

## POLAROGRAFICKÉ STANOVENIE DUSIČNANOV A DUSITANOV VEDĽA SEBA

M. BARTÍK, J. KUPKA

Biochemická katedra Veterinárskej fakulty Vysokej školy poľnohospodárskej  
v Košiciach

Podávame metódu súčasného polarografického stanovenia dusičnanov a dusitanov v jednej vzorke za použitia diazotačného činidla naftionátu sodného pre dusitaný a katalytickej vlny uranylu pre dusičnaný.

Redukciu dusičnanového iónu za prítomnosti uranylových iónov v roztoku 0,01 M-HCl a 0,1 M-KCl opísali I. M. Kolthoff a W. E. Harris [1, 2]. J. Koryta [3] dokázal, že vlna dusičnanov, ktorá rastie na druhej vlne uranylu (redukcia  $U^V \rightarrow U^{III}$ ), má katalytický charakter a je daná redukciou iónu štvormocného uránu na trojmocný, ktorý je znova oxidovaný dusičnanom. Metódu stanovenia dusičnanov a dusitanov vedľa seba založenú na katalytickej efektke na uranylových soliach po oxidácii dusitanov peroxydom vodíka vypracovali B. Keilin a J. W. Otvös [4]. Pre kvantitatívne stanovenie dusitanov je uvedená kolorimetrická metóda s diazotačno-kopulačným činidlom naftionátom sodným [5].

### Experimentálna časť

#### *Chemikálie*

Použil sa zásobný roztok uranylovej soli 0,001 M- $UO_2(CH_3COO)_2$ . Preparát značky Lachema pss. sa prečistil a čistota sa skontrolovala vázkove na oxychinolín. Zásobné 0,1 M roztoky  $KNO_3$  a  $NaNO_2$  sa pripravili z reagentii p. a. Pre diazotačno-kopulačnú reakciu sa použila sodná soľ kyseliny naftionovej (Spolek pro chemickou a hutní výrobu). Zásobný roztok treba uchovávať vo tme a na chladnom mieste. Základný elektrolyt bol jednak acetátový tlímavý roztok o pH 3,6, jednak 0,1 M-KCl s 0,01 M-HCl.

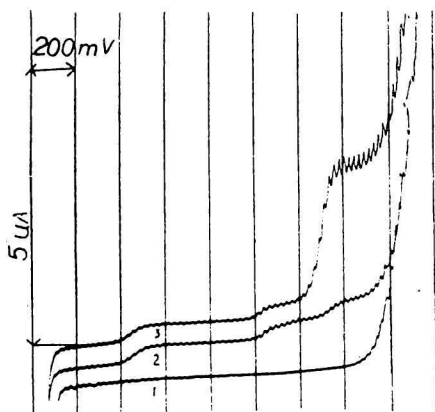
#### *Aparatúry*

Pracovalo sa na Heyrovského polarografe typu V 301 (1951). Použil sa galvanometer s výchylkou 410 mm na 1 mikroampér vo vzdialenosti 1 m. Polarografovalo sa v nádobke podľa Kalouska so saturovanou kalomelovou referentnou elektródou. Kapilára o  $t = 3,5$  sek.,  $h = 60$  cm. Termostatovalo sa na  $25 \pm 0,1$  °C. Kolorimetrické porovnávanie sa urobilo na sovietskom fotokolorimetri FEK-M (1951) s prispôbeným registrátorom nulovej výchylky galvanometrom Zbrojovka. Použil sa modrozelený filter s maximálnou absorpciou v oblasti 530 m $\mu$ . pH prostredia sa meralo sklenenou elektródou za použitia sovietskeho pH-metra LP-5 a porovnávalo sa ionskopom.

