STANOVENÍ VÁPNÍKU VEDLE HOŘČÍKU V NERUDNÝCH SUROVINÁCH TITRACÍ ČINIDLEM EGTA S BIPOTENCIOMETRICKOU INDIKACÍ

ZDENA MOKRÁ, JIŘÍ BRANDŠTETR

Katedra chemie, Vysoké učení technické, Gorkého 7, Brno

Došlo dne 8. 9. 1972

Je popsána bipotenciometrická titrace vápníku kyselinou 1,2-bis (aminoethoxy) ethan-N, N, N', N' — tetraoctovou v přítomnosti mnohonásobně většího množství hořčíku. Uvedené jednoduché zařízení umožní rychlá sériová stanovení vápníku v magnezitech, dolomitech event. jiných nerudných surovinách.

ÚVOD

Chelatometrické stanovení vápníku a hořčíku v různých nerostných surovinách je poměrně snadné, není-li hořčík v příliš velkém nadbytku. Stanovení malého množství vápníku v přítomnosti mnohonásobně většího obsahu hořčíku bylo již řešeno mnoha způsoby, z nichž četné uvádí monografie [1]. Dělení vápníku od hořčíku srážecími reakcemi [2], [3] nebo pomocí měničů iontů [4]—[7] je zdlouhavé. Bez předchozího dělení lze vápník titrovat chelatonem buď na různé indikátory [8]—[11], nebo za použití specifické vápníkové elektrody [12]—[14].

Značného pokroku při stanovení Ca^{2+} vedle Mg^{2+} se dosáhlo zavedením odměrného činidla kyseliny 1,2-bis (aminoethoxy) ethantetraoctové (EGTA), které tvoří s vápníkem pevný, ale s hořčíkem pouze slabý komplex [15]. Pro komplex vápníku je $\log \beta = 10{,}7$, pro komplex hořčíku 5,4. Přímou vizuální titraci vápníku tímto činidlem na kalkon v nerozpustných karbonátech lze provést pouze v přítomnosti velmi malých množství hořčíku; jinak se doporučuje postup se zpětnou titrací [17]—[19], předchozí oddělení hořčíku extrakcí [20] nebo na katexu při pH 6,5 až 7 [7].

Vzhledem k obtížnosti přímé vizuální titrace vápníku v přítomnosti hořčíku činidlem EGTA byla doporučena amperometrická [21]—[24] popř. bipotenciometrická [25] indikace ekvivalence, o kterých je souborně pojednáno v monografii [26].

Cílem předložené práce je aplikace tohoto přímého odměrného stanovení vápníku na rozbor magnezitů, dolomitů a jiných nerudných surovin, což má přispět k většímu rozšíření této jednoduché, ale dosud málo používané metody.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST A VÝSLEDKY

Přístroje a zařízení

Pro bipotenciometrickou indikaci ekvivalence byla sestavena jednoduchá aparatura, jejíž schéma je na obr. 1. Elektrody z platinového plíšku o rozměrech 6 × 6 mm byly fixovány v pryžové zátce ve vzdálenosti 20 mm od sebe.

Úprava elektrod: Elektrodu, kterou zapojíme jako anodu, je třeba potáhnout vrstvičkou Tl_2O_3 [25]. Postupujeme tak, že odmaštěné elektrody ponoříme do roztoku, který obsahuje 200 mg TlCl a 5 ml konc. amoniaku v 50 ml vody. Připojíme elektrody, zapneme galvanometr a za míchání necháme roztokem procházet proud 5—20 μA (podle velikosti elektrod) asi jednu hodinu. Pak vypneme míchání a elektrody ponecháme v roztoku v klidu pod napětím tak dlouho, až je anoda potažena zcela souvislou žlutohnědou až tmavohnědou vrstvičkou kysličníku thalitého. Takto upravené elektrody pak přechováváme v destilované vodě.

