

Marian KOWALCZYK, Tadeusz PUKAS

Instytut Chemii i Technologii
Nieorganicznej

KOLORYMETRYCZNE OZNACZANIE ŚLADOWYCH ILOŚCI GLINU W OŁOWIU METALICZNYM

Streszczenie. Zbadano możliwość zastosowania chromazurolu S i eriochromocyjaniny R do oznaczania glinu w metalicznym ołowiu, który może być zanieczyszczony takimi pierwiastkami jak: Ag, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Tl, Zn. Najbardziej przydatnym okazało się chromazurol S. Błąd oznaczenia jonów glinowych w obecności wymienionych zanieczyszczeń nie przekracza 10%. Zagęszczenie jonów glinowych polega na strącaniu jonów ołowiu w postaci trudno rozpuszczalnego chlorku ołowiu i oznaczeniu jonów glinowych w suchej pozostałości uzyskanej po odparowaniu ługów pokrystalicznych do sucha. Opracowaną metodą można oznaczyć zawartość glinu rzędu $2 \cdot 10^{-5}\%$ przy zastosowaniu 5 gramowych odważek.

Bardzo czysty ołów stosowany jest w elektronice do sporządzania stopów o własnościach półprzewodnikowych. Do tych celów stosuje się metal, w którym sumaryczny zawartość zanieczyszczeń nie przekracza $10^{-4}\%$. Zawartość glinu w ołowiu wysokiej czystości powinna być mniejsza niż $5 \cdot 10^{-5}\%$.

Do oznaczania śladowych ilości glinu metodą kolorymetryczną stosuje się najczęściej takie odczynniki jak: aluminon, alizaryna S, 8-hydroksychinolina, eriochromocyjanina R i chromazurol S (1,2). Spośród wymienionych odczynników eriochromocyjanina R oraz chromazurol S wyróżniają się dużą czułością (3,4). Molowy współczynnik absorpcji kompleksu glinowego z eriochromocyjaniną R przy $\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$ wynosi $\epsilon = 65000$ (3). Nieco mniej czułym jest chromazurol S przy $\lambda_{\max} = 545 \text{ nm}$, $\epsilon = 30000$, a przy $\lambda = 567,5 \text{ nm}$ $\epsilon = 21500$ (4).

Celem niniejszej pracy było zbadanie przydatności eriochromocyjaniny R i chromazurolu S, jako najbardziej czułych odczynników, do oznaczania glinu w metalicznym ołowiu przy zawartości 10^{-4} - $10^{-5}\%$ Al.

W dostępnych pracach poświęconych oznaczaniu glinu za pomocą eriochromocyjaniny R i chromazurolu S (2,3,4,5) brak jest dokładniejszego określenia wpływu większego stężenia jonów ołowiu na wynik oznaczenia. Najczęściej ołów wymienia się łącznie z tymi pierwiastkami, które nie przeszkadzają oznaczaniu przy stosunku stężeń jonów glinowych do jonów ołowiu nie większym niż 1:100. W przypadku oznaczania glinu w metalicznym ołowiu stosunek ten jest znacznie większy nawet przy zastosowaniu wstępnych metod wydzielenia i zagęszczania jonów glinowych.

Wodne roztwory eriochromocyjaniny R i chromazurolu S są barwne, przy czym zabarwienie to zmienia się ze zmianą kwasowości roztworów (3,4). Powstawanie kompleksów glinowych i precyzja metody oznaczania, zależą od doboru odpowiedniej i niezmienniejącej się kwasowości roztworu (3).

