

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

246189

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 18 12 84
/21/ PV 9901-84

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 31/16

(40) Zveřejněno 13 02 86

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

TICHÝ STANISLAV RNDr.; NOVÁK JOSEF RNDr. CSc., PRAHA

(54) **Nepřímý způsob chelatometrického stanovení barya**

Řešení se týká nepřímého způsobu chelatometrického stanovení barya zpětnou titrací nespotebovaného nadbytku EDTA mědnatou solí v silně amoniakálním prostředí tak, že se jako indikátor užije 1-/2-pyridylazo-/2-naftol. Uvedeným způsobem je možno stanovit i vyšší obsah boru.

Vynález se týká nepřímého způsobu chelatometrického stanovení barya, přesněji řečeno odměrného stanovení barya za použití dvojsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové /EDTA/ vhodné pro určování jeho koncentrace ve vodných roztocích, v odpadních vodách z kalíren, v solích barya, v cementačních právcích apod. Dále je způsobu možno použít i pro nepřímé stanovení vysokých obsahů boru.

Z literatury v oblasti chelatometrie je známa řada postupů pro vizuální stanovení barya v čistých roztocích za použití řady indikátorů. Protože baryum tvoří s EDTA jeden z nejslabších komplexů, je barevný přechod při přímém stanovení barya málo výrazný. Stejně tak je tomu i u postupů, kde je užito vytěšňovací reakce barya například s komplexonátem hořečnatým, viz. Firshing F. H.: Anal. Chem. 33, 1946, /1941/. Je skutečností, že barevný přechod indikátorů /eriochromčern T, chromogenčern ET-00, fluorexon aj./ se nezlepšuje ani přidávkem kationtů, jako např. hořečnaté nebo zinečnaté ionty apod. viz. Sevastjanova E. S. a kol.: Nauč. techn. ref. Sb. 3,21 /1977/. Navíc je bod přechodu indikátoru značně odvislý od koncentrace pufru a indiferentních solí.

V současné době je za nejlepší indikátor považován kresolftalexon, methylthymolová modř a thymoftalexon v prostředí amoniaku nebo hydroxidu sodného případně ve směsi s triethanolaminem /TEA/, viz. Příbil R.: Komplexometrie, str. 273, SNTL Praha 1977. Je třeba konstatovat, že při použití těchto indikátorů je barevný přechod v prostředí hydroxidu sodného velmi závislý od hodnoty pH, kterou lze jen obtížně v průběhu celé titrace zajistit.

V prostředí amoniaku zřetelnost přechodu indikátoru thymoftalexonu je navíc rušena zbytkovým kouřovým nebo slabě modrým zbarvením indikátoru. V posledních letech doporučila Nonova a kol. viz. Godoščnik Sofijsk. univ. chím. fakultěta 67, 389 /1972/73/ pro nepřímé stanovení barya jako indikátor 4-/2-pyridylazo/-resorcín /PAR/, který na základě zkušeností poskytuje nevýrazný, rozplývavý přechod. Také záměna EDTA za DCTA, tj. kyselinu 1,2-di-amino-cis-cyklohexan-N,N,N',N'-tetraoctovou, DTPA, tj. kyselinu diethylentriamino-N,N,N',N'-pentaoctovou nebo TTHA, tj. kyselinu triethylentetraminhexaoctovou při vizuálních titracích barya nezlepšuje barevný přechod, proto byly k určení bodu ekvivalence navrženy elektrometrické způsoby detekce, viz. Reilley a kol.: Anal. Chem. 38, 953 /1958/.

Přestože uvedené postupy byly používány při mnohých analýzách, nevyhovují ve všech případech, kde přichází stanovení barya v úvahu. Ukázalo se proto jako účelné a potřebné, aby byl vyřešen nový způsob stanovení barya, který se bude vyznačovat ostrou barevnou změnou v bodu ekvivalence, nebude příliš závislý na pH a koncentraci indiferentního elektrolytu.

Zmíněného cíle se dosahuje způsobem nepřímého chelatometrického stanovení barya za použití 1-/2-pyridylazo/-2-naftolu /PAN/ jako indikátoru v silně amoniakálním prostředí, obsahujícím 0,7 až 3 mol/litr amoniaku, kdy ke zkoumanému roztoku se přidá známý přebytek EDTA a jeho nespotebovaný nadbytek se titruje měďnatou solí.

Předmětem vynálezu je nepřímý způsob chelatometrického stanovení barya zpětnou titrací nespotebovaného nadbytku dvojsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové měďnatou solí a amoniakálním prostředím, obsahujícím 0,7 až 3 moly/litr amoniaku, vyznačený tím, že se jako indikátor použije 1-/pyridylazo/-2-naftol.

Výhodou navrženého způsobu je kvantitativní reakce, při které nedochází k vytěšňování barya z komplexu chelatonátu barnatého, barevný přechod ze žlutozelené do fialové se děje jedinou kapkou 0,05 mol/litr roztoku měďnaté soli, způsob není závislý na množství amoniaku v uvedeném koncentračním rozmezí ani na koncentraci indiferentních amoniakálních, sodných a draselných solí ve formě dusičnanů, chloridů a chloristanů.

