 234-6.
- Saltzman, B. E. (1952). Microdeter ruination of chromium with diphenylcarbazine by permanganate oxidation. Improved method of oxidation and color development. *Anal. Chim.* 24: 1016-20.
- Stranel, O., Mladek, M., Vondruska, M. (1984). Determination of chromium in tannery wastes. I. Spectrophotometric determination of chromium in tannery wastewaters. *Kozarstvi*, 34: 1.34-6.
- Wang, X. (1979). Improvement in the determination of chromium in water using diphenyl carbazide. *Hua Hsueh Tung Pao* 3: 229-31; CA, 91 128796 k (1979).
- Yoshida, M. (1961). Rapid colorimetric determination of chromium oxide with diphenyl carbazide. *Gijutsu Kenkyusho Hokoku, Chikusan*, 19: 127-31; CA, 61: 7701c (1964).

MODIFICATION OF THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE CHROMIUM DETERMINATION BY DIPHENYLCARBAZIDE IN WASTE WATERS WITH HIGH CONCENTRATION OF IRON

Trajče STAFILOV

Institute of Chemistry, Faculty of Science, St. Kiril and Metodij University, p.o.box 162,
91001 Skopje, Macedonia

SUMMARY

The investigation shows that it is necessary to correct a spectrophotometric method for chromium (total and Cr(VI)) determination by diphenylcarbazide in waste water with higher concentration of iron, nickel and manganese. The maximum concentrations of Fe, Ni and Mn, which have no interference to the Cr determination, are 50,1000 and 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectively. By precipitation and removing of this element it is possible to determine the Cr content in such types of waste waters.

The best results were obtained when the oxidation of Cr (III) to Cr(VI) was done by KMnO_4 and the decomposition of KMnO_4 was done by methanol. In the determination of Cr(VI) it was no addition of KMnO_4 .

The obtained calibration curve shows linear of absorbance depending concentration of chromium in the range of 0,01-1 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

This method was checked by the application on the referent standard samples from steel whit known concentration of chromium, and by the method of standard addition for some waste waters.