W celu oznaczenia zawartości glinu poniżej $10^{-4}\%$ konieczne jest stosowanie wstępnego wydzielenia i zagęszczania oznaczanego pierwiastka z większych odważek badanej próbki. Jony glinu można oddzielić od jonów ołowiu na drodze ekstrakcji chloroformowym roztworem 8-hydroksychinoliny (1,2,6) a następnie oznacza się glin w pozostałości uzyskanej po odparowaniu ekstraktów organicznych do sucha i rozłożeniu suchej pozostałości za pomocą kwasu azotowego i nadchlorowego. W toku przeprowadzonych prób stwierdzono, że nawet kilkakrotne odparowanie suchej pozostałości z mieszaniną kwasu azotowego i nadchlorowego nie powoduje całkowitego rozkładu substancji organicznych, stwierdzono, że pozostałość substancji organicznych jest przyczyną znacznych rozbieżności wyników oznaczania glinu. Z tych powodów zbadano możliwość wydzielenia i zagęszczania jonów glinowych przez strącenie jonów ołowiu kwasem solnym w postaci trudno rozpuszczalnego chlorku ołowianowego. Jony glinowe oznaczano w suchej pozostałości uzyskanej po odparowaniu żugów pokrystalicznych. Masa suchej pozostałości stanowiąca chlorek ołowianawy nie przekraczała 0,03 g. Na drodze doświadczalnej należało ustalić wpływ strącania makroskładnika w postaci trudno rozpuszczalnego osadu na wynik oznaczania śladowych ilości glinu.

1. Część doświadczalna

Odczynniki, roztwory i aparatura:

Kwas azotowy stężony sp.cz. $d = 1,4 \text{ g/cm}^3$,

Kwas azotowy 0,02 N,

Kwas solny sp.cz. $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$,

Siarczan hydroksyloaminy, 5% roztwór wodny,

Tiosiarczan sodowy 1 N,

Octan amonowy, 50%-wy roztwór wodny $\text{pH} = 7,4$,

Kwas askrobinowy, 1%-wy roztwór wodny,

Eriochromocyjanina R, 0,04% roztwór wodny doprowadzony kwasem solnym do $\text{pH} = 2,5$,

Roztwór wzorcowy glinu o stężeniu $1 \text{ mg Al}^{3+}/1 \text{ cm}^3$. Z tego roztworu uzyskuje się roztwory o mniejszym stężeniu,

Chromazurol S 0,165%-wy roztwór wodny,

Octanowy roztwór buforowy; 238 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w 500 cm^3 H_2O , następnie dodaje się 102 cm^3 kwasu octowego lodowatego i rozcieńcza wodą do objętości 1 litra, gdy 2 cm^3 tego roztworu rozcieńczy się wodą do objętości 10 cm^3 $\text{pH} = 4,8$,

Pehametr LBS-66, elektroda szklana i kalomelowa nasycona,

Spektrokolorymetr Spekol f-my Carl Zeiss Jena,

kiuwety o grubości warstwy 1 cm.

2. Oznaczanie jonów glinu za pomocą eriochromocyjaniny R

Do kolbki miarowej pojemności 10 cm^3 przenosi się roztwór próbki zawierającej jony glinowe, po czym dodaje się kolejno: 1 cm^3 0,02 N HNO_3 , 2 cm^3 roztworu octanu amonowego, 4 cm^3 1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,2 cm^3 siarczamu hydroksyloaminy i 1 cm^3 roztworu eriochromocyjaniny R. Roztwór w kolbce dopełnia się wodą destylowaną do kreski, miesza, a następnie mierzy się absorpcję światła przy długości fali $\lambda = 535$ nm stosując jako odnośnik roztwór ślepej próby.

