

Arh. hig. rada, 25 (1974) 5.

O SPEKTROFOTOMETRIJSKOM
ODREĐIVANJU OLOVA U OBLIKU
KLOROKOMPLEKSA

ZDENKA SKURIĆ i K. WEBER

*Skola narodnog zdravlja »Andrija Stampar«
Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu*

(Primljeno 12. XI 1973)

Modificirana je spektrofotometrijska metoda određivanja olova u otopinama u obliku klorokompleksa. Ustanovljene su apsorpcijske krivulje kompleksa $(\text{PbCl}_3)\text{Na}$ i $(\text{PbCl}_4)\text{Na}_2$ u ultraljubičastom području u ovisnosti o koncentraciji NaCl u vodenim otopinama. Izrađeni su baždarni pravci — ovisnost ekstinkcije (E) o koncentraciji (c) olova — pri duljini vala 268 nm. Opisani postupak primijenjen je za određivanje olovnog oksida u zraku. Dobiveni rezultati uspoređivani su s odgovarajućim rezultatima dobivenim atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom. Ispitivan je utjecaj primjesa na rezultat određivanja olova opisanom metodom.

Izravno spektrofotometrijsko određivanje olova u obliku jednostavnih anorganskih spojeva, npr. nitrata ili klorida u malim koncentracijama praktički nije izvedivo jer ioni Pb^{++} u razrijeđenim otopinama apsorbiraju znatnije ultraljubičasto zračenje tek u spektralnom području ispod 220 nm. Zbog toga se za takve analize upotrebljavaju razni kompleksni spojevi olova (1), pretežno ditizonat (2, 3, 4) kojeg je apsorpcija pomaknuta batokromno često i u vidljivi dio spektra. Olovo stvara međutim, kako je već davno poznato (5), i jednostavne anorganske komplekse, koji lako nastaju u otopinama i snažno apsorbiraju ultraljubičasto zračenje i iznad duljine vala od 250 nm. Ovamo spadaju prije svega soli $(\text{PbCl}_3)\text{Na}$ i $(\text{PbCl}_4)\text{Na}_2$, odnosno odgovarajuće kiseline. Mjerenje apsorpcije ultraljubičastog zračenja takvih kompleksa u otopinama za određivanje olova u niskim koncentracijama predložili su *Ch. Merrit* i suradnici (6), a drugi autori upotrebljavali su opisanu metodu za rješavanje specijalnih problema, tako za određivanje olova u kostima (7), u karbonatnom kameanu (8), u morskoj vodi (9), te kao nečistoću u kemikalijama (10). U navedenim publikacijama pretežno se kao otapalo spominje solna kiselina, jer se u njoj kompleks olova stvara najpotpunije. Kako solna kiselina

nije osobito prikladna za mjerenje aparatima zbog korozivnog djelovanja, razradili smo metodu za stvaranje klorokompleksa vodenom otopinom natrijeva klorida. Ispitali smo mogućnost primjene opisane metode za određivanje olovnog oksida u zraku.

MATERIJAL I METODE

Za određivanje apsorpcijskih spektara otopina klorokompleksa olova upotrijebljen je spektrofotometar Perkin-Elmer, Coleman 124 D s automatskom registracijom, odnosno digitalnim pokazivanjem rezultata. Olovo je usporedno određivano atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom Unicam SP 90 A.

Upotrebljavane su samo kemikalije p. a., a voda i dušična kiselina bile su redestilirane.

Smjese za baždarenje pripremane su miješanjem 0 do 10 ml 0,001 M vodenih otopina $Pb(NO_3)_2$ ili $PbCl_2$, 10 do 0 ml vode i 40 ml otopine 5 M NaCl.

Da bi se metoda mogla primijeniti za određivanje aerosola olovnog oksida, pripremljen je baždarni pravac sa standardnom otopinom PbO u 4% -tnoj HNO_3 . Određeni volumeni standardne otopine ispareni su do suha, jer dušična kiselina smeta pri određivanju u ispitivanom području ultraljubičastog zračenja. Suhi ostatak otopljen je u 5 ml 4 M NaCl.

