

BRZE METODE ZA ODREĐIVANJE KALIJA U VODAMA

ALICA BAUMAN i S. TAGLIATTI

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada Zagreb

i

C. S. Nucleari della Casaccia, Roma

(Primljeno 23. X 1964)

Uspoređene su kemijska i instrumentalna metoda za brzo određivanje kalija u termalnim, jezerskim i riječnim vodama. Kalij je određen volumetrijski i gravimetrijski natrijevim tetrafenilboratom (Kalignost) i fotometrom plamena. Navedene su prednosti pojedinih metoda.

Pri radovima na ispitivanju prirodnog fona oko nuklearnog centra Casaccia trebalo je utvrditi količinu kalija u svim vodama. Zbog velike količine uzoraka koje je trebalo ispitati, niske koncentracije kalija kod jedne vrste uzoraka, a visoke u termalnim vodama i zbog kratkoće vremena koje je stajalo na raspolaganju da se ispitivanje izvrši, trebalo je utvrditi metodu ispitivanja koja će biti dovoljno tačna i kratka, a moći će se primijeniti na vode različitih sastava.

Klasične metode određivanja alkalija temelje se na postepenom uklanjanju kationa i aniona iz uzoraka, sve dok u otopini ne ostanu samo alkalije (13). Budući da se rijetko dešava da u uzorku dolazi samo jedan alkalni metal, prvi se korak obično sastoji od sakupljanja i vaganja ukupnih alkalnih klorida, a konačni stepen je pojedinačno određivanje kalija, eventualno prisutnog rubidija i cezija i računanje natrija iz razlike. Pri tom su moguće neke greške. Ako se natrij radi iz razlike, svaka greška pri određivanju ukupnih alkalija ili pri određivanju kalija, reflektira se i kod natrija, i obratno. Greška će u prisustvu većih količina litija, rubidija i cezija biti veća.

Posljednjih godina uveden je čitav niz novih metoda za određivanje kalija. Najveći napredak postignut je primjenom fotometrije plamena i upotrebom specifičnih kemijskih reagensa kao npr. Kalignosta tj. natrijeva tetrafenilborata. (11, 12)

Prednosti fotometrije plamena leže, u prvom redu, u činjenici da je moguće odrediti više elemenata u istom uzorku bez prethodnog kemijskog odjeljivanja. Osim toga, količina uzorka potrebna za analizu je veoma

mala. Kod većeg broja uzoraka znatne su i uštede na vremenu, a to opravdava nešto dulje pripreme i kontrolu standardnim otopinama. Aparatura je skupa usporedimo li je s opremom potrebnom pri određivanju kalija kemijskim putem.

Kompleks tetrafenilborata karakteriziran je time što su mu soli natrija i litija veoma topljive, dok su soli kalija, rubidija i cezija netopljive. Amonijak, srebro, talij i organski dušikovi spojevi također čine netopljive komplekse s tetrafenilboratom, ali se te smetnje mogu u toku analize jednostavno ukloniti. Sam kalij se taloži kvantitativno.

Pošto je fotometar plamena nabavljen tek kasnije, došlo se do zaključka da bi metoda taloženja kalija natrijevim tetrafenilboratom jedina odgovarala za brzo određivanje većeg broja uzoraka. Metoda fotometrije plamena poslužila je kasnije kao referentna metoda.

Određivana je količina ukupno prisutnog kalija. Ovaj podatak je neophodan za izračunavanje prirodnog fona okoline. Naročito je bilo važno odrediti količinu kalija u termalnim vodama kojima okolina obiluje, jer su prethodna opširnija ispitivanja pokazala da one sadrže i do 70 mg/l kalija. Iz količine kalija u uzorku izračunata je količina prisutnog kalija-40. Beta-aktivnost kalija-40 ovdje je bila znatna. Ta aktivnost odbije se zatim od ukupne beta-aktivnosti u uzorku. Preostala beta-aktivnost može se smatrati da uglavnom potječe od umjetne radioaktivnosti. Kad su uzorci uzimani, a to je od 1. IX 1961. do 30. III 1962. god. ukupna beta-aktivnost u vodama je iznenada znatno porasla nakon posljednjih nuklearnih eksplozija. Bez poznavanja beta-aktivnosti kalija-40, moglo bi se smatrati da sva aktivnost potječe iz padavina.