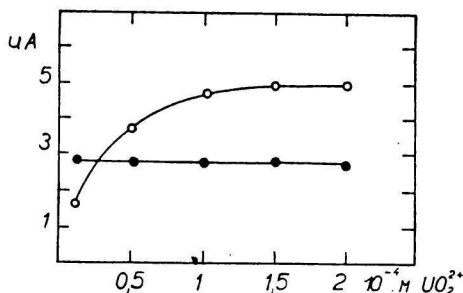
## Výsledky

### a) Katalytický efekt $U^{IV}$ za prítomnosti dusičnanov a dusitanov v acetátovom tlmivom roztoku

Zatiaľ čo v roztoku 0,1 M-KCl a 0,01 M-HCl sa uranyl redukuje v dvoch vlnách, v prostredí acetátového tlmivého roztoku o pH 3,6 prebieha redukcia uranylu v troch vlnách  $U^{VI} \rightarrow U^V \rightarrow U^{IV} \rightarrow U^{III}$ . Po pridaní dusičnanov alebo dusitanov vzrastá posledná vlna (obr. 1). V prípade dusičnanov ide o dobre preštudovaný katalytický jav [1—3]. Vlna dusičnanov rastie s koncentráciou uranylu k limitnej hodnote pri  $[UO_2^{2+}] \rightarrow [NO_3^-]$  (obr. 2) a nadobúda difúzy charakter.



Obr. 1.



Obr. 2.

Obr. 1. Katalytická vlna  $U^{IV}$  po pridaní  $NO_3^-$  v acetátovom tlmivom roztoku.

Krivky: (1) Základný elektrolyt: acetátový tlmivý roztok o pH 3,6; (2) 0,0001 M- $UO_2^{2+}$ ; (3) 0,0001 M- $UO_2^{2+}$ , 0,0001 M- $NO_3^-$ .

Obr. 2. Závislosť katalytickej vlny  $U^{IV}$  za konštantnej koncentrácie  $NO_3^-$  a  $NO_2^-$  od koncentrácie uranylu.

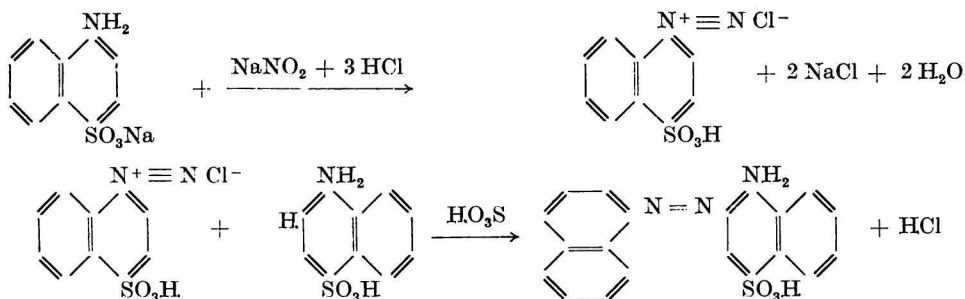
- závislosť pre 0,0002 M- $NO_3^-$
- závislosť pre 0,0002 M- $NO_2^-$

Vlna pre dusitany nespúša s koncentráciou uranylu (obr. 2). Dusitanový ión sa v kyslom prostredí redukuje na hydroxylamín z nedisociovanej formy  $HNO_2$ , ktorá sa v kyslom prostredí rekombinuje z dusitanu. Prítomnosť uranylu spôsobuje lepšie vyvinutie krivky. Polvlnový potenciál priamej redukcie je oniečo negatívnejší. Nemožno však rozhodnúť, či redukcia dusitanového iónu prebieha na kvapke alebo oxydačno-redukčnou reakciou s  $U^{III}$  [6, 7, 8].

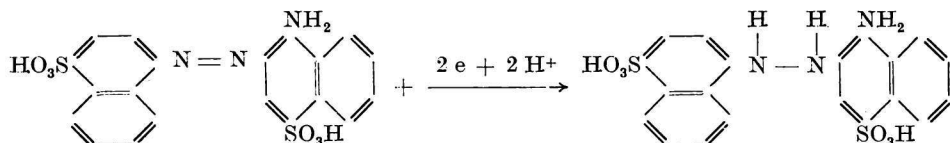
Pre analytické stanovenie dusičnanov je dostatočný uvedený koncentračný pomer  $[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{NO}_3^-]$ ; v acetátovom prostredí je stanovenie citlivejšie než v 0,01 M-HCl. Koncentračná závislosť  $\text{NO}_3^-$  v rozmedzí 0,00001—0,001 M pri dodržaní udaných pomerov je lineárna.

