

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jarmila Dokládálová; Oldřiška Staňková; Milan Kotouček

Příspěvek ke kolorimetrickému stanovení SO_2 ve formě p-rosanilinmethansulfonové kyseliny

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 6 (1965), No. 1, 223--(232)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119823>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1965

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty.
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Eduard Růžička, kandidát věd.*

PŘÍSPĚVEK KE KOLORIMETRICKÉMU
STANOVENÍ SO₂ VE FORMĚ
P-ROSANILINMETHANSULFONOVÉ KYSELINY

JARMILA DOKLÁDALOVÁ, OLDŘIŠKA STAŇKOVÁ
a MILAN KOTOUČEK

(Postoupeno dne 31. května 1964)

Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislava Kuraše

Studujeme-li analytické postupy, zabývající se stanovením sirných sloučenin, stále častěji se dnes setkáváme s použitím kolorimetrického stanovení SO₂ ve formě p-rosanilinmethansulfonové kyseliny. Metoda původně vypracovaná pro analýzu ovzduší Westem a Gaekem [1], modifikovaná Helwigem a Gordonem [2], stává se nezbytnou součástí četných dalších analytických procesů stanovujících sumární obsah sirných sloučenin po jejich převedení v SO₂. Jedná se především o analýzy hornin [3], resp. minerálů [4] a o analýzy malých množství síry v některých anorganických materiálech [5], [6]. V souvislosti s rostoucím použitím výše uvedené metody byla vypracována i teoretická studie objasňující mechanismus vzniku p-rosanilinmethansulfonové kyseliny [7].

Poněvadž jsou námi prověřovány možnosti použití výše uvedeného kolorimetrického stanovení SO₂ i pro analýzy organických látek po jejich spálení metodou prázdné trubice [8], bylo nutno zaměřiti se na přezkoušení určitých parametrů, které v souvislosti s rozpracovávanou problematikou vystupují do popředí. Tento analytický postup má sloužit pro kvantitativní stanovení malých množství sirných sloučenin, takže je přirozený náš zájem o možnost zvýšení citlivosti kolorimetrického stanovení. Na podkladě studia práce J. G. Sen Gupty [3], který upozorňuje, že vyšší obsah formaldehydu v analyzovaném roztoku má příznivý vliv ve výše uvedeném smyslu, rozhodli jsme se věnovati tomuto faktoru bližší pozornost. Celý problém byl rozčleněn na dva dílčí úseky. Je nutno uvažovat vliv koncentrace formaldehydu jednak na přesnost stanovení, tedy i na hodnotu kritéria detekce, jednak na citlivost, kterou v dalším budeme uvažovat vždy ve funkci vyjádření změny extinkce v závislosti na koncentraci stanovované složky. Závažnou okolností bylo rovněž prověření stability různých koncentrací dichlorsulfitomerkurátového komplexu při průchodu analyzovaného plynu (vzduch, resp. kyslík používaný jako spalovací atmosféra) absorpčním roztokem, aby bylo možno systematickou negativní chybu, která nově vypracovávanou metodu doprovází,

objektivně přisouditi určitým procesům (nedokonalé spálení organické sirné sloučeniny, parciální reverse SO_2 na SO_3 v plynné fázi, příp. ztráty na komplexně vázaném SO_2 zaviněné jeho oxidací ve fázi kapalné). Nikoliv bez zájmovosti vzhledem k celkové bilanci přesnosti spalovací metody bude povšimnouti si vlivu průtoku plynu absorpčním roztokem, obsahujícím dané množství dichlorosulfitomerkurátového komplexu, na rozptyl výsledků kolorimetrického stanovení.

Experimentální část

Přístroje — Fotokolorimetr LP — typ 39, filtr VG-9, válcové kyvety o vnitřním průměru 1,7 cm.

Chemikálie — 1% vodný roztok p-rosanilinhydrochloridu — čerstvě připravený roztok nutno po 24 hodinách přefiltrovati.

0,04% vodný roztok p-rosanilinhydrochloridu v HCl — připraven ze 2 ml 1% vodného roztoku p-rosanilinu, 3 ml HCl konc., 45 ml vody dest.

1% (0,5%, 0,2%) vodný roztok formaldehydu — připravený ze 40% formaldehydu příslušným ředěním dest. vodou.