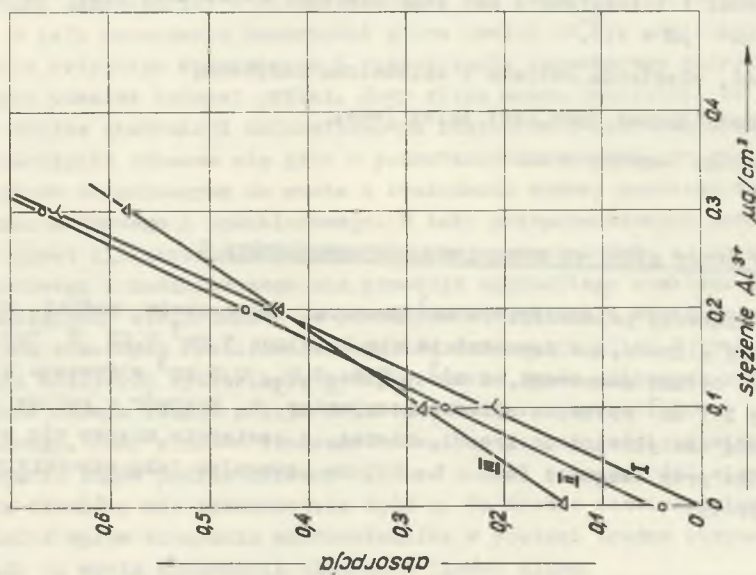
3. Oznaczanie jonów glinu za pomocą chromazurolu S

Do kolbki miarowej pojemności 10 cm^3 przenosi się roztwór próbki zawierającej jony glinowe, po czym dodaje się kolejno: 1 cm^3 0,02 N HNO_3 , 2 cm^3 octanowego roztworu buforowego, 1 cm^3 roztworu kwasu askrobinowego i 1 cm^3 roztworu chromazurolu S. Zawartość kolbki miesza się, uzupełnia wodą destylowaną do kreski, ponownie dokładnie miesza i mierzy się absorpcję światła przy fali $\lambda = 567,5$ nm (4) stosując jako odnośnik roztwór ślepej próby.

4. Wpływ jonów ołowiatych na wynik oznaczenia glinu za pomocą eriochromocyjaniny R i chromazurolu S

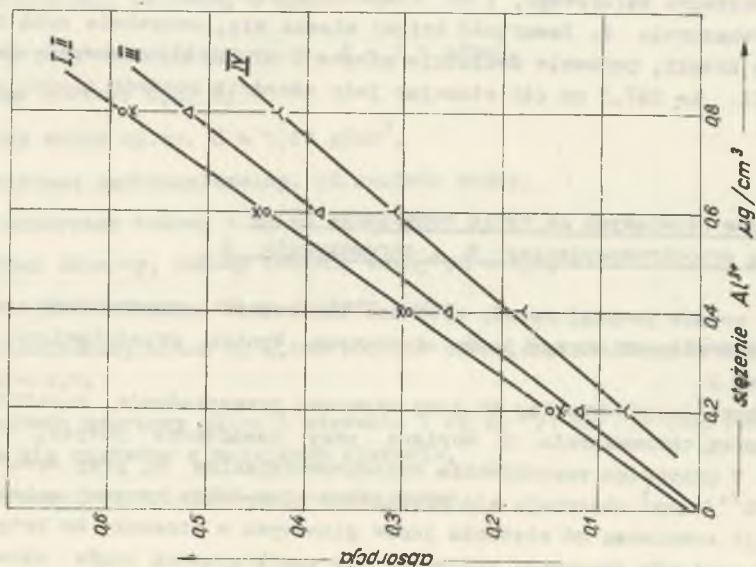
Stosując podane powyżej metody wykonano oznaczenia znanych ilości glinu w obecności różnych stężeń jonów ołowiatych. Wyniki przedstawiono na rys. 1 i rys. 2.

Z uzyskanych danych wynika, że jony ołowiate przeszkadzają oznaczeniu glinu za pomocą chromazurolu S dopiero przy zawartości powyżej 6 mg $\text{Pb}^{2+}/1$ cm^3 . W przypadku zastosowania eriochromocyjaniny R, przy zawartości 3 mg $\text{Pb}^{2+}/1$ cm^3 obserwuje się nieznaczne odchylenie krzywej zależności absorpcji kompleksu od stężenia jonów glinowych w stosunku do krzywej uzyskanej z pomiarów absorpcji roztworów nie zawierających jonów ołowia-



Rys. 2. Zależność absorpcji kompleksu eriochromo-
cyjaniny R z jonami glinowymi od stężenia jonów
glinowych w roztworach o zmiennej zawartości jonów
ołowianych