METODA

Uzorci su uzimani sa 10 različitih mjesta (označenih od 1-10 u tablici) u razmaku od 15-30 dana. Svaki puta je uzeta količina od 2 litre vode, uparena do suha, žarena, da se uklone amonijeve soli. Nakon vaganja ukupne količine taloga, uzet je alikvotni dio uzorka koji odgovara količini od 2-10 mg kalija. Alikvotni dio se otopi u razrijeđenoj solnoj kiselini (cca 0,01 N) (11). Eventualna prisutna onečišćenja i netopljive tvari uklone se filtracijom.

Priprema za fotometriju plamena: Od uzorka (2 l) uzme se alikvotni dio (oko 20-30 ml), profiltrira da se uklone prisutne nečistoće i mjeri na fotometru.

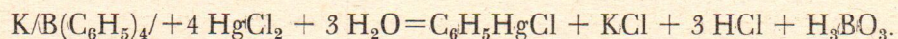
ISPITIVANE METODE ODREĐIVANJA KALIJA

1. *Volumetrijska metoda*: radena je prema *Flaschki* i *Abdinu* (1). U solno-kiseloj otopini kalij se taloži 1,2%-otopinom natrijeva tetrafenilborata. Nakon stajanja od 15 min. filtrira se, talog se pere na sinteru

(Jena G-4) vodom i razrijeđenim tetrafenilboratom i otopi u acetonu u tikvicu u kojoj se nalazi merkuri-klorid. Doda se 0,1 N natrijeva lužina u suvišku, zatim 10%o-kalijev jodid i zagrije. Titrira se 0,1 N solnom kiselinom uz metilno crvenilo do promjene boje. Računa se po formuli:

$$\text{ml NaOH} \cdot N_{\text{NaOH}} - \text{ml HCl} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 13,033 = \text{mg kalija,}$$

a prema reakciji:



2. *Gravimetrijska metoda:* (3, 11, 12) U solno-kiseloj otopini taloži se kalij 1,2%o-natrijevim tetrafenilboratom. Nakon 15 min. filtrira se, talog se pere kao pod 1. i u lončiću (Jena sinter G-4) suši 1/2 h na 105 °C.

Računa se prema: $\text{mg K/B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4/ \cdot 0,1091 = \text{mg kalija.}$

3. *Metoda fotometrije plamena:* Otopina je analizirana na aparatu UNICAM S. P. 900. Rađeno je sa smjesom zrak - acetilen na valnoj dužini 766,5 m μ , uz širinu pukotine od 0,08 mm.

Tablica

Količina kalija u mg/l							
No.	Mjesto	Uzorci I		Uzorci II		Uzorci III	
		KTPhB	f. pl.	KTPhB	f. pl.	KTPhB	f. pl.
1.	jezero	33,5	33,0	41,5	39,6	39,0	39,6
2.	jezero	33,8	35,0	—	—	39,	39,2
3.	jezero	10,4	—	9,7	10,1	10,3	10,8
4.	rijeka	27,0	26,0	39,5	39,8	40,0	38,7
5.	rijeka	31,4	32,0	31,6	30,2	40,6	40,5
6.	rijeka	24,0	24,0	25,0	24,5	25,0	26,7
7.	baruština	4,5	5,5	2,4	2,3	2,5	2,4
8.	baruština	12,9	13,3	12,9	12,6	12,0	9,8
9.	baruština	6,5	6,5	4,5	4,0	4,0	5,0
10.	baruština	32,4	31,9	33,1	30,4	22,4	21,8

U tablici navedeni podaci rađeni su u razdoblju od I-III mjeseca 1962, tj. od dana kad su rađene istovremeno sve metode. Nisu navedeni uzorci od VII-XII mjeseca 1961, rađeni samo pomoću kalijeva tetrafenil borata (KTPhB), te početni pokusi na anorganskom materijalu i otopinama čistih kalijevih soli.