Standardní roztok dichlorosulfitomerkurátový — připraven vnesením naváženého množství Na_2SO_3 do žádaného objemu 0,1 M $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$. Absorpční roztok 0,1 M $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$ — 27,2 g HgCl_2 , 11,8 g NaCl doplní se k 1 l dest. vodou.

Všechny použité chemikálie byly čistoty p. a.

Pracovní postup — K 8 ml absorpčního roztoku obsahujícího dané množství SO_2 ve formě dichlorosulfitomerkurátového komplexu, byl přidán 1 ml roztoku formaldehydu, 1 ml roztoku 0,04% p-rosanilinhydrochloridu v HCl, obsah byl promíchán a uzavřen. Měření extinkce (s výjimkou pokusů sledujících rychlost vývoje zbarvení) bylo prováděno po uplynutí 30 min.) při použití 1% roztoku formaldehydu resp. 75 minut při použití 0,2% roztoku formaldehydu.

Při prověřování stability dichlorosulfitomerkurátového komplexu čistěný plyn (vzduch, kyslík) procházel 8 ml absorpčního roztoku (výška absorpčního sloupce 8 cm) konstantní rychlostí (90, resp. 200 ml/min). Přívod plynu do absorberu byl realizován kapilárou. Po uplynutí žádané doby průtoku (1 až 3 hod.) roztok byl zpracován postupem výše uvedeným.

Statistické hodnocení

Cílem statistického hodnocení bylo především určení vlivu koncentrace použitého roztoku formaldehydu na hodnotu kritéria detekce x_0 (1), které je definováno tím množstvím stanovované složky, při jehož zjištění můžeme s 5% risikem předpokládat její přítomnost ve vzorku.

$$x_0 = u_{005} \cdot \sigma \quad (1)$$

Pro správné řešení uvedeného vztahu bylo nutno vypočítat příslušnou směrodatnou odchylku. Je zřejmé, že v tom případě, kdyby se směrodatné odchylky souborů charakterisovaných jednotnou úrovní koncentrace vodného roztoku formaldehydu od sebe významně odlišovaly a nebylo by je tedy možno považovati za ocenění jednoho a téhož základního souboru, museli

bychom vypočítat kritéria detekce specifická pro ten který případ. Naopak, při existenci sourodých směrodatných odchylek možno vypočítat jejich společnou hodnotu [9]

$$\sigma \approx \sqrt{s^2} \quad (2)$$

a pomocí této charakterisovat limitní stanovitelné množství, které se stává jednotným pro všechny v práci sledované koncentrace formaldehydu. Prověřování sourodosti více než dvou směrodatných odchylek bylo pro případ stejného počtu paralelních stanovení prováděno podle Cochran [9].

Při studiu směrodatných odchylek bylo rovněž zajímavé povšimnouti si závislosti odhadů směrodatných odchylek jednotlivých souborů (1%, 0,5%, 0,2% roztoky formaldehydu) na koncentraci stanovované složky. Existence lineární korelační vazby a tím i možnost studia uvedené závislosti pomocí regresní analýzy, byla hodnocena korelačním koeficientem a oceněním jeho reálnosti [9]. Prověření sourodosti směrodatných odchylek v rámci celého analyzovaného souboru je nutné pro správné provedení analýzy rozptylu [9], kde může být kvantitativně specifikován podíl, kterým k celkovému rozptylu kolorimetrické analýzy přispívají jednotlivé studované parametry a jejich vzájemné působení.

Výsledky a diskuse

Ze statistického hodnocení výsledků vyplývá pro další studium metody i pro náš specifický případ jejího použití řada závažných faktů.

I když jsme směrodatné odchylky jednotlivých souborů charakterisovaných danou úrovní koncentrace vodného roztoku formaldehydu nemohli podrobiti regresní analýze ve funkci koncentrace SO_2 pro neprůkaznou odlišnost korelačního koeficienta $r_{\gamma \text{SO}_2}$ od 0 (tab. 1), přesto je tato závislost natolik výrazná, že je příčinou nesourodosti směrodatných odchylek v celém koncentračním rozmezí stanovované složky.