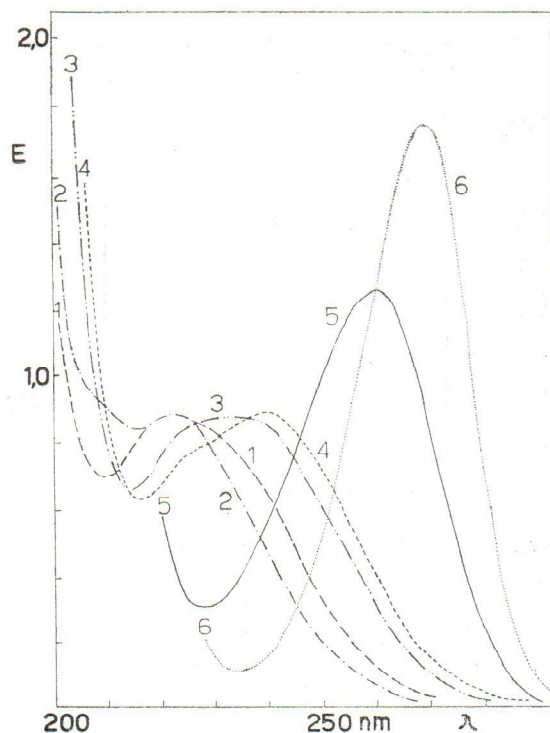
Glavni pokusi za određivanje olova u zraku izvedeni su tako da su hvatani uzorci zraka iznad posude u kojoj je taljeno olovo i prostrujavani brzinom od jedne litre u minuti kroz »midget impinger« u kojem se nalazilo 10 ml 4% -tne dušične kiseline. Iz tih otopina uzimana su po dva alikvotna dijela, koja su isparena do suha. Jedan od tih uzoraka otopljen je u 5 ml 4 M otopine NaCl, izmjerena je ekstinkcija pri 268 nm, pa je na taj način olovo određeno u tom dijelu uzorka. Drugi dio uzorka otopljen je u 1% -tnoj otopini EDTA (etilendiamin tetraoctena kiselina) a sadržaj olova određen je atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom.

Pri ispitivanju utjecaja primjesa na spektrofotometrijsko određivanje klorokompleksa olova, reakcijskoj smjesi sastavljenoj od 1 ml 0,001 M $PbCl_2$ i 1 ml 0,01 M otopine kationa ili aniona dodano je 12 ml 5 M NaCl. Kao slijepi pokus služila je otopina jednakog sastava, samo uz dodatak vode umjesto otopine kationa ili aniona.

Mjerenja su vršena prema vodi.

REZULTATI I DISKUSIJA

U prvom nizu pokusa izmjerene su apsorpcijske krivulje 0,0002 M otopine $PbCl_2$ u prisutnosti različitih koncentracija NaCl (0,1 M do 4,0 M). Dobivene rezultate prikazuje slika 1. Može se smatrati da maksimumi nastaju stvaranjem kompleksa olova. Niskim koncentracijama NaCl odgovaraju krivulje s jednim maksimumom pri kraćim valnim duljinama.



Sl. 1. Apsorpcijske krivulje 0,0002 M $PbCl_2$ u vodi u prisutnosti ovih koncentracija NaCl: 1 0,1 M; 2 0,3 M; 3 0,4 M; 4 0,5 M; 5 2,0 M i 6 4,0 M. E ekstinkcija, λ duljina vala

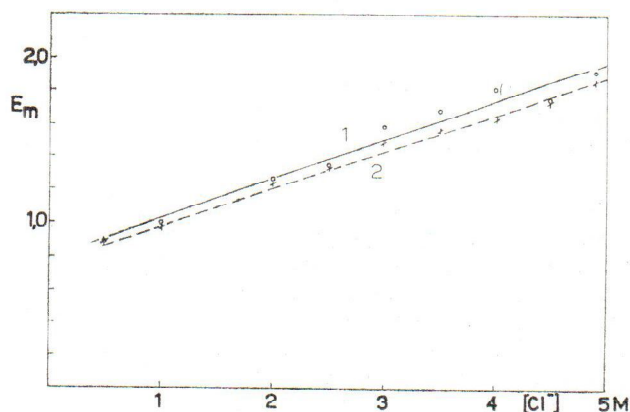
Otopine sa srednjim koncentracijama NaCl daju krivulje koje pokazuju dva maksimuma, a otopinama s visokim koncentracijama NaCl odgovara opet samo jedan maksimum, ali kod većih valnih duljina. U tablici 1. navedene su duljine vala ovih apsorpcijskih maksimuma (λ_m).