Přítomnosti síranových iontů není na závadu, pokud jsou přidány do titrovaného roztoku, který obsahuje EDTA a odpovídající koncentraci amoniaku. Lze proto jako odměrného roztoku

použít chloridu nebo síranu měďnatého. Stejně tak není stanovení barya rušeno přidavkem 1 g kyseliny vinné nebo citrónové v objemu 100 ml, glycerolem, mannitem, triethanolaminem, fluoridovými ionty, což např. umožňuje provést stanovení barya v přítomnosti iontů hliníku, železa a cínu. Stanovení ruší přítomnost iontů vápníku, stroncia nebo hořčíku, protože se titrují společně. Navržený postup umožňuje dále například nepřímé stanovení vyšších obsahů boru po jeho předběžné izolaci a separaci od jeho doprovodných prvků jako železa, hliníku, cínu, mědi aj., ve formě $Ba_5/B_2/tart./_4/.H_2C$, kde tart. znamená vinanový ion.

Po odfiltrování sraženiny a jejím rozpuštěním se stanoví obsah barya a tím nepřímo i obsah boru /Goutier J. A., Piguard P.: Microchim. acta, - Mikrochemie 36/37, 793 /1951/ a Madhova RaOB.: Indian J. Chem. A 15, 1148 /1977//.

Vynález bude osvětlen následujícími příklady:

P ř í k l a d 1

Stanovení barya v cementačních prášcích

Navážku 1 g vzorku rozpustíme v 15 ml destilované vody a 1 ml kyseliny chlorovodíkové, zředěné 1+5. Vzorek se zahřeje k varu a po částečném ochlazení se odfiltruje nerozpuštěný podíl dřevěného uhlí. Filtr se promyje horkou vodou. K ochlazenému filtrátu se přidá 2 ml TEA /1+3/, 20 ml 0,05M EDTA, 10 ml koncentrovaného amoniaku a 2 kapky 0,1% indikátoru PAN, rozpuštěného v ethanolu. Titruje se roztokem 0,05M chloridu měďnatého ze žlutozelené do fialové barvy. 1 ml 0,05 M chloridu je 6,868 mg barya.

P ř í k l a d 2

Stanovení barya v odpadních vodách z kalíren

100 ml vzorku se smísí s 20 ml roztoku 0,05 mol na litr EDTA, 2 ml TEA /1+3/ a dále se postupuje stejně jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 3

Kontrola čistoty technických solí /chlorid, octan, dusičnan, chloristan aj./

Navážka 0,2 g barnaté soli se za varu rozpustí přidavkem 1 ml kyseliny chlorovodíkové a 10 ml vody. K ochlazenému roztoku se přidá 70 ml vody, 1 ml TEA /1+3/, 50 ml roztoku EDTA a dále se postupuje jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Stanovení barya v titaničitanu barnatém

150 mg jemně rozetřeného vzorku se vytaví v platinovém kelímku s 1 g fluoridu draselného, obsah kelímku se vylouží 2 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 20 ml vody. Obsah kelímku se převede do titrační baňky, přidá se 1 g kyseliny vinné, 20 ml 0,05 mol/litr EDTA, 2 ml glycerolu, 10 ml koncentrovaného amoniaku a po přidavku indikátoru se titrace provádí stejně jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 5

Stanovení boru ve ferroboru s obsahem 20 % boru

Navážka 45 mg vzorku se vytaví v platinovém kelímku s 0,5 g uhličitanu sodného a 0,1 g dusičnanu sodného. Tavenina se rozpustí v 5 ml kyseliny chlorovodíkové /1+1/ za mírného

zahřátí a obsah kelímku se kvantitativně převede do kádinky o objemu 150 ml. Ke vzorku se přidá 50 ml srážecího roztoku /14 g kyseliny vinné, 200 g chloridu amonného a 13 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, doplněno vodou na 1 000 ml/ a za míchání tyčinkou se upraví pH amoniakem /1+1/ na hodnotu $9 \pm 0,5$. Po 1 hodině stání se vyloučená bílá sraženina Ba_3/B_2 tart $4/\cdot \text{H}_2\text{O}$ odfiltruje filtrem střední hodnoty a promyje 3×10 ml roztoku obsahujícího 1 díl amoniaku, 1 díl acetonu a 1 díl vody. Filtr se sraženinou se vloží do titrační baňky, přidá se 50 ml kyseliny chlorovodíkové, zředěné 1+25 a zahřívá se do rozpuštění sraženiny. Přidá se postupně 50 ml 0,05 mol na litr EDTA, 2 ml glycerolu, 5 ml acetonu, 10 ml koncentrovaného amoniaku, 2 kapky indikátoru. Roztokem se titruje tak, jak je uvedeno v příkladu 1; 1 ml 0,05 M EDTA odpovídá 0,2164 mg boru.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Nepřímý způsob chelatometrického stanovení barya zpětnou titrací nespotřebovaného nadbytku dvojsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové mědnatou solí v amoniakálním prostředí obsahujícím 0,7 až 3 moly/litr amoniaku, vyznačený tím, že se jako indikátor použije 1-/pyridylazo/-2-naftol.