



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227997

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 20 10 82  
(21) (PV 7435-82)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 21/00  
C 01 G 23/00  
(C 01 G 23/00,  
33/00, 35/00)

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)  
Autor vynálezu

ČÍŽEK ZDENĚK inž. CSc., PLZEŇ, ŠULCEK ZDENĚK RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob spektrofotometrického stanovení titanu nebo niobu nebo tantalu

1

Vynález se týká způsobu spektrofotometrického stanovení titanu nebo niobu nebo tantalu.

Problematicke stanovení mikrogramových množství titanu, tantalu či niobu v přírodních, minerálních, důlních a průmyslových vodách byla doposud věnována malá pozornost. Nejčastěji byla tato otázka řešena pomocí emisní spektrografie nebo později využitím plazmové emisní spektrometrie, uváděna je rovněž aplikace neutronové aktivační analýzy. Zkoncentrování vzorku se obvykle provádí odpařením nebo vymrazováním vody, hydrolytickým srážením titanu spolu s hydroxidy dalších prvků nebo sorpcí titanu na ionexech. Pro stanovení miligramových množství titanu ve vulkanických vodách byla např. vypracována spektrofotometrická metodika založená na reakci s tichrominem po oddělení titanu srážením amoniakem.

Hlavní nevýhody dosavadních způsobů řešení spočívají v nedostatečné citlivosti stanovení v případě použití přímých analytických metod, koncentrační techniky založené na odpařování nebo vymrazování vody či na spolusrážení titanu, niobu nebo tantalu jsou pracné, časově náročné a spojené s možností kontaminace analyzovaného vzorku.

Jako výhodnější se jeví způsob spektrofotometrického stanovení titanu nebo niobu nebo tantalu v přírodních, minerálních, pitných a průmyslových vodách, v přírodních nebo průmyslových solankách a v některých solích, minerálních kyselinách atd. podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že na měřený vzorek kapaliny nebo roztoku soli se v kyselém prostředí působí peroxidem vodíku za vzniku peroxokomplexů titanu, niobu a tantalu, vzniklé peroxokomplexy se zkoncentrují za současného oddělení od případných rušivých složek selektivní sorpcí na silikagelu při pH 5,5 až 7 za teploty místnosti, načež se sorbované peroxokomplexy desorbují elucí roztokem kyseliny chlorovodíkové nebo sírové a v eluátu se provede vlastní spektrofotometrické stanovení titanu nebo niobu nebo tantalu ve formě peroxokomplexů

227997

nebo komplexů s některými organickými činidly. Vynález je založen na zjištění, že za určitých reakčních podmínek dochází k sorpci peroxokomplexu titanu, niobu a tantalu v roztoku na porézním chromatografickém silikagelu, zatímco peroxokomplexy vanadu, molybdenu a wolframu spolu s řadou iontů a komplexů dalších prvků se na silikagelu nesorbují. Změnou reakčních podmínek lze sorbovaný peroxokomplex titanu snadno desorbovat zpět do kapalné fáze. Obdobné chování bylo zjištěno i v případě peroxokomplexů niobu a tantalu.

Navrhovaný způsob umožňuje s malou pracností stanovit mikrogramová množství titanu, niobu a tantalu v sériích vzorků vod a různých typů solí a dalších chemikálií. Vedle malé pracnosti se způsob vyznačuje vysokou citlivostí, vyloučením různých rušivých vlivů matrice a dalších přítomných složek a odstraněním řady zdrojů kontaminace při zpracování velkých objemů vzorků. Používaný sorbent, chromatografický silikagel, lze přitom snadno regenerovat a připravit k mnohonásobně opakovanému použití.