Očito se u otopinama s niskim koncentracijama NaCl stvara kompleks $(PbCl_3)Na$ s maksimumom apsorpcije kod 222 nm. U otopinama s visokim koncentracijama NaCl stvara se naprotiv kompleks $(PbCl_4)Na_2$, koji maksimalno apsorbira ultraljubičasto zračenje s duljinom vala od 268 nm. Ova apsorpcija je najintenzivnija, a osim toga je specifičnija negoli apsorpcija u području duljine vala 222—230 nm. Zbog toga treba za analitičku primjenu izabrati takve uvjete rada da bi se maksimalno stvarao kompleks $(PbCl_4)Na_2$. U otopinama sa srednjim koncentracijama NaCl vjerojatno se stvaraju oba klorokompleksa olova u različitim koncentracijskim odnosima, pa se zbog toga dobiju apsorpcijske krivulje s dva maksimuma (krivulje 3 i 4 na slici 1).

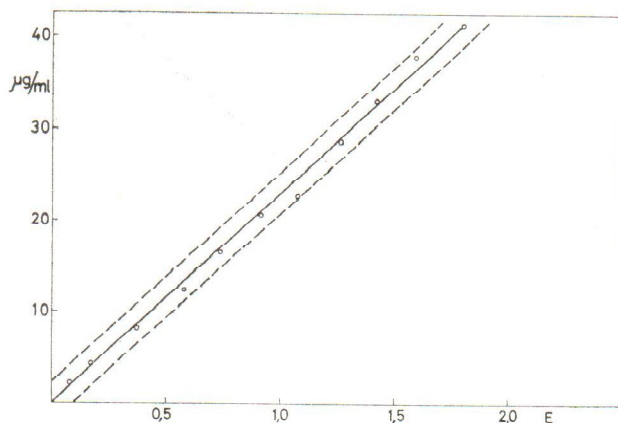
Tablica 1.
Duljine vala apsorpcijskih maksimuma (λ_m) PbCl_2
0,0002 M u ovisnosti o koncentraciji NaCl

NaCl M	λ_m u nm		
	0,1	222	
0,3	225		
0,4	222	230	
0,5	225	240	
2,0			260
4,0			267

U drugom nizu pokusa ispitivan je usporedno utjecaj koncentracije NaCl i HCl na maksimalnu ekstinkciju 0,0001 M otopine PbCl_2 . Dobiveni rezultati navedeni su na slici 2. Vidi se da ne postoji bitna razlika u intenzitetu maksimalne apsorpcije natrijeve soli i slobodne kiseline klorokompleksa. Vrijednost ekstinkcije raste linearno s porastom koncentracije kloriona u otopini. HCl se može uspješno zamijeniti s NaCl, a dobivene otopine kompleksa kemijski nisu agresivne. Time su dani načelni uvjeti za izradu baždarnih pravaca za spektrofotometrijsko određivanje olova preko klorokompleksa $(\text{PbCl}_4)\text{Na}_2$.



Sl. 2. Ovisnost maksimalne ekstinkcije (E_m) 0,0001 M otopine PbCl_2 o koncentraciji NaCl (1), odnosno HCl (2)



Sl. 3. Baždarni analitički pravac za određivanje $Pb(NO_3)_2$.
Koncentracija Pb u $\mu\text{g/ml}$. E za duljinu vala 268 nm

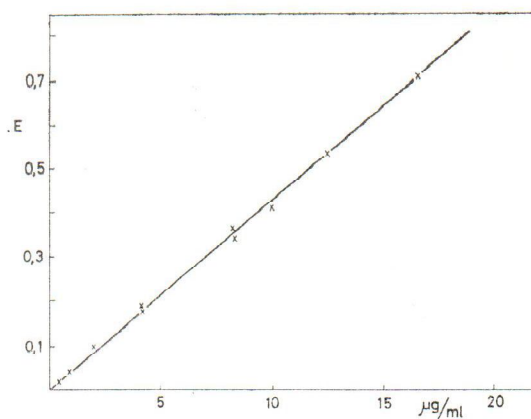
Za izradu baždarne krivulje najjednostavnije mogu poslužiti u vodi topljivi $Pb(NO_3)_2$ ili $PbCl_2$. Linearni dio odnosi se na koncentracije (c) elementarnog olova 2,07 do 41,40 mikrograma po mililitru, uz koncentraciju NaCl od 4,0 M i debljinu sloja $p = 1$ cm. Dobivene rezultate za $\lambda_m = 268$ nm prikazuje regresijski pravac na slici 3 na kojem su navedene i 95%-tne granice pouzdanosti. Jednadžba pravca za navedeno područje koncentracije glasi:

$$c = 24,767 E \quad (1)$$

pri čemu je koncentracija olova (c) izražena u $\mu\text{g/ml}$.