Po svakoj metodi rađena su paralelno 2 uzorka. Rezultati dobivni gravimetrijski i volumetrijski dani su u tablici kao vrijednost za KTPhB. Razlike u količini kalija od jednog mjesečnog uzorka do drugog potječu od različite količine padavina.

DISKUSIJA I REZULTATI

Volumetrijska metoda pokazala se neprikladna za dulji višemjesečni rad. Nedostaci su joj ti što živa hidrolizira, a zatim fenilmerkuriklorid reagira s natrijevom lužinom. Dodatkom kalijeva jodida trebalo bi da se te smetnje uklone, međutim, rezultati ipak nisu onako tačni kao što se navodi u literaturi (9, 10). Gravimetrijska metoda je u svakom slučaju jednostavnija i brža, a izbjegnute su sve smetnje nastale merkuri-zacijom.

Iz dobivenih rezultata vidi se da i kemijska i instrumentalna metoda daju rezultat kojega tačnost zadovoljava. Previsoki rezultati dobiveni natrijevim tetrafenilboratom mogu se objasniti prije navedenim teškoćama.

ZAKLJUČAK

Metoda određivanja kalija natrijevim tetrafenilboratom ekvivalentna je metodi fotometrije plamena. Osnovne prednosti metode su: kalij se taloži kvantitativno, točno odgovara formuli $K/B(C_6H_5)_4$. Topljivost taloga je neznatna, odlične je termičke stabilnosti i može se sušiti na 110–120 °C. Reagens je prikladan za određivanje makro-količina i mikro-količina kalija. Gravimetrijska metoda nadmašuje fotometriju plamena kod brzog rada na terenu, jer kod nepoznatog uzorka nije potrebno unaprijed odrediti sastav uzorka. Prednost joj je i u nižim troškovima.

*Summary*FAST METHODS FOR DETERMINATION OF POTASSIUM
IN WATERS

Methods are compared for the determination of potassium in thermal, lake and river waters. Results obtained by sodium tetraphenylborate (Kalignost) and flame photometry are presented.

*Institute for Medical Research (incorporating
the Institute of Industrial Hygiene), Zagreb
C. S. Nucleari della Casaccia, Roma*

*Received for publication
October 23, 1964*

LITERATURA

1. Flaschka, H., Abdine, H.: *Z. anal. Chem.* 144 (1955) 455.
2. Kohler, M.: *Z. anal. Chem.* 133 (1951) 244.
3. Geilmann, W., Gebauhr, W.: *Z. anal. Chem.* 139 (1953) 161.
4. Flaschka, H.: *Z. anal. Chem.* 136 (1952) 99.
5. Rudolff, W., Zannier, H.: *Z. anal. Chem.* 137 (1952) 1.
6. Flaschka, H., Sadek, F.: *Chem. Analyst* 45 (1956) 20.

7. *Rudolff, W., Zannier, H.*: Z. anal. Chem. 140 (1953) 1.
8. *Schall, E. D.*: Anal. Chem. 29 (1957) 1044.
9. *Flaschka, H., Holasek, A., Amin, A. M.*: Z. anal. Chem. 140 (1953) 161.
10. *Flaschka, H., Holasek, A., Amin, A. M.*: Z. anal. Chem. 138 (1953) 241.
11. Lično saopćenje tvrtke Heyl & Co. Berlin-Hildesheim.
12. *Reilly, Ch., Reilly, N.*: Advances in Analytical Chemistry and instrumentation. Vol. 1, Interscience Publ. N. Y. (1960).
13. *Kolthoff, I. M., Elving, P. J.*: Treatise on analytical Chemistry Part II, Vol. 1, Interscience Publ. N. Y. (1961).
14. *Engelbrecht, R. M., McCoy, F. A.*: Anal. Chem. 28 (1956) 1772-1773.