I - 0 mg $Pb^{2+}/1\text{ cm}^3$; II - 3 mg $Pb^{2+}/1\text{ cm}^3$;
III - 30 mg $Pb^{2+}/1\text{ cm}^3$



Rys. 1. Zależność absorpcji kompleksu chromazuro-
lu S z jonami glinowymi od stężenia jonów gli-
nowych w roztworach o zmiennej zawartości jonów
ołowianych

I - 0 mg $Pb^{2+}/1\text{ cm}^3$; II - 6 mg $Pb^{2+}/1\text{ cm}^3$;
III - 12 mg $Pb^{2+}/1\text{ cm}^3$; IV - 30 mg $Pb^{2+}/1\text{ cm}^3$

wych. Stężenie jonów ołowiu pozostających w roztworze po oddzieleniu makroskładnika w postaci trudnorozpuszczalnego wynosi 2,2 mg Pb^{2+} /1 ml.

5. Wpływ obcych jonów na wynik oznaczania jonów glinowych

Najczęściej spotykanym zanieczyszczeniem w ołowiu wysokiej czystości są: miedź, srebro, żelazo, nikiel, bizmut, chrom, kobalt, wapń, magnez, cynk, tal, mangan. Zawartość wymienionych zanieczyszczeń nie przekracza rzędu zawartości glinu. W celu ustalenia wpływu obcych jonów na wynik oznaczenia glinu wykonano oznaczenia Al^{3+} w obecności 2, 10, 20, 40 μg wymienionych zanieczyszczeń. Osobno badano wpływ chromu. Uzyskane wyniki zebrano w tabelicy 1 i tabelicy 2.

Tabela 1

Wpływ Ag^+ , Bi^{3+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Tl^+ , Zn^{2+} na wynik oznaczenia glinu

Odczynnik	Dodano Al^{3+} μg	Dodano wymienionych jonów po μg	Oznaczano Al^{3+} μg	Błąd	
				μg	%
Chromazurol S	5,0	5,0	5,05	+0,05	+ 1,0
	5,0	10,0	5,00	+0,00	0,0
	5,0	20,0	5,10	+0,10	+ 2,0
	5,0	40,0	5,30	+0,30	+ 6,0
	5,0	60,0	5,25	+0,25	+ 5,0
Eriochromocyjanina R	2,0	2,0	2,10	+0,1	+ 5,0
	2,0	10,0	2,20	+0,2	+10,0
	2,0	20,0	2,30	+0,3	+15,0
	2,0	40,0	2,50	+0,5	+25,0

Tabela 2

Wpływ Cr^{3+} na wynik oznaczenia glinu

Odczynnik	Dodano Al^{3+} μg	Dodano Cr^{3+} μg	Oznaczano Al^{3+} μg	Błąd	
				μg	%
Chromazurol S	5,0	2,0	5,10	+0,10	+2,0
	5,0	10,0	5,15	+0,10	+2,0
	5,0	20,0	5,20	+0,20	+4,0
	5,0	30,0	5,25	+0,25	+5,0
Eriochromocyjanina R	2,0	2,0	1,90	-0,1	- 5,0
	2,0	10,0	1,50	-0,7	-35,0
	2,0	20,0	0,50	-1,5	-75,0
	2,0	30,0	0,0	-2,0	-

Z uzyskanych danych wynika, że wymienione jony nie przeszkadzają oznaczeniu glinu za pomocą chromazurolu S. Przy stosunku glinu do chromu równym 1:10 oznaczenie glinu za pomocą eriochromocyjaniny jest już niemożliwe. Jony Cr^{3+} obniżają wynik oznaczenia glinu. Oprócz wymienionych zanieczyszczeń, zgodnie z danymi literaturowymi (2,3,4) oznaczeniu glinu przeszkadzają również jony takich pierwiastków jak: tor, tytan, molibden, beryl, cyrkon, skand oraz niektóre aniony jak: fluorki, fosforany. Wpływ przeszkadzających jonów można obniżyć dodatkiem różnych substancji buforujących (2). Należy jednak stwierdzić, że obecność tych pierwiastków w ołowiu wysokiej czystości jest mało prawdopodobna. Z powodu większej selektywności chromazurolu w dalszych doświadczeniach stosowano do oznaczenia glinu tylko ten odczynnik.