Tabulka 1

Koncentrace vodného roztoku formaldehydu	0,2 %	0,5 %	1,0 %	
γSO_2	s^{n-5}	s^{n-5}	s^{n-5}	
0,5	0,0430	0,0258	0,0645	
1,0	0,0215	0,0430	0,0430	
1,5	0,0774	0,0210	0,0430	
2,0	0,0514	0,0774	0,0602	
2,5	0,0860	0,0559	0,0602	
5,0	0,0774	0,0817	0,3096	
7,5	0,1161	0,3440	0,1333	
10,0	0,1720	0,2279	0,2580	
$r_{\gamma \text{SO}_2}$	0,600	0,626	0,490	
$\sigma \approx \sqrt{s^2}$	1. 0,5—2 γSO_2	0,0524	0,0473	0,0536
	2. 2,5—10 γSO_2	0,1188	0,2128	0,2144

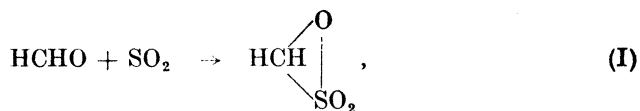
Je zřejmé, že nikoliv koncentrace použitého vodného roztoku formaldehydu, ale koncentrace stanovované složky má rozhodující vliv na celkový rozptyl metody, což bylo potvrzeno sourodostí všech směřodatných odchylek v jednotlivých koncentračních rozmezích SO_2 ($0,5-2\gamma\text{SO}_2$; $2,5-10\gamma\text{SO}_2$). Uvedené se stalo základem rozčlenění experimentálního materiálu na dva soubory, pro které bylo nyní již možno provést analýzu rozptylu (tabulka 2, 3). Z výsledků vystupuje do popředí významnost vzájemného působení SO_2 a formaldehydu, zatím co faktor seznamující nás s podílem koncentrační hladiny formaldehydu na celkovém rozptylu metody, zůstává v obou případech nevýznamný. Je zřejmé, že pro další studium metody s hlediska zvýšení její reprodukovatelnosti bude nutno věnovati bližší pozornost průběhu reakce (I).

Tabulka 2

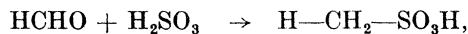
Rozložení	Součet čtverců	Počet stupňů volnosti	Rozptyl s^2	F	Složky základních rozptylů
Kone. úroveň roztoků formaldehydu	$S_2 - S_4 = 0,002$	2	0,0010	<1	
Koncentrace SO_2	$S_3 - S_4 = 19,139$	3	6,3797	vysoké	
Vzájemné působení SO_2 a formaldehydu	$S_1 + S_4 - S_3 - S_2 = 0,083$	6	0,0138	4,259	0,0014
Experimentální chyba	$S_5 - S_1 = 1,553$	48	0,0032		0,0032
	$S_5 - S_4 = 19,379$	59	0,3284		
$0,5 - 2\gamma \text{SO}_2$		$\sigma_1 \approx \sqrt{s_1^2} = 0,0512$			

Tabulka 3

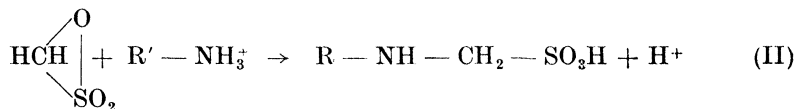
Rozložení	Součet čtverců	Počet stupňů volnosti	Rozptyl s^2	F	Složky základních rozptylů
Kone. úroveň roztoků formaldehydu	$S_2 - S_4 = 0,181$	2	0,0905	<1	
Koncentrace SO_2	$S_3 - S_4 = 473,902$	3	157,9673	vysoké	
Vzájemné působení SO_2 a formaldehydu	$S_1 + S_4 - S_3 - S_2 = 1,3708$	6	0,2297	8,262	0,0269
Experimentální chyba	$S_5 - S_1 = 1,336$	48	0,0278		0,0278
	$S_5 - S_4 = 476,796$	59	0,08		
$2,5 - 10\gamma \text{SO}_2$		$\sigma_2 \approx \sqrt{s_2^2} = 0,1872$			



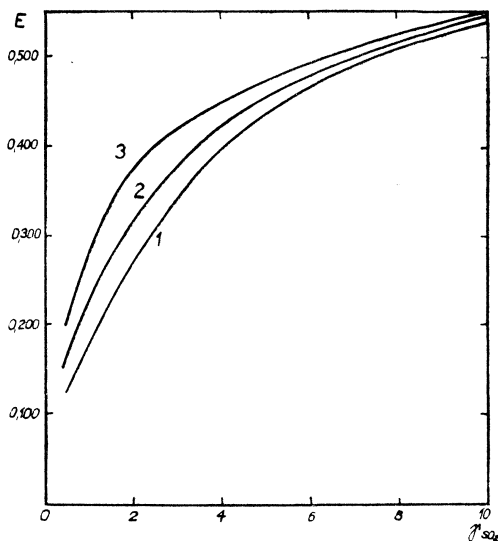
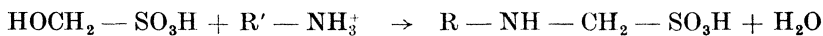
resp.



která podle spektrofotometrické studie Naumana, Westa, Trona a Gaeka [7] probíhá před vlastní tvorbou barviva (II).



resp.

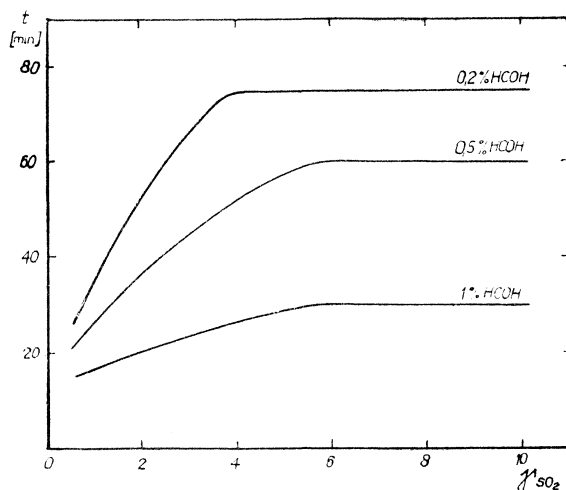


Graf 1.

Kalibrační křivky: 1 ... 0,2 % HCOH
2 ... 0,5 % HCOH
3 ... 1,0 % HCOH

Jestliže vycházíme ze skutečnosti, že koncentrace použitého roztoku formaldehydu nemá podstatný vliv na přesnost stanovení, ale naopak, jak vyplývá z grafů 1, 2 (graf 2 proložen naměřenými body pro rychlou orientaci), má příznivý vliv na citlivost metody a rychlost vývoje stabilního zabarvení, je možno jeho zvýšenou koncentrací doporučit pro další používání. Pokud se však týká kritéria detekce, toto zůstává stejné ve všech případech a rovno $0,08\gamma \text{ SO}_2$.

Při sledování rychlosti vývoje zbarvení použili jsme údajů získaných po dosažení konstantního vybarvení k zhodnocení vlivu manipulace se vzorkem (přelévání do kyvety a zpět do zásobní nádoby) na rozptyl výsledků. Z údajů v tab. 4—7 je zřejmé, že přesnost metody se značně snižuje, při čemž významnou úlohu má faktor vzájemného působení mezi formaldehydem a časem, zatím co vlastní experimentální chyba je mnohem nižší, než ve výše uvedených



Graf 2.

Doba nutná pro ustavení konstantní extinkce v závislosti na koncentraci SO_2 .

Tabulka 4

Rozložení	Součet čtverců	Počet stupňů volnosti	Rozptyl s^2	F	Složky základních rozptylů
Konc. úroveň roztoků formaldehydu	$S_2 - S_4 = 0,013$	2	0,0065	< 1	
Časové intervaly (min.)	$S_3 - S_4 = 0,032$	2	0,0160		
Vzájemné působení doby a konc. formaldehydu	$S_1 + S_4 - S_3 - S_2 = 0,928$	4	0,2320	vysoké	0,0773
Experimentální chyba	$S_5 - S_1 = 0,00034$	9	0,00004		0,00004
	$S_5 - S_4 = 0,974$	17			
$1\gamma_{SO_2}$					

příkladech (tab. 2, 3) komplexního hodnocení. Odpadá zde totiž, při práci se stále totožným vzorkem, vlastní příprava standardních roztoků dichloro-sulfitomerkurátu, která je zřejmě příčinou většího experimentálního rozptylu v diskutovaných případech.

V tab. 8, 9 jsou uvedeny výsledky, které nás seznamují s působením vzduchu, resp. kyslíku, procházejícími určitou konstantní rychlostí absorpčním

Tabulka 5

Rozložení	Součet čtverců	Počet stupňů volnosti	Rozptyl s^2	F	Složky základních rozptylů
Konc. úroveň roztoků formaldehydu	$S_2 - S_4 = 0,052$	2	0,0260	<1	
Časové intervaly (min.)	$S_3 - S_4 = 0,001$	2	0,0005		
Vzájemné působení doby a konc. formaldehydu	$S_1 + S_4 - S_3 - S_2 = 2,003$	4	0,5008	vysoké	0,1669
Experimentální chyba	$S_5 - S_1 = 0,0002$	9	0,000022		-0,000022
	$S_5 - S_4 = 2,056$	17			
$2\gamma \text{ SO}_2$					

Tabulka 6

Rozložení	Součet čtverců	Počet stupňů volnosti	Rozptyl s^2	F	Složky základních rozptylů
Konc. úroveň roztoků formaldehydů	$S_2 - S_4 = 0,046$	2	0,0230	<1	
Časové intervaly (min.)	$S_3 - S_4 = 0,003$	3	0,0015		
Vzájemné působení doby a konc. formaldehydu	$S_1 + S_4 - S_3 - S_2 = 4,398$	6	0,7330	vysoké	0,2110
Experimentální chyba	$S_5 - S_1 = 0,0004$	12	0,00003		0,00003
	$S_5 - S_4 = 4,447$	23			
$4\gamma \text{ SO}_2$					

Tabulka 7

Rozložení	Součet čtverců	Počet stupňů volnosti	Rozptyl s^2	F	Složky základních rozptylů
Konc. úroveň roztoků formaldehydu	$S_2 - S_4 = 0,010$	2	0,0050	< 1	
Časové intervaly (min.)	$S_3 - S_4 = 0,009$	2	0,0045		
Vzájemné působení doby a konc. formaldehydu	$S_1 + S_4 - S_3 - S_2 = 4,497$	4	1,1243	vysoké	0,3746
Experimentální chyba	$S_5 - S_1 = 0,0005$	9	0,000055		0,000055
	$S_5 - S_4 = 4,497$	17			
$8\gamma \text{ SO}_2$					

roztokem, obsahujícím dané množství dichlorosulfitomerkurátového komplexu, na přesnost kolorimetrického stanovení SO_2 . Můžeme konstatovat, že při průtoku 90 ml/min. až 200 ml/min vzduchu (po dobu 1—3 hod.) přesnost stanovení, ani sourodost směrodatných odchylek pro dané koncentrační rozmezí SO_2 ($0,5-2\gamma \text{ SO}_2$, resp. $2,5-10\gamma \text{ SO}_2$) nejsou narušeny. Na druhé straně, kyslík za těchto podmínek je příčinou zhoršení reprodukovatelnosti metody. S výskytem významné negativní systematické chyby (95% pravděpodobnostní úroveň) nás seznamují údaje v tab. 10.

Tabulka 8

Průtok ml/min.	$\sigma_3 \approx \sqrt{s^2}$	Stupně volnosti	$F = \frac{\sigma_3^2}{\sigma_1^2}$
90 vzduch	0,0715	11/19	1,39
200 vzduch	0,0891	11/19	1,59
90 kyslík	0,0908	11/19	1,92
200 kyslík	0,0948	11/19	1,85
$0,5-2\gamma \text{ SO}_2$			

Tabulka 9

Průtok ml/min.	$\sigma_4 \approx \sqrt{s^2}$	Stupně volnosti	$F = \frac{\sigma_4^2}{\sigma_2^2}$
90 vzduch	0,2553	7/19	1,36
90 kyslík	0,3150	7/19	1,73
$2,5-10\gamma \text{ SO}_2$			

Tabulka 10

γ SO ₂	Průtok vzduchu ml/min	Systematická chyba $A \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	Průtok kyslíku ml/min	Systematická chyba $A \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$
0,5	90		90	
1,0	90		90	$-0,09 \pm 0,0918$
2,0	90	$-0,30 \pm 0,0721$	90	$-0,38 \pm 0,0918$
5,0	90	$-0,69 \pm 0,230$	90	$-0,78 \pm 0,283$
10,0	90	$-1,26 \pm 0,230$	90	$-1,90 \pm 0,283$
0,5	200		200	
1,0	200	$-0,10 \pm 0,090$	200	$-0,17 \pm 0,0957$
2,0	200	$-0,55 \pm 0,090$	200	$-0,52 \pm 0,0957$

Souhrn

Koncentrace vodného roztoku formaldehydu (0,2%, 0,5%, 1,0%) nemá vliv na přesnost metody a kritérium detekce. Vyšší obsahy zvyšují citlivost a urychlují ustavení se konstantní extinkce. Analýzou rozptylu bylo zjištěno, že podstatný vliv na přesnost má faktor vzájemného působení konc. SO₂ a konc. formaldehydu. Vzduch procházející absorpčním roztokem (90—200 ml/min), který obsahuje dané množství dichlorosulfitomerkurátového komplexu (0,5—10 γ SO₂) nemá vliv na rozptyl metody, zatím co kyslík za těchto podmínek je příčinou zhoršení reprodukovatelnosti metody. Je diskutován výskyt systematické negativní chyby.

LITERATURA

- [1] West, P. W., Gaeke, G. C.: Anal. Chem. 28, (1956), 1816
- [2] Helwig, H. L., Gordon, Ch. L.: Anal. Chem. 30, (1958), 1810
- [3] Sen Gupta, J. G.: Anal. Chem. 35, (1963), 1971
- [4] Bloomfield, C.: Analyst, 87, (1962), 586
- [5] Larsen, R. P., Ross, L. E., Ingber, N. M.: Anal. Chem. 31, (1959), 1596
- [6] Dokládálová, J.: práce v tisku
- [7] Nauman, R. V., West, P. W., Tron, F., Gaeke, G. C.: Anal. Chem. 32 (1960), 1307
- [8] Dokládálová, J., Korběl, E., Večeřa, M.: práce v tisku
- [9] Nalimov, V. V.: Primeněníje matematiceskoj statistiki pri analize vščestva - Gosudarstvennoje izdatěl'stvo fiziko-matematiceskoj literatury, 1960

РЕЗЮМЕ

К ВОПРОСУ О КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ SO_2 В ФОРМЕ ПАРА-РОСАНИЛИНМЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Я. ДОКЛАДАЛОВА, О. СТЕНЬКОВА, М. КОТΟΥЧЕК

Концентрация водянистого раствора формальдегида (0,2%, 0,5%, 1,0%) не имеет влияния на точность метода и на критерий детекции. Более высокие его содержания увеличивают чувствительность метода и ускоряют установление константной экстинкции. Дисперсионным анализом было установлено, что существенное влияние на точность метода имеет фактор взаимодействия концентрации SO_2 с концентрацией формальдегида. Воздух, проходящий абсорбционным раствором (90—200 мл/имн) и содержащий данное количество комплекса дихлоросульфитомеркурата (0,5 до $10 \gamma \text{SO}_2$) не имеет влияния на дисперсию метода, в то время как кислород при тех же условиях является причиной ухудшения его воспроизводимости. В работе приводится возможность появления систематической отрицательной ошибки.

SUMMARY

CONTRIBUTION TO THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF SO_2 IN THE FORME OF PARAROSANILIN METHYLSULFONIC ACID

JARMILA DOKLÁDALOVÁ, OLDŘIŠKA STAŇKOVÁ
and MILAN KOTOUČEK

The concentration of the aquaous solutions of formaldehyde (0,2%, 0,5%, 1,0%) is of no influence on the precision of the method and on the criterion of detection. Higher content increases the sesitivity and the speed of evolution of constant extinction. It was determinated by the aid of analysis of variance, that the substantial influence on the precision has the effect of interaction of SO_2 with formaldehyde. The air passing through the solution of 0,1 M $\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]$ containing known amounts of dichlorosulfitomercurate complex (0,5— $10 \gamma \text{SO}_2$) does not change the precision of the method, while the oxygen in the same conditions is a cause of greater variance of results. The appearance of systematic negative error is discussed.