K měření procházejícího proudu byl použit galvanometr typu M 195/2 sovětské výroby.

Jelikož je vhodné titrovat ne příliš rychle a rovnoměrně, byl konec byrety upraven polyethylenovou hadičkou vytaženou do špičky, kterou lze případně i ponořit pod hladinu titrovaného roztoku.

Potenciální rozdíl na elektrodách byl sledován pH-metrem typu 25 s expandérem (Radiometer, Dánsko).

K zaznamenání průběhu některých titrací bylo použito registračního milivoltmetru EZ 4 (Laboratorní přístroje, Praha) s děličem, aby bylo možno přístroje použít i pro měření v rozsahu 0—20 resp. 0—50 mV.

Roztoky a činidla

Odměrný roztok 0,05M chelatonu 3 (EDTA) byl standardizován na dusičnan olovnatý.

Odměrný roztok 0,05M EGTA (m.v. 380,35) byl připraven rozpuštěním 19,02 g kyseliny ve vodě za přídavku 4 g NaOH a doplněn na litr. K stanovení přesné molarity bylo použito standardního 0,1M roztoku dusičnanu vápenatého.

Standardní 0,1M roztok Ca^{2+} byl připraven z $Ca(NO_3)_2 . 4 H_2O$ p.a. a jeho přesná molarita byla stanovena titrací EDTA na murexid.

Standardní 0,2M roztok Mg^{2+} byl připraven z $Mg(NO_3)_2 . 6 H_2O$ p.a. a přesná molarita byla stanovena titrací EDTA na eriochromčerň T.

Amoniakální tlumič (pH = 10) : 70 g NH_4Cl a 570 ml konc. amoniaku se doplní do 1 litru.

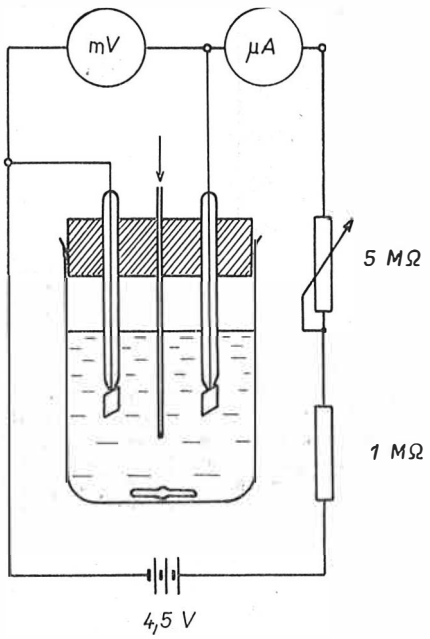
Urotropinový tlumič: Ke 100 ml 10%ního urotropinu se přidá 12 ml 1N-HNO_3.

Pracovní postup

Jemně rozetřené vzorky byly rozkládány zahříváním se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (1 + 1) na vodní lázni. U některých vzorků byly zředěným hydroxidem amonným vyloučeny seskvioxidy a spolu s vyloučenou kyselinou křemičitou odděleny filtrací. U většiny vzorků bylo titrováno v přítomnosti sraženiny hydroxidů.

K vlastnímu stanovení vápníku se pipetuje alikvotní část zásobního roztoku s obsahem 5—20 mg Ca^{2+} anebo se postupuje z odpovídající přímé navážky. Ke vzorku se přidá 5 ml amoniakálního tlumiče a objem se upraví na 150 až 200 ml (menší objem není vhodný). Do roztoku se ponoří elektrody, zapne se míchání a nastaví se hodnota procházejícího proudu podle velikosti elektrod na 5—20 μA. Po několika minutovém ustálení se titruje odměrným roztokem EGTA vhodné koncentrace (0,005—0,05M) rychlostí asi 1 ml min^{-1}, před ekvivalencí ještě pomaleji. Ekvivalentní bod určíme buď ze zlomu křivky, kdy napětí počne prudce klesat, nebo při běžných rozborech postačí, sledujeme-li náhlý pokles napětí na ručičce milivoltmetru.

Stanovení množství vápníku a hořčíku lze provést titrací chelatonem 3 (EDTA) rovněž s indikací bipotenciometrickou, ale jednodušší a rychlejší je použít metalochromního indikátoru.



Obr. 1. Schéma zařízení pro bipotenciometrické titrace.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Průběh bipotenciometrického stanovení vápníku v přítomnosti velkého přebytku hořčíku je závislý na řadě faktorů.

Tak především vrstva kysličníku na anodě nesmí být příliš stará, povlak vydrží asi 40—50 titrací. Ani zcela čerstvý povlak nelze doporučit, elektrody je třeba „předpolarizovat" kratším stáním v titrovaném roztoku.

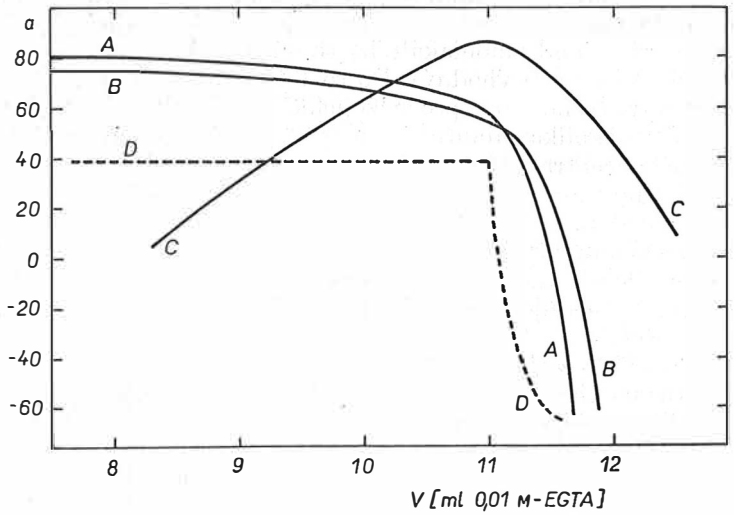
Optimální hodnota procházejícího proudu se řídí tvarem a velikostí elektrod; zjistíme ji několika předběžnými pokusy. Obecně lze říci, že pro elektrody do asi 40 mm^2 postačí proud 5—10 μA, pro elektrody větší je vhodnější proud 20 μA.

Při stanovení vápníku, ať už samotného nebo v přítomnosti hořčíku, má na tvar křivek značný vliv objem titrovaného roztoku. Jako optimální lze doporučit objem 200 ml, menší objemy nejsou vhodné.

Průběh křivek je též podstatně ovlivněn rychlostí titrace, a to hlavně v blízkosti ekvivalentního bodu, poněvadž mezi reagujícími složkami není dosaženo úplné rovnováhy, zejména při rychlejších titracích. Jak už jsme se zmínili, je vhodné upravit špičku byrety prodloužením zúženou polyethylenovou hadičkou, aby připouštění bylo co nejrovnoměrnější. Obecně lze doporučit rychlost asi 1 ml min^{-1}, popř. před ekvivalencí ještě o něco pomaleji.

Několik titračních křivek získaných automatickou titrací pomocí zapisovače je na obr. 2. V tabulce I jsou uvedeny výsledky rozboru některých vzorků.

Popsaným způsobem lze stanovit i submiligramové množství vápníku v přítomnosti mnohonásobně větších množství hořčíku (obr. 3), ale v těchto případech nesmíme zapomenout na vápník, který by snad mohl být přítomen



Obr. 2. Průběh bipotenciometrických titrací vápníku. A — titrace 0,1 milimolu (5,6 mg) CaO, titrační rychlost 1 ml za 2,5 min, B — titrace 0,1 milimolu CaO v přítomnosti 0,5 milimolů MgO, rychlost jako u A, C — titrace roztoku téhož složení jako v B, rychlost titrace 1,5 ml za min., použito anody s nově upraveným povrchem, D — ideální křivka bipotenciometrické titrace, a — dílky stupnice. Při všech pokusech udržován konstantní proud 20 μA, titrováno 0,01 M EGTA. Zapisovač EZ-4 s děličem.

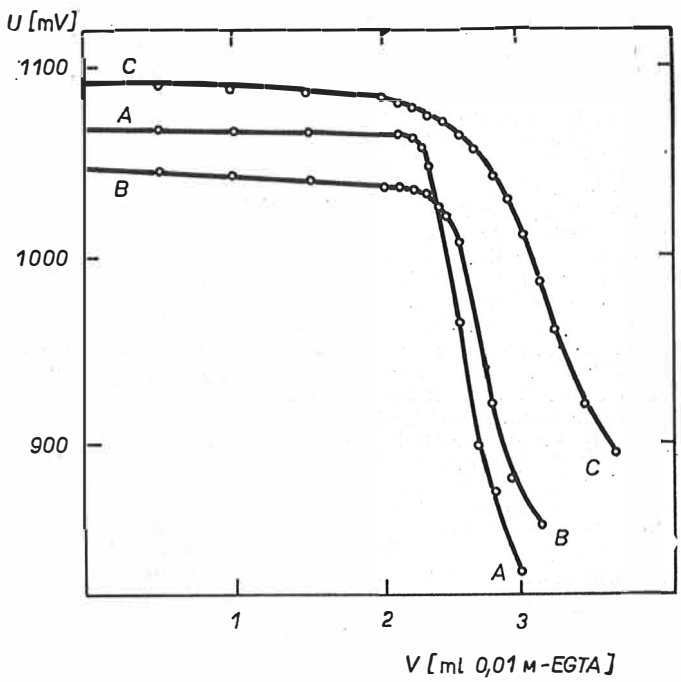
Tabulka I

Č.	Vzorek	Složení v %*					Počet stanovení	Nalezeno % CaO	Směrodatná odchylka s
		CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3			
1	Magnezit Košice	0,587	45,17	0,59	0,410	2,19 ***	3	0,643	0,01
2	Pálený magnezit	2,10	89,70	1,64	1,30	5,00	4	2,10	0,06
3	Dolomit Hydčice	36,95	15,33	0,41	0,21	0,91	3	36,91**	0,11
4	Dolomit Malé Krstěňany	30,08	21,15	0,68	0,31	0,09	5	30,76	0,00
5	Vápenec Čertovy Schody	55,02	0,53	0,10	0,06	0,05	3	55,00	0,15
6	Cement Vítkovice	55,56	2,76	28,00	11,23		3	55,58	0,20

* Výsledky udané dodavatelským podnikem.
** Postupováno bez oddělení seskvioxidů a kyseliny křemičité.
*** Udáno v % FeO.

v použitých reagenciích. O jejich čistotě je pak třeba se přesvědčit slepým pokusem.

Přítomnost železa a hliníku nevadí. Byly analyzovány modelové vzorky obsahující 10 mg CaO, 8 mg MgO, 100 mg Al_2O_3 a 105 mg Fe_2O_3 se stejným výsledkem jako bez železa a hliníku. Titrace probíhá v přítomnosti sedliny hydroxidů, což však neruší.



Obr. 3. Titrace submiligramových množství vápníku v přítomnosti mnohonásobných množství hořčíku. V roztoku obsaženo 0,805 mg Ca^{2+}, *titrováno 0,01* M *EGTA. A — poměr* Ca : Mg = *1 : 50, B — poměr* Ca : Mg = *1 : 100, C — poměr* Ca : Mg = *1 : 500. Titrováno pomocí pH-metru 25 (Radiometer, Dánsko), proud 20* μA.

ZÁVĚRY

V práci jsou uvedeny výsledky stanovení vápníku v některých nerudných surovinách, při čemž hlavní důraz je kladen na stanovení v dolomitech a magnesitech. Stanovení se provádí titrací činidlem EGTA, indikace ekvivalentního bodu je bipotenciometrická. Je popsáno jednoduché zařízení, které umožní rychle provádět sériová stanovení miligramových koncentrací vápníku i v přítomnosti stonásobného přebytku hořčíku a značného přebytku železa a hliníku bez jejich oddělení. Uvedené výsledky ukazují na výhody tohoto přímého stanovení vápníku ve srovnání s dosud běžně užívanými postupy.

I když bipotenciometrická stanovení navádějí řadu otázek, které by vyžadovaly podrobnějšího studia, lze tuto dosud velmi málo používanou, jednoduchou a rychlou metodu doporučit pro veškerá stanovení vápníku, hlavně v nerostných surovinách.

Autoři děkují doc. Dr. R. Přibilovi za laskavé poskytnutí činidla EGTA a Dr. F. Vydrovi za cenné podněty a připomínky k práci.

Literatura

[1] Schwarzenbach G., Flaschka H. : *Complexometric Titrations*, 2. vyd. Methuen, London 1969.
[2] Banewitz J. J., Kenner C. T.: Anal. Chem. *24*, 1186 (1952).
[3] Nigram Ch. R.: Z. anal. Chem. *237*, 351 (1968).
[4] Abdullah M. I., Riley J. P.: Anal Chim. Acta *33*, 391 (1965).
[5] Winowski Z.: Chimia Anal. *12*, 1271 (1967); Anal. Abstr. *16*, 597 (1969).
[6] Strelow F. W. E., Van Zyl C. R.: Anal. Chim. Acta *41*, 529 (1968).
[7] Marhoul M., Cheng K. L.: Anal. Chem. *42*, 652 (1970).
[8] Ditz J., Suk V., Neumann J.: Chem. listy *62*, 1330 (1968).
[9] Nigram R. C., Prakash D.: Chim. Anal. (Paris) *51*, 480 (1969).
[10] Kosak A., Ballczo H.: Z. anal. Chem. *253*, 262 (1971).
[11] Vokáč Z., Jokeloevá D.: Výzkum analytických metod silikátů. Výzk. úkol VÚSH-4-06-505. Výzk. ústav stavebních hmot, Brno 1970.
[12] Tackett S. L.: Anal. Chem. *41*, 1703 (1969).
[13] Whitfield M., Leyendekkers J. V.: Anal. Chim. Acta *45*, 383, 399 (1969).
[14] Hadjiioannou T. P., Papastathopoulos D. S.: Talanta *17*, 399 (1970).
[15] Schmid R. W., Reilley Ch. N.: Anal Chem. *29*, 264 (1957).
[16] Page J.O.: Anal. Chim. Acta *42*, 233 (1968).
[17] Přibil R., Veselý V.: Chem. Analyst *55*, 82 (1966).
[18] Přibil R., Veselý V.: Talanta *13*, 233 (1966).
[19] Bennett H., Reed R. A.: Analyst *96*, 640 (1971).
[20] Tsunogai S., Nishimura M., Nakaya S.: Talanta *15*, 385 (1968).
[21] Monnier D., Roueche A.: Helv. Chim. Acta *47*, 103 (1964).
[22] Vorlíček J., Fara M., Vydra F.: Microchem. J. *12*, 409 (1967).
[23] Vydra F., Vorlíček J., Štulík K.: Chem. listy *63*, 35 (1969).
[24] Huber C. O., Danke K., Hinz F.: Anal Chem. 43, 152 (1971).
[25] Kraft G.: Z. anal. chem. *238*, 321 (1968).
[26] Vydra F., Štulík K.: *Biamperometrická titrace*. SNTL, Praha 1971.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЯ В НЕРУДНОМ СЫРЬЕ ТИТРОВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ РЕАКТИВА EGTA С БИПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ ИНДИКАЦИЕЙ

Здена Мокра, Иржи Брандштетр

Кафедра химии Политехнического института, Брно

В предложенной работе приводятся результаты определения кальция в нерудном сырье, именно в магнезите и доломите. Описывается несложная установка (рис. 1), с помощью которой можно быстро проводить серийное определение концентрации в долях миллиграмм даже в присутствии стократного избытка магния и значительного избытка железа и алюминия, не отделяя их. Записи хода титрования растворов разного состава, полученные или с помощью регистрирующего прибора, или наблюдением и ручной записью и приведенные результаты свидетельствуют о преимуществе прямого определения кальция по сравнению с до сих пор применяемыми способами.

Рис. 1. Схема установки для бипотенциометрической титрации.

Рис. 2. Ход бипотенциометрического титрования кальция: А — титрование 0,1 миллимоля (5,6 мг) CaO, скорость титрования 1 мл 2,5 мин, В — титрование

0,1 милимоля CaO *в присутствии 0,5 милимоля* MgO, *скорость титрования 1 мл 2,5 мин., C — титрование 0,1 милимоля* CaO *в присутствии 0,5 милимоля* MgO, *скорость титрования 1,5 мл/мин., с применением анода в вновь обработанной поверхностью, D — идеальная кривая дипотенциометрического титрования, a — деление. При всех экспериментах применялся постоянный ток 20* μA, *титрование проводилось с применением 0,01* M *реактива EGTA и регистрирующего прибора с делителем.*

Рис. 3. Титрование субмиллиграммовых долей кальция в присутствии многократного количества магния. В растворе содержится 0,805 мг Ca^{2+}. *Титрование проводилось с применением 0,01* M EGTA . *A*—отношение Ca : Mg = 1 : 50, *B — отношение* Ca : Mg = *1 : 100, C — отношение* Ca : Mg = *1 : 500. Применялся pH-метр 25 (Radiometer, Дание), ток 20* μA.

DETERMINATION OF CALCIUM IN THE PRESENCE OF MAGNESIUM IN NON-ORE MATERIALS BY TITRATION WITH EGTA AGENT USING BIPOTENTIOMETRIC INDICATION

Zdena Mokrá, Jiří Brandštetr

Department of Chemistry, Polytechnical University, Brno

The paper presents the results of determination of calcium in some non-ore raw materials, in particular in magnesite and dolomite. A simple apparatus is described (Fig.1) which allows to perform rapid routine analyses of milligram concentrations of calcium even in the presence of a hundred-fold excess of magnesium and a considerable excess of iron and aluminium without separating these substances in advance. The courses of titrating solutions of various composition using a recorder (Fig. 2) or manual recording (Fig. 3), together with the respective results show that the new method of direct determination of calcium is advantageous when compared with the procedures employed so far.

Fig. 1. Diagram of the apparatus for bipotentiometric titrations.

Fig. 2. The course of bipotentiometric titrations of calcium. A — titration 0.1 millimol (5.6 mg) CaO *at rate of 1 ml per 2.5 min, B — titration 0.1 millimol* CaO *in the presence of 0.5 millimol* MgO, *the rate being the same as ad A, C — titration the same solution as ad B at a rate of 1.5 ml per minute using an anode with newly odjusted surface, D — ideal curve of bioptentiometric titration, a — scale divisions.*
In all the experiments a constant current of 20 μAmp *was maintained and 0.01* EGTA *solution was used for titrating. EZ—4 recorder with divider.*

Fig. 3. Titration sub-milligram amounts of calcium in the presence of multifold amounts of magnesium.
The solution contains 0.805 mg Ca^{2+}, *titrated with 0.01*м *EGTA. A — ratio* Ca : Mg = *1 : 50, B — ratio* Ca : Mg = *1 : 100, C — ratio* Ca : Mg = *1 : 500. Titrated using pH meter 25 (Radiometer, Denmark), current 20 μAmps.*