U daljem radu ispitivana je upotrebljivost opisane analitičke metode za određivanje olova u zraku. Budući da se olovo u zraku nalazi većinom u obliku aerosola olovnog oksida (PbO), ispitivana je najprije primjenjivost jednadžbe (1), odnosno baždarnog pravca na slici 3. za određivanje olova u uzorcima PbO . Spektrofotometrijska mjerenja kod $\lambda = 268$ nm dala su ekstinkcije prikazane na slici 4. Ucertani pravac na toj slici jest regresijski pravac prema jednadžbi (1). Ista jednadžba odnosno isti pravac može se primijeniti i za određivanje olova u uzorcima PbO .

Na tablici 2. prikazani su rezultati usporednih određivanja uzoraka zraka atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom i spektrofotometrijom klorokompleksa u ultraljubičastom dijelu spektra. Iz tablice se može razabrati da opisana metoda s klorokompleksom daje u prosjeku nešto više rezultate od metode atomske apsorpcijske spektrofotometrije. Relativne razlike rezultata su svakako ispod 15%. Izračunavanje koeficijenta korelacije daje vrlo dobar rezultat ($r = 0,98$). Po tim preliminarnim ispitivanjima može se zaključiti da se opisana metoda može primijeniti za određivanje olova u atmosferi.



Sl. 4. Baždarni analitički pravac za PbO. Koncentracija Pb u $\mu\text{g/ml}$, E za duljinu vala 268 nm

Tablica 2.

Usporedba rezultata dobivenih za pojedine uzorke atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom (AAS) i spektrofotometrijom otopine klorokompleksa (OKK). Brojevi daju μg Pb u uzorku, a d je razlika određivanja

AAS	OKK	d	d ^{0/0}
928	940	+12	1,3
705	775	+70	9,9
564	590	+26	4,6
355	390	+35	10,1
185	195	+10	5,4
106	100	- 6	- 5,7
101	101	0	0
66	64	- 2	- 3,0
56	63	+ 7	12,5
48	56	+ 8	16,7
41	35	- 6	14,6
34	39	+ 5	14,7
20	20	0	0
19	19	0	0
17	19	+ 2	11,8

Da bi se ispitala interferencija primjesa, izveden je niz pokusa u prisutnosti deseterostrukog suviška većeg broja anorganskih spojeva (kationi i anioni). Mjerenja su vršena prema vodi.

Dobiveni rezultati tih mjerenja prikazani su u tablicama 3. i 4. Kako se vidi, od teških kovina znatno povisuju rezultat samo kationi Cu^{++} i Fe^{+++} . Moguće je da kationi ovih soli također stvaraju klorokomplekse ili njima slične kompleksne spojeve (6, 7). Prema tome, u prisutnosti tih tvari ne može se određivati olovo opisanom metodom. U istom smislu ali znatno slabije djeluje Hg^{++} . Druge ispitivane kovinske soli snizuju rezultat u rasponu od 2,8 do 6,0%, ali u koncentraciji koja je 10 puta veća od one olova. To su podnošljivi utjecaji jer se teško može pretpostaviti da će u uzorcima biti prisutne kationske primjese u takvom suvišku.

Utjecaj anionskih primjesa kreće se u granicama od $-20,4\%$ do $+9,2\%$, ali također pri 10 puta većoj koncentraciji od one olova. Anioni se međutim često mogu odgovarajućim kemijskim reakcijama razmjerno lako razoriti, odnosno pretvoriti u oblik koji će slabije utjecati na rezultat analize.

Tablica 3.

Utjecaj primjesa (kationa) na ekstinkciju klorokompleksa olova,
 $\lambda = 268 \text{ nm}$

Primjesa	$E_{\text{Pb}^{++\text{kat.}}} - E_{\text{H}_2\text{C}}$	% prema slijepom pokusu
1 ml 0,01 M		
MgSO_4	0,700	95,4
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0,690	94,0
ZnSO_4	0,700	95,4
CdCl_2	0,700	95,4
MnSO_4	0,690	94,0
CoCl_2	0,715	97,2
FeSO_4	0,690	94,0
HgCl_2	0,744	101,4
1 ml 0,0025 M		
CuSO_4	1,040	141,7
FeCl_3	1,056	143,9

Slijepi pokus: $E_{\text{Pb}} = 0,734$.

Tablica 4.

Utjecaj primjesa (anioni) na ekstinkciju klorokompleksa olova,
 $\lambda = 268 \text{ nm}$

Primjesa	$E_{\text{Pb}+\text{an.}} - E_{\text{H}_2\text{O}}$	% prema slijepom pokusu
1 ml 0,01 M		
NaNO ₂	0,801	109,1
NaNO ₃	0,764	104,1
NaHCO ₃	0,734	100,0
Na ₂ CO ₃	0,584	79,6
Na ₂ SO ₃	0,757	103,1
Na ₂ SO ₄	0,758	103,3
Na ₃ PO ₄	0,609	82,9
Na ₂ HPO ₄	0,734	100,0
NaH ₂ PO ₄	0,739	100,7
NaF	0,762	103,8
KJ	0,794	108,2
KBr	0,759	103,4

Slijepi pokus: $E_{\text{Pb}} = 0,734$.

ZAKLJUČAK

Klorokompleks olova u vodi s natrijevim kloridom može dobro poslužiti za spektrofotometrijsko određivanje niskih koncentracija Pb. Iz krivulja apsorpcijskih spektara kompleksa može se zaključiti da se u 4,0 M otopinama NaCl stvara (PbCl₄)Na₂ s maksimalnom apsorpcijom pri $\lambda = 268 \text{ nm}$. Između koncentracije i ekstinkcije pri $\lambda = 268 \text{ nm}$ postoji linearni odnos u koncentracijskom rasponu od 2 do 40 $\mu\text{g/ml}$. Prisutnost većine anorganskih spojeva u rasponu do 10 puta više koncentracije od olova ne utječe bitno na rezultate mjerenja. Međutim ioni Cu⁺⁺ i Fe⁺⁺⁺ i u nižim koncentracijama interferiraju.

Prikazana analitička metoda može poslužiti za određivanje olova u zraku u širokom koncentracijskom području. Bilo bi korisno razraditi ovu metodu i za određivanje olova u biološkom materijalu, pri čemu treba riješiti utjecaj iona Fe^{+++} kao i kod analiza uzoraka zraka. Trovaljano željezo vjerojatno će se moći eliminirati jednostavnom kemijskom redukcijom. Kako je navedeno, ioni Fe^{++} ne utječu znatnije na rezultat analize.

Literatura

1. Vidi npr. popis literature u knjizi: *Lange, B.*: Kolorimetrische Analyse, Verl. Chemie, Weinheim, 1956, str. 200 i 220.
2. *Silverman, L.*: Anal. Chem., 19 (1947) 698.
3. *Silverman, L.*: Anal. Chem., 20 (1948) 906.
4. *Weber, O., Voloder, K., Vouk, V.*: Arh. hig. rada, 3 (1952) 296.
5. Vidi: *Abegg, R.*: Handbuch der anorganischen Chemie, III/2, S. Hirzel, Leipzig, 1909, str. 654.
6. *Merritt, Ch., Herschenson, H. M., Rogers, L. B.*: Anal. Chem., 25 (1953) 572.
7. *Ilcewich, F. H., Holzman, R. B., Lucas, H. F.*: Anal. Chem., 36 (1964) 1135.
8. *Yaalon, D. H., Avinur, P., Lipetz-Herman, V., Barzily, I.*: Israel J. Chem., 4 (1966) 135.
9. *Skurnik-Sarig, S., Zidon, M., Zuk, J., Cohen, V.*: Israel J. Chem., 8 (1970) 545.
10. *Glasner, A., Avinur, P.*: Talanta, 11 (1964) 761.

Summary

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF LEAD IN THE FORM OF CHLOROCOMPLEXES

A modification of the spectrophotometric method for the determination of lead in solutions is presented. The complexes are prepared in 4.0 M NaCl aqueous solutions. The absorption curves of the complexes $(\text{PbCl}_3)\text{Na}$ and $(\text{PbCl}_4)\text{Na}_2$ in the ultraviolet spectral region are determined at different NaCl concentrations (Fig. 1). It is believed that 4.0 M NaCl solution produces only the $(\text{PbCl}_4)\text{Na}_2$ complex. The analytical regression line for this complex — the absorbance (E) as the function of the lead concentration (c) — is determined at the wavelength of 268 nm which corresponds to the maximum of the absorption band (Fig. 3). The equation of this line (1) is put forward. Evidence has been obtained that NaCl may satisfactorily replace HCl in the development of the complexes (Fig. 2).

The analytical procedure described is applied in the determination of atmospheric lead oxide within a wide concentration range. The results are compared with those obtained with the atomic absorption method (Table 2). The analysis of the effect of foreign cations and anions on the results obtained by the method described (Tables 3 and 4) has shown that this analytical procedure cannot be performed in the presence of Cu^{++} or Fe^{+++} . A large number of other ions, Fe^{++} included, do not interfere with the analysis. A method for the determination of lead in biological material is in preparation.

*Andrija Štampar School of Public
Health, University of Zagreb, Zagreb*

*Received for publication
November 12, 1973*