Ke kvantitativní sorpci peroxokomplexu titanu dochází za stacionárních podmínek (vsádkovým způsobem) v intervalu pH 5,5 až 7,5 a za dynamických podmínek (na sloupci gelu v koloně) se optimální interval pH rozšiřuje na 4,6 až 8,0. Peroxokomplex niobu se na sloupci silikagelu kvantitativně sorbuje v intervalu pH 5,5 až 7,3 a peroxokomplex tantalu v intervalu pH 4,0 až 7,6. Sorpce je prakticky nezávislá na iontové síle roztoku, neovlivňuje ji přítomnost dusičnanů, chloridů, síranů, chloristanů, dále kyseliny octové, iontů sodíku, draslíku, vápníku, hořčíku, stroncia a baria - vesměs při hmotnostním přebytku 1:10<sup>6</sup>. Sorpci rovněž neovlivňuje ani vysoký přebytek wolframu, vanadu nebo molybdenu (1:10<sup>4</sup>).

Odstupňovaný rušivý vliv vykazují fluoridy, fosforečnany, kyselina šťavelová, vinná a citrónová a kyselina iminodioctová, tzn. složky jež se v běžných typech vod nevyskytují nebo pouze v malých koncentracích. Malé přídavky kyseliny vinné nebo citrónové lze proto při analýze s výhodou používat pro udržení snadno hydrolyzujících prvků v roztoku. Sorpci naproti tomu zcela znemožňuje přítomnost vyšších polyaminopolykarbonových kyselin.

Eluce sorbovaného peroxokomplexu titanu nebo niobu nebo tantalu probíhá rychle a kvantitativně za použití zředěných roztoků minerálních kyselin, nejlépe 3 M kyseliny chlorovodíkové nebo 2 až 3 M kyseliny sírové, eluent lze volit s ohledem na způsob konečného spektrofotometrického stanovení.

Vlastní spektrofotometrické stanovení titanu nebo niobu nebo tantalu v eluátu lze provádět některými známými spektrofotometrickými metodami, a to přímo ve formě peroxokomplexů (titan), ternárních peroxokomplexů (niob, tantal) nebo dalších komplexů titanu, niobu a tantalu s organickými činidly. Případný potřebný rozklad eluovaného peroxokomplexu spolu s přebytkem peroxidu sodíku se před spektrofotometrickým stanovením provede s výhodou několikaminutovým varem v prostředí kyseliny chlorovodíkové.

Prakticky byl vynález ověřen při analýzách různých typů pitné a užitkové vody, energetických kondenzátů, oplachových vod, důlních a povrchových vod, minerálních vod ze západočeské lázeňské oblasti, solanek, dále pak při analýzách chloridů, dusičnanů a síranů alkalických kovů. Správnost způsobu stanovení titanu, tantalu a niobu byla ověřena metodou standardního přídavku a paralelní analýzou vzorků vod a solí za použití koprecipitačních technik - s výsledky splňujícími běžné požadavky na analýzu těchto materiálů. Zjištěná reprodukovatelnost stanovení se pohybuje max. kolem 10 % relativních.

## P ř í k l a d 1

## Stanovení titanu, niobu a tantalu ve vodách a solankách

1 000 ml vzorku vody se okyslí 10 ml kyseliny chlorovodíkové a zahřeje se k varu. Po vyhladnutí se ke vzorku přidá 5 ml 30% peroxidu vodíku, 2 ml kyseliny vinné (mol/l), 20 ml kyseliny octové (0,5 mol/l) a pH vzorku se zředěným amoniakem upraví na hodnotu cca 6 až 6,5. Takto upravený vzorek se průtokovou rychlostí 1 až 3 ml/min nechá procházet sloupcem cca 5 g silikagelu v chromatografické koloně. Před sorpcí se náplň kolony upraví promytím octanovým pufrem na hodnotu pH cca 6,5. Po průchodu vzorku kolonou se tato promyje 10 ml octanového pufru s malým přídatkem peroxidu vodíku a sorbovaný peroxokomplex titanu se eluuje 10 až 15 ml kyseliny chlorovodíkové (3 mol/l) s cca 0,5 ml peroxidu vodíku. Obsah titanu v eluátu se stanoví spektrofotometricky ve formě komplexu s diantipyrylmetanem (DAM). Eluovaný komplex se rozloží několikaminutovým varem, roztok se převede do 50 ml odměrné baňky a po přidavku 2 ml 5% roztoku kyseliny askorbové a 10 ml 3% roztoku DAM se měří absorbance roztoku po cca 30 minutách v 5 cm kyvetách při 385 nm proti slepému pokusu, připravenému z chemikálií. Množství titanu se vyhodnotí z kalibrační křivky. Souběžně ze sérií vzorků je vhodné zpracovávat slepý pokus sledující čistotu všech použitých činidel včetně sorpce na koloně.

Při stanovení niobu nebo tantalu se sorpce provede zcela obdobně, resp. lze vycházet ze společného eluátu. Obsah niobu se v eluátu stanoví spektrofotometricky ve formě komplexu se sulfochlorfenolem S (SCFS). Eluovaný peroxokomplex se rozloží několikaminutovým varem a roztok se převede do 50 ml odměrné baňky. Přidá se 10 ml kyseliny chlorovodíkové (1:1), přesně 2,0 ml 0,5% vodného roztoku SCFS, baňka se doplní vodou a promíchá. Po cca 40 minutách se měří absorbance roztoku při 650 nm proti slepému pokusu, připravenému z použitých chemikálií a množství niobu se odečte z kalibrační křivky.

Obsah tantalu se v eluátu stanoví spektrofotometricky ve formě ternárního peroxokomplexu tantalu s pyridylazorezorcinem (PAR). K eluátu se přidá 1 ml 30% peroxidu vodíku a 5 ml kyseliny octové (0,5 mol/l) a zředěným amoniakem se opatrně za chlazení nastaví pH roztoku na 5,0. Pak se přidají přesně 2,0 ml 0,1% roztoku PAR, baňka se doplní vodou a promíchá a po 10 minutách se měří absorbance roztoku při 535 nm proti slepému pokusu, připravenému z použitých chemikálií. Množství tantalu se vypočte z grafu.

## P ř í k l a d 2

## Stanovení titanu, niobu a tantalu v některých solích

20 až 50 g analyzovaného vzorku se rozpustí v 500 až 1 000 ml destilované vody, roztok se okyslí 10 ml kyseliny chlorovodíkové a zahřeje k varu. Po vychladnutí se přidá 5 ml 30% peroxidu vodíku, 2 ml kyseliny vinné (mol/l) a 20 ml kyseliny octové (0,5 mol/l). V případě potřeby se roztok zfiltruje přes filtr střední hustoty za účelem odstranění nerozpuštěných příměsí. Poté se zředěným amoniakem nastaví pH roztoku na cca 6 až 6,5. Další postup zkoncentrování a oddělení titanu, niobu a tantalu, jejich desorpce i vlastní stanovení je stejné jako v případě analýzy vod a solanek.

Vynález lze využít v analytických laboratořích při analýzách přírodních, minerálních, pitných, technologických a průmyslových vod, dále při analýzách přírodních a průmyslových solanek a při analýzách řady čistých solí a dalších chemikálií rozpustných ve vodě, tj. zejména chloridů, dusičnanů, síranů, chloristanů, minerálních kyselin, čpavku atd. Citlivost stanovení titanu, niobu a tantalu je přitom dána použitým množstvím vzorku k analýze a citlivostí použité finální spektrofotometrické metody. S vysokou účinností lze způsobem podle vynálezu stanovovat koncentrace titanu nebo niobu nebo tantalu v rozmezí  $10^{-6}$  až  $10^{-8}$  mol/l.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob spektrofotometrického stanovení titanu nebo niobu nebo tantalu v přírodních, minerálních, pitných a průmyslových vodách, v přírodních nebo průmyslových solankách a v některých solích a minerálních kyselinách, vyznačující se tím, že na měřený vzorek kapaliny nebo roztoku soli se v kyselém prostředí působí peroxidem vodíku za vzniku peroxokomplexů titanu, niobu a tantalu, vzniklé peroxokomplexy se zkoncentrují za současného oddělení od případných rušivých složek selektivní sorpcí na silikagelu při pH 5,5 až 7 za teploty místnosti, načež se sorbované peroxokomplexy desorbují elucí roztokem kyseliny chlorovodíkové nebo sírové a v eluátu se provede vlastní spektrofotometrické stanovení titanu nebo niobu nebo tantalu ve formě peroxokomplexů nebo komplexů s organickými činidly.