6. Oznaczenie glinu w roztworze soli ołowiu

W celu ustalenia w jakim stopniu strącanie jonów ołowianych w postaci chlorku ołowianego wpływa na ostateczny wynik analizy wykonano siedem oznaczeń znanych ilości glinu przy pomocy chromazurolu S w roztworze zawierającym 5 g azotanu ołowianego. Uzyskane dane zestawiono w tablicy 3, podając równocześnie wyliczone na podstawie wzorów statystycznych odchylenie standardowe średniego wyniku \bar{S} , błąd względny precyzji V , przedział ufności \bar{u} na poziomie 90% oraz \bar{X} średnia zawartość Al^{3+} .

Tablica 3

Wyniki oznaczeń po dodaniu znanych ilości Al^{3+}
do 5 g odważek azotanu ołowianego,
średnia zawartość glinu w azotanie ołowianym wynosi $2 \cdot 10^{-6}\%$ Al
($0,1 \mu\text{g Al}^{3+}/5 \text{ g próbki}$)

Dodano Al^{3+} μg	Oznaczono Al^{3+} po odjęciu zawartości Al^{3+} w 5 g $\text{PbNO}_3/2$ μg	
2,00	1,98	$X = 1,99$
2,00	2,05	$S = 0,0146$
2,00	1,96	$V = 0,79$
2,00	2,03	$\bar{u} = X \pm t_{90} \cdot X = 1,99 \pm 0,028$
2,00	1,99	
2,00	2,00	
2,00	1,94	

7. Oznaczenie glinu w metalicznym ołowiu wysokiej czystości za pomocą chromazurolu S

5 g odważkę metalicznego ołowiu umieszcza się w przykrytej szkiełkiem zegarkowym zlewce pojemności 50 cm³ i rozтворя na gorąco w 12 cm³ kwasu azotowego sp.cz. o gęstości $d = 1,4 \text{ g/cm}^3$. Po całkowitym rozтворzeniu próbki zawartość zlewki odparowuje się do sucha. Do suchej pozostałości dodaje się 10 cm³ wody i ogrzewa do całkowitego rozpuszczania się azotanu ołowianego. Do gorącego roztworu wlewa się 10 cm³ kwasu solnego sp.cz. o gęstości $d = 1,19 \text{ g/cm}^3$ i ponownie ostrożnie ogrzewa. Po ostudzeniu roztworu do temperatury około 18°C osad PbCl₂ sączy się przez mały sączek o średnicy $\varnothing = 15 \text{ mm}$, wykonany ze spieku szklanego. Osad przemywa się na sączku trzy razy kwasem solnym. Przesącz z dołączonym roztworem z przemycia odparowuje się do sucha. Do suchej pozostałości dodaje się kolejno: 1 cm³ 0,02 N HNO₃, 2 cm³ octanowego roztworu buforowego i 1 cm³ roztworu kwasu askorbinowego. Zawartość zlewki miesza się do całkowitego rozpuszczenia się chlorku ołowianego, a następnie przenosi się do kolbki miarowej pojemności 10 cm³. Zlewkę spłukuje się 4 cm³ wody. Do roztworu w kolbce dodaje się 1 cm³ roztworu chromazurolu S i uzupełnia wodą do kreski.

Po wymieszaniu mierzy się absorpcję światła przy długości fali $\lambda = 567,5 \text{ nm}$, kiuwety o grubości warstwy 1 cm, stosując jako odnośnik roztwór ślepej próby. Zawartość glinu w badanej próbce odczytuje się z krzywej wzorcowej wyznaczