

## OZNACZANIE CHROMU W ŚRODKACH OCHRONY DREWNA Z ZASTOSOWANIEM DWUFENYLOKARBAZYDU

*Tadeusz Wytwer*

SGGW-AR, Zakład Ochrony Drewna, Wydział Technologii Drewna

Przedstawiono wyniki badań nad ilościowym oznaczaniem chromu metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem dwufenylokarbazydu. Metodę tę uznano za w pełni przydatną do ilościowego oznaczania chromu w środkach ochrony drewna.

### WPROWADZENIE

Solne środki ochrony drewna stanowią z reguły kompozycje kilku nieorganicznych związków chemicznych. Do uprzywilejowanych związków wchodzących w skład środków ochrony należą związki chemiczne chromu, głównie ze względu na ich zdolność do utrwalania się w drewnie po nasyceniu. Jest to bardzo cenna właściwość tej grupy środków. Jednak utrwalanie się chromu stanowi istotną przeszkodę przy wyodrębnianiu środków ochrony z nasyczonego drewna. W metodach analitycznych ilościowego oznaczania chromu zachodzi konieczność przeprowadzenia utrwalonych w drewnie związków chemicznych w związki rozpuszczalne w wodzie, a następnie ilościowe oznaczenie chromu, przy zastosowaniu określonej metody analizy chemicznej.

W literaturze przedmiotowej opisanych jest szereg metod ilościowego oznaczania chromu [5, 6, 7, 8]. Do ilościowego oznaczania chromu w środkach ochrony drewna stosowano metody: kolorymetryczne — dwufenylokarbazydową [11, 13], chromianową [2], objętościowojodometryczną [12], z zastosowaniem soli Mohra [5]; instrumentalne — pomiar ilości chromu z zastosowaniem spektrometru absorpcji atomowej [AAS], mikroanalizatora [3, 1].

Największe znaczenie w analizie chemicznej uzyskała kolorymetryczna metoda dwufenylokarbazydowa oznaczania ilościowego chromu. Celem pracy było sprawdzenie przydatności tej metody do ilościowego oznaczania chromu w drewnie, nasyconym związkami chemicznymi chromu i środkiem ochrony, zawierającym związki chromu.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Drewno. Zastosowane w badaniach próbki wykonano z bielastej części drewna sosnowego. Wymiary próbek wynosiły:  $5 \times 15 \times 30$  mm (ostatni wymiar wzdłuż włókien), wilgotność drewna  $12 \pm 1\%$ . Dla jednakowych warunków nasycania użyto cztery próbki drewna.

Związki chemiczne chromu i środki ochrony drewna. Przedmiotem ilościowych oznaczeń chromu były:

- dwuchromian potasowy  $K_2Cr_2O_7$  czda
- chromian potasowy  $K_2CrO_4$  czda
- Soltox R-12, zawierający 30,0% dwuchromianu potasowego.

Nasycanie próbek drewna przeprowadzano metodą 15-minutowej kąpieli wymienionych związków chemicznych chromu i Soltoxu R-12, w roztworach wodnych o stężeniu 5%, w warunkach obniżonego ciśnienia do 150 hPa. Ilości roztworów pochłoniętych przez próbki drewna określono metodą wagową, z dokładnością do 0,001 g. Próbki po nasyceniu sezonowano przez 14 dni w warunkach laboratoryjnych.

Ekstrakcja. Wyodrębnianie związków chromu i środka ochrony z nasyczonego drewna przeprowadzono następująco:

1. Mineralizacja na drodze suchej (spopielenie). Próbki drewna umieszczono w piecu mufowym, o temperaturze  $450^\circ C$ . Otrzymany popiół utleniono ( $Cr^{+3}$  do  $Cr^{+6}$ ) mieszaniną stężonych kwasów – kwasu azotowego i kwasu nadchlorowego, w stosunku objętościowym  $HNO_3 : HClO_4 = 2 : 1$ . Do utlenienia popiołu jednej próbki zużywano 10 ml  $HNO_3$  i 5 ml  $HClO_4$  [10]. Zawartość z tygeli po odparowaniu kwasów przenoszono do kolb miarowych, używając 100 ml wody destylowanej.
2. Ekstrakcja wodą i mineralizacja drewna po ekstrakcji wodą. Rozdrobnione próbki drewna nasycano wodą, przy zmniejszonym ciśnieniu do 20 hPa, przez 15 minut. Następnie próbki przenoszono do kolb miarowych i uzupełniano ilość wody do 200 ml na jedną próbkę. Okres wymywania (pozostawania w wodzie) wynosił 7 dni. Po zakończeniu wymywania, ekstrakt oddzielono od drewna. Ekstrahowane drewno suszono do wilgotności około 10% i poddawano mineralizacji w warunkach opisanych wyżej. W otrzymanych roztworach po ekstrakcji drewna i po mineralizacji ekstrahowanego drewna oznaczano oddzielnie ilość chromu i jako wynik podawano łączną ilość chromu w drewnie ekstrahowanym [14].

Ilościowe oznaczanie chromu. Do ilościowego oznaczania chromu zastosowano kolorymetryczną metodę dwufenylokarbazydową. Krzywą wzorcową wyznaczono dla  $K_2Cr_2O_7$ . Ilość chromu w roztworach mianowanych, ekstraktach badanych związków i środka ochrony odczytywano z krzywej wzorcowej, na podstawie wartości absorpcji roztworów. Różnice w ilości chromu oznaczonego metodą wagową i metodą kolorymetryczną uznano za błąd metody dwufenylokarbazydowej. Dla celów porównawczych przeprowadzono pomiary zawartości chromu w badanych roztworach z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej (AAS), Perkin-Elmer, model 300. Stężenia chromu w roztworach przygotowanych do pomiarów na AAS były identyczne jak przy pomiarach metodą dwufenylo-

karbazydową (nie zawierały one odczynników kolorymetrycznych). Wyniki pomiarów ilości chromu przedstawiono w tabelach jako średnie arytmetyczne trzech pomiarów ilości oznaczonego chromu w badanych związkach.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### METODA DWUFENYLOKARBAZYDOWA

Dwufenylokarbazyd w środowisku kwaśnym reaguje z jonami chromu (VI), dając czerwono-fioletowe zabarwienie, co jest podstawą bardzo czułej kolorymetrycznej metody oznaczania chromu. Reakcję tę pierwszy zastosował w 1904 roku Moulin [9]. Molowy współczynnik absorpcji barwnego produktu reakcji chromu (VI) z dwufenylokarbazydazem wynosi 41 700, przy długości fali  $\lambda = 546$  nm. Metodę dwufenylokarbazydową można uznać za specyficzną dla chromu VI-wartościowego. Tylko większe ilości żelaza, wanadu, molibdenu, miedzi i rtęci, wielokrotnie przewyższające stężenie chromu w roztworze, przeszkadzają jego oznaczeniu. Zmiana temperatury w granicach od 10 do 40°C nie wpływa na zmiany zabarwienia. Wzrost ilości dodawanego roztworu dwufenylokarbazydu zwiększa intensywność zabarwienia roztworu o tej samej zawartości chromu. Różne preparaty dwufenylokarbazydu mogą dawać różniące się między sobą wyniki [6]. Kwasowość roztworów winna być utrzymywana na stałym poziomie około  $\text{pH} = 1$ , co odpowiada stężeniom 0,05 do 0,10 mol/dm<sup>3</sup> kwasu siarkowego w roztworze barwnym.

**Odczynniki.** Dwufenylokarbazyd  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_4$  czda, kwas siarkowy stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$  czda.

**Roztwory.** Roztwór wzorcowy Cr : 1 mg Cr/cm<sup>3</sup>, rozpuszczono 0,283 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (wysuszonego w temperaturze 140°C) w 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Roztwór 0,25% dwufenylokarbazydu w acetonie, z dodatkiem 1 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+9) na 100 cm<sup>3</sup>. Na podstawie pomiarów wstępnych sporządzono następujący szereg roztworów roboczych o stężeniach: 0,01, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00 i 3,50  $\mu\text{g}$  Cr/cm<sup>3</sup> w pięciu powtórzeniach. Do kolbek o pojemności 50 cm<sup>3</sup> wprowadzano kolejno wodę, roztwór wzorcowy zawierający chrom, 1 cm<sup>3</sup> 2,5 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 cm<sup>3</sup> 0,25% dwufenylokarbazydu i uzupełniano wodą do objętości 50 cm<sup>3</sup> ( $\text{pH} = \text{ok. } 1$ ). Pomiar absorpcji roztworów roboczych wykonano na Spekolu po upływie 30 minut, przy długości fali  $\lambda = 545$  nm. Odnośnikiem pomiarów był roztwór ślepej próby. Krzywa wzorcowa była linią prostą (spełniała prawo Lamberta-Beera) dla roztworów zawierających od 0,01 do 2,50  $\mu\text{g}$  Cr/cm<sup>3</sup> (0,5 do 125  $\mu\text{g}$  Cr/50 cm<sup>3</sup>).

### WYNIKI POMIARÓW IŁOŚCI CHROMU W ROZTWORACH WODNYCH I W EKSTRAKTACH

Pomiary ilościowe chromu w roztworach wodnych związków chemicznych chromu i środka ochrony Soltox R-12 oraz w ekstraktach wykonano zgodnie z opisem dla krzywej wzorcowej. Pomiary w roztworach. Wyniki oznaczeń zawartości chromu w roztworach mianowanych, o stężeniach jak dla krzywej wzorcowej, podano w tabeli 1. Wyniki te obarczone są błędem od -6,8 do +20,0%. Duże odchylenia ozna-

czeń kolorymetrycznych od oznaczeń wagowych wystąpiły dla roztworów o zawartości chromu od 0,10 do 0,50  $\mu\text{g}$  (wartości absorpcji poniżej 0,2). Dla roztworów o wartości absorpcji powyżej 0,2 (stężenie chromu w roztworach od 0,75 do 2,50  $\mu\text{g}$ ) wartość błędów wahała się w granicach od  $-6,8$  do  $+10,6\%$ , w tym dla  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  od  $-2,0$  do  $+9,0\%$ , dla  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  od 0,0 do  $-4,0\%$  i dla Soltoxu od  $-6,8$  do  $+10,6\%$ . Pomiar w ekstraktach. Wyniki pomiarów wagowych i pomiarów analitycznych związków chemicznych chromu i środka ochrony Soltox R-12 przedstawiono w tabeli 2. Przy pomiarach analitycznych dobierano stężenie chromu w roztworach tak, aby wartość absorpcji była większa od 0,2.

Tabela 1

Zawartość chromu w mianowanych roztworach wodnych  
Contents of chrome in standard water solutions

wagowo by weight $\mu\text{g}$	Ilość chromu – quantity of chrome, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$					
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$\text{K}_2\text{CrO}_4$		noltox R-12	
	$\mu\text{g}$	błąd error %	$\mu\text{g}$	błąd error %	$\mu\text{g}$	błąd error %
0,10	0,12	+20,0	0,12	+20,0	0,11	+10,0
0,25	0,28	+12,0	0,26	+ 4,0	0,28	+12,0
0,50	0,55	+10,0	0,55	+10,0	0,53	+ 6,0
0,75	0,80	+ 6,6	0,76	+ 1,3	0,83	+10,6
1,00	1,09	+ 9,0	1,03	+ 3,0	1,06	+ 6,0
1,25	1,25	0,0	1,20	- 4,0	1,20	- 4,0
1,50	1,59	+ 6,0	1,55	+ 3,3	1,48	- 1,3
2,00	2,00	0,0	2,02	+ 1,0	1,91	- 4,5
2,50	2,45	- 2,0	2,50	0,0	2,33	- 6,8

Tabela 2

Zawartość chromu w ekstraktach nasyconego drewna, oznaczona metodą wagową i metodą kolorymetryczną  
Contents of chrome in wood extracts determined by weight and by spectrophotometric methods

Związek chemiczny (środek) Chemical compound (preservative)	Ilość chromu – quantity of chrome, mg							
	w drewnie ekstrahowanym, in extracted wood				w drewnie zmineralizowanym – in mineralized wood			
	Metody oznaczeń – determined methods		błąd – error		Metody oznaczeń – determined methods		błąd, error	
	wagowo by weight	kolorymetrycz- nie – colori- metric	%	$\bar{x}$ %	wagowo by weight	kolorymetrycz- nie – colori- metric	%	$\bar{x}$ %
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	23,26	22,64	- 2,6		22,84	18,58	-18,6	
	21,17	22,25	+ 5,1		24,60	26,88	+ 9,2	
	20,54	16,01	-22,0	-7,6	22,45	20,58	- 8,3	-9,1
	22,30	19,85	-10,9		19,23	15,60	-18,8	
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	15,18	15,68	+ 3,3		18,36	18,58	+ 1,7	
	16,84	16,85	0,0		15,26	13,28	-12,9	
	16,36	16,12	- 1,5	+0,5	17,32	19,58	+13,0	-2,1
	15,18	15,22	+ 0,2		15,18	10,60	-10,4	
Soltox R-12	5,91	5,70	- 3,6		5,05	5,20	+ 3,4	
	5,92	5,65	- 4,5		6,40	5,80	- 9,4	
	5,69	5,12	-17,0	-8,8	5,11	4,14	-18,9	-9,0
	6,41	6,02	-10,3		5,98	5,3	-11,0	

Tabela 3

Zawartość chromu oznaczona metodami – wagową, kolorymetryczną i przy zastosowaniu spektrometru absorpcji atomowej (AAS)

Contents of chrome determined by weight, by colorabsorption spectroscopy and by atomic absorption spectroscopy (AAS)

Związek chemiczny (śr. ochron.) Chemical compound (preservative)	W drewnie ekstrahowanym – in extracted wood				W drewnie zmineralizowanym – in mineralized wood			
	Metody oznaczeń – determined methods				Metody oznaczeń – determined methods			
	wagowo by weight		kolorymetrycznie colorimetric %	AAS %	wagowo by weight		kolorymetrycznie colorimetric %	AAS %
	mg	%			mg	%		
$K_2Cr_2O_7$	21,81	100	92,4	92,9	22,28	100	90,9	92,5
$K_2CrO_4$	15,89	100	99,5	99,9	16,48	100	97,9	91,4
Soltox R-12	5,98	100	91,2	94,5	5,63	100	91,0	90,1

Otrzymane wyniki pomiarów kolorymetrycznych dla drewna ekstrahowanego znacznie różniły się od pomiarów wagowych, dla pojedynczych próbek drewna. Wartość błędów wahała się w granicach od  $-22,0$  do  $+5,1\%$  ( $K_2Cr_2O_7$ ), od  $-17,0$  do  $-3,6\%$  (Soltox R-12) i od  $-1,5$  do  $+3,3\%$  ( $K_2CrO_4$ ). Średnia wartość błędów nie przekroczyła jednak  $10\%$  i wynosiła dla  $K_2Cr_2O_7$   $-7,6\%$ ,  $K_2CrO_4$   $+0,5\%$ , a dla Soltoxu R-12  $-8,8\%$ . Podobne wyniki uzyskano dla drewna mineralizowanego. Pomiarzy z zastosowaniem spektrometru absorpcji atomowej (AAS).

Dla celów porównawczych wykonano pomiary stężenia chromu w ekstraktach, z zastosowaniem AAS. Wyniki pomiarów chromu otrzymane przy użyciu Spekołu i AAS wyrażono w procentach wartości pomiarów wagowych i przedstawiono je jako średnie arytmetyczne w tabeli 3. Różnice pomiędzy zastosowanymi metodami ilościowych pomiarów są małe i dla drewna ekstrahowanego wynoszą:  $K_2Cr_2O_7$   $+0,5\%$  (AAS),  $K_2CrO_4$   $+0,4\%$  (AAS) i Soltox R-12  $+3,3\%$  (AAS). Zbliżone różnice występują w drewnie mineralizowanym. Można więc uznać kolorymetryczną metodę dwufenylokarbazydową ilościowego oznaczania chromu, jako równorzędną w stosunku do metody instrumentalnej, z zastosowaniem AAS.

#### OCENA WYNIKÓW

Kolorymetryczna metoda dwufenylokarbazydowa jest specyficzną metodą ilościowego oznaczania chromu. Charakteryzuje się wysoką czułością, zapewnia uzyskiwanie powtarzalnych wyników i jest prosta w wykonaniu.

Otrzymane wyniki oznaczania ilości chromu w mianowanych roztworach i w ekstraktach z drewna nasyconego związkami chemicznymi chromu i Soltoxu R-12 obciążone były błędem od  $-7,6$  do  $+10,6\%$ , przy wartości absorpcji powyżej  $0,2$ . Wartość tego błędu mieści się w granicach praktycznej dokładności metod kolorymetrycznych [6]. Związki chemiczne chromu i środki ochrony zawierające związki chromu po nasyceniu utralają się w drewnie. Przy ilościowych pomiarach tych związków zachodzi potrzeba utlenienia związków kompleksowych chromu w drewnie.

Stopień ich utlenienia w drewnie (rozpuszczalności w wodzie) wpływa bezpośrednio na otrzymywane wyniki pomiarów ilościowych chromu.

Kolorymetryczna metoda dwufenylokarbazydowa umożliwia otrzymywanie wyników ilościowych oznaczeń chromu, porównywalnych z metodą instrumentalną, z użyciem spektrometru absorpcji atomowej.

Praca wpłynęła do Redakcji w lutym 1986 r.

#### LITERATURA

1. Dickinson D. J.: The Micro-distribution of Copper-chrome-arsenate in *Acer pseudoplatanus* and *Eucalyptus maculata*. *Material und Organismen*, 1974, 9.
2. Fłomina J. J., Cascina L. M., Kraskova I. A., Klobukova N. N.: Opriedelenie chroma, mysiaka i miedi w drievesinie, propitanoj antiseptikami. *Lesnoj Žurnał*, 1969, 12.
3. Johanson R.: Determination of Cu-Cr-As and Zn in Preserved Wood by Atomic Absorption Spectroscopy. *Holzforschung* 1973, 27, 4.
4. Kałnisz A. J., Ermusz I. A., Kaufman B. A.: O primienienii tetraftorborata ammonia dlia ulucsenia fiksacii kombinirowannykh antiseptikov sodierzascich sojedinenia ftora, chroma, mysiaka. *Chimia drievesiny* 1969, 3.
5. Lipiec T., Szmalec Z.: *Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej*. PZWL Warszawa 1972.
6. Marczenko Z.: *Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków*. WNT Warszawa 1968.
7. Marczenko Z.: *Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej*. PWN Warszawa 1959.
8. Minczewski J., Marczenko Z.: *Chemia analityczna*. PWN Warszawa 1965.
9. Moulin A.: Dosage colorimetrique du chrome. *Bull. Soc. Chim. France*. 1904, 31, 295.
10. Perkin-Elmer: *Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry reaction AY-V*. Norwalk, Conn. 1971.
11. Sandermann W.: *Grundlagen der Chemie und chemischen Technologie des Holzes*. Leipzig 1956.
12. Schulz W. O., Sippel E.: Über die Beeinflussbarkeit der im Holz vor sich gehenden Fixierung von U= und UA=Salzen durch Sauresätze. *Holz als Roh- u. Werkstoff* 7, 1956.
13. Wytwer T.: Mechanizm wnikania nieorganicznych związków grzybobójczych do bielu drewna sosnowego. *Rozprawy naukowe nr 47. Zeszyty Naukowe AR w Warszawie* 1975.

#### DETERMINATION OF CHROME AMOUNT IN THE WOOD PRESERVATIVES WITH USING OF DIPHENYLCARBAZIDE

##### Summary

The results of determination of chrome amount in two chrome chemical compounds and in one wood preservative were presented in this work. The amount of chrome in standard water solutions and impregnated wood extracts (Soltox R-12) were determined by weight, by using a spectrophotometric method (diphenylcarbazide) and by using AAS.

The results of investigations by using spectrophotometric and AAS methods were similar with results by weight measurements.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА В ЗАЩИТНЫХ СРЕДСТВАХ  
ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ДИФЕНИЛКАРБАЗИДА****Резюме**

Работа содержит результаты исследований количественного определения хрома в двух его химических соединениях и в одном антисептике. Для количественных определений применялись весовой колориметрический методы с использованием дифенилкарбазида. Определение проводилось в титрованных растворах насыщенной древесины.

Полученные результаты количественных аналитических определений были подобны к результатам весовых определений.

Adres autora:

Doc. dr hab. Tadeusz Wytwer  
Zakład Ochrony Drewna SSGW/AR  
ul. Rakowiecka 26/30, 02-528 Warszawa