*b) Diazotačno-kopulačná reakcia dusitanu s naftionátom sodným a polarografické chovanie skopulovaného produktu*

Naftionát sodný v kyslom prostredí diazotuje s dusitanmi a diazóniová soľ kopuluje s nadbytkom činidla. Oranžovožlté sfarbenie je vhodné aj pre kolorimetrické stanovenie dusitanov.

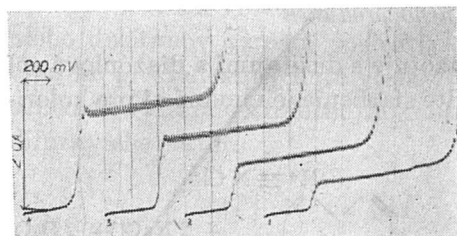


Metóda diazotácie a kopulácie bola modifikovaná pre prostredie kyseliny octovej a pre šetrené polarografické chovanie skopulovaného produktu. Diazotácia a následná kopulácia prebieha v prostredí acetátového tlmivého roztoku o pH 3,6 pomerne rýchlo a kvantitatívne. Farebný produkt vhodný pre kolorimetriu sa polarograficky redukuje v dvojelektrónovej redukcii pri  $-0,18\text{ V}$  proti SKE (obr. 3).



Pre kvantitatívne odstránenie dusitanov je potrebný aspoň tridsaťnásobný nadbytok naftionátu sodného, ako je zrejme z obr. 4. Pre upravenie najvhodnejších podmienok kvantitatívneho stanovenia dusitanov bol vykonaný rad pokusov a závislostí od pH prostredia, rýchlosti diazotácie a kopulácie, stálosti farebného produktu a od vplyvu teploty. Diazotačná reakcia je rýchla. Prebehne prakticky kvantitatívne za 4—5 minút pri laboratórnej teplote. Diazóniová soľ je polarograficky redukovateľná v dvoch vlnách, pri  $-0,38\text{ V}$  a  $-0,69\text{ V}$  proti SKE. Diazotáciu podporuje nižšie pH. Kopulácia je pomalšia a jej rýchlosť závisí od koncentrácie kopulačného činidla a teploty. Kopulácii vyhovuje vyššie pH 3—4. Nízke pH (pH 1) kopuláciu takmer

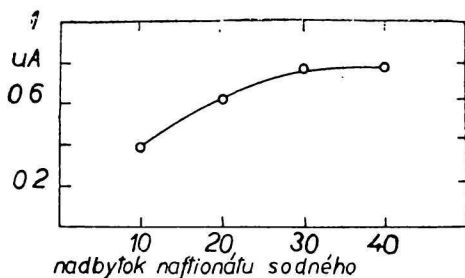
zastavuje. Vyššie pH ako 4 nie je zasa vhodné pre diazotáciu. Optimálnym prostredím pre obidve reakcie je pH 3—4 a vhodným sa ukázalo prostredie acetátového tlmivého roztoku o pH 3,6, ktorý zároveň slúži ako nosný elektrolyt. Obr. 5 znázorňuje rýchlosť kopulácie pri rôznych teplotách. Je vhodné



Obr. 3.

Obr. 3. Redukčná vlna skopulovaného produktu.

*Krivky:* (1) 0,004 M naftionát sodný, acetátový tlmivý roztok o pH 3,6, 0,00005 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; (2) 0,0001 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; (3) 0,00015 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; (4) 0,0002 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

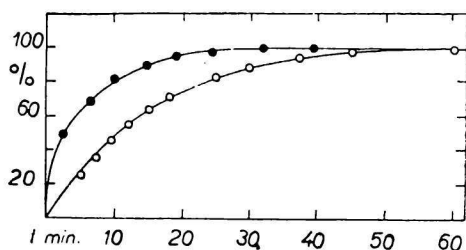


Obr. 4.

Obr. 4. Podmienky kvantitatívnej diazotácie a kopulácie.

0,0001 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, acetátový tlmivý roztok o pH 3,6, nadbytok naftionátu sodného proti koncentrácii dusitanu 10 až 40 násobný.

ponechať vzorku po zmiešaní asi 5 minút zdiazotovať pri laboratórnej teplote a potom zahriať na 40—50 °C. Polarografická vlna farebného produktu je difúzneho charakteru a je úmerná koncentrácii dusitanu (obr. 3).



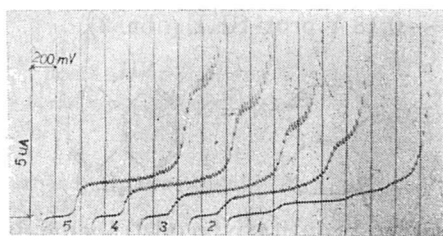
Obr. 5.

Obr. 5. Rýchlosť kopulácie pri rôznych teplotách.

0,0001 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0,004 M naftionát sodný, acetátový tlmivý roztok o pH 3,6.

● rýchlosť kopulácie pri 25 °C

○ rýchlosť kopulácie pri 19 °C



Obr. 6.

Obr. 6. Koncentračná závislosť dusitanov a dusičnanov v jednej vzorke.

Základný elektrolyt: acetátový tlmivý roztok, 0,004 M naftionát sodný.

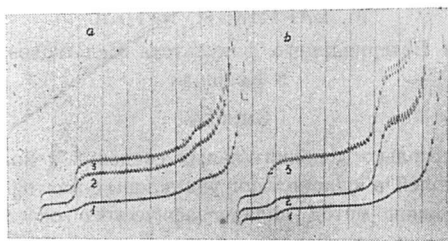
*Krivky:* (1) 0,0001 M-UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>; (2) 0,0001 M-UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 0,000025 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0,000025 M-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; (3) 0,0001 M-UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 0,00005 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0,00005 M-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; (4) 0,0001 M-UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 0,000075 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0,000075 M-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; (5) 0,0001 M-UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 0,0001 M-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 0,0001 M-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

c) *Podmienky polarografického stanovenia dusičnanov a dusitanov v jednej vzorke*

Uvedená metóda stanovenia dusitanov založená na redukcii farebného skopulovaného produktu použila sa pre súčasné stanovenie dusičnanov a dusitanov v jednej vzorke (obr. 6). Po kvantitatívnom odstránení dusitanov diazotáciou a kopoláciou stanoví sa dusičnan z katalytickej vlny  $U^{IV}$ . Vlna redukcie farebného produktu splyva s prvou vlnou uranylu. Katalytická vlna  $U^{IV}$  patriaca dusičnanom je v danej zmesi menej vyvinutá, ale dobre odčítateľná. Uranyl pravdepodobne vchádza s kopulovaným produktom, najmä pri zahriatí, do redukovateľného komplexu, ktorý posúva vlnu redukcie  $U^{IV}$  do negatívnejšej oblasti.

*Návod pre súčasné polarografické stanovenie dusičnanov a dusitanov*

K 7 ml acetátového tlmivého roztoku pridá sa 2 ml 0,5 % naftionátu sodného (vodný roztok odpovedajúci koncentrácii asi 0,004 M naftionátu sodného). K tomu sa pridá 0,5 ml zmesi  $NO_3^-$  a  $NO_2^-$  v koncentrácii asi 0,00001 až 0,0005 M. Po 5 minútach sa zmes zahreje na 40—50 °C. Po vychladnutí sa pridá 0,5 ml roztoku uranylu o takej koncentrácii, aby výsledná polarografická



Obr. 7a. Stopy dusičnanov v dusitanoch.

*Krivky:* (1) acetátový tlmivý roztok, 0,0004 M naftionát sodný, 0,0001 M- $UO_2^{2+}$ ; (2) preparát obsahujúci 3 % dusičnanov; (3) preparát obsahujúci 4 % dusičnanov.

Obr. 7b. Analýza pitnej vody na dusičnany a dusitany.

*Krivky:* (1) acetátový tlmivý roztok, 0,0001 M- $UO_2^{2+}$  v destilovanej vode; (2) acetátový tlmivý roztok, 0,0001 M- $UO_2^{2+}$ , 0,004 M naftionát sodný v pitnej vode; (3) acetátový tlmivý roztok, 0,0001 M- $UO_2^{2+}$ , 0,004 M naftionát sodný, 0,0001 M- $NO_2^-$  v pitnej vode.

koncentrácia vyhovovala podmienke  $[UO_2^{2+}] = [NO_3^-]$ . Vzorka sa vyubublá dusíkom a polarografuje sa od 0 V. V prípade potreby možno prvú vlnu uranylu a redukčnú vlnu farebného produktu, odpovedajúcu dusitanom, registrovať pri vyššej citlivosti a katalytickú vlnu  $U^{IV}$ , patriacu dusičnanom, registrovať osobitne pri nižšej citlivosti, pretože stanovenie dusičnanov je viac ako trikrát citlivejšie. Koncentrácia dusičnanov a dusitanov sa odčíta z kalibrácie vyhotovenej pri rovnakých podmienkach. Koncentráciu dusitanov

možno v tej istej vzorke skontrolovať aj kolorimetricky. Uvedená metóda bola aplikovaná na prípady súčasného stanovenia dusičnanov a dusitanov v preparátoch a v pitnej vode (obr. 7a, b).

*Ďakujeme kandidátovi chemických vied dr. M. Březinovi z Polarografického ústavu Československej akadémie vied v Prahe za niektoré podnety, cenné diskusie a stály záujem o prácu.*

### Súhrn

V práci sa podáva niekoľko doplňujúcich poznatkov k polarografickému stanoveniu dusičnanov za prítomnosti uranylových iónov.

Bola vypracovaná a zhodnotená metóda polarografického stanovenia dusitanov nepriamo z redukcie vzniknutého kopulačného produktu s naftionátom sodným a metóda stanovenia dusičnanov v tej istej vzorke pri využití katalytickej vlny uranylových iónov.

Metóda je vhodná predovšetkým na určenie dusičnanov v nadbytku dusitanov a na toxikologickú analýzu vody.

### ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТНОКИСЛЫХ И АЗОТИСТОКИСЛЫХ СОЛЕЙ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

М. БАРТИК, И. КУПКА

Кафедра биохимии Ветеринарного факультета Сельскохозяйственной школы в Кошицах

#### Выводы

В работе подается несколько дополнительных сведений к полярографическому определению азотнокислых солей в присутствии ураниловых ионов.

Был выработан и оценен метод полярографического определения азотистокислых солей непрямо из редукции возникшего копуляционного продукта с Na-нафтионатом и определения азотнокислых солей в том же образце с использованием каталитической волны ураниловых ионов.

Методика удобна, прежде всего, для определения азотнокислых солей в избытке азотистокислых солей и для токсикологического анализа воды.

Поступило в редакцию 14. 6. 1956 г.

### POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG VON NITRATEN NEBEN NITRITEN

M. BARTÍK, J. KUPKA

Lehrstuhl für Biochemie an der Veterinärmedizinischen Fakultät der Landwirtschaftlichen Hochschule in Košice

#### Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden einige ergänzende Erkenntnisse zur polarographischen Bestimmung von Nitraten in Gegenwart von Uranylionen angeführt.

Es wurde eine Methode der polarographischen Bestimmung von Nitriten indirekt aus

der Reduktion des entstandenen Kopulationsprodukts mit Na-naphthionat und der Bestimmung von Nitraten in derselben Probe unter Ausnützung der katalytischen Reduktion der Uranylionen ausgearbeitet und bewertet.

Diese Methode ist vor allem für die Bestimmung von Nitraten im Überschuss von Nitriten und für die toxikologische Wasseranalyse geeignet.

In die Redaktion eingelangt den 14. 6. 1956

#### LITERATÚRA

1. Kolthoff I. M., Harris W. E., Matsuyama G., *J. am. chem. Soc.* *66*, 1782 (1944).
2. Harris W. E., Kolthoff I. M., *J. am. chem. Soc.* *67*, 1484 (1945). — 3. Koryta J., *Chem. Listy* *49*, 17 (1955). — 4. Keilin B., Otvös J. W., *J. am. chem. Soc.* *68*, 2665 (1946). — 5. Boltze K. H., Katzmann H., *Pharm. Zentralhalle* *94*, 175 (1955). — 6. Mašek J., *Chem. Listy* *50*, 523 (1956). — 7. Mašek J., *Chem. Listy* *50*, 651 (1956). — 8. Mašek J., *Chem. Zvesti* *10*, 330 (1956).

Došlo do redakcie 14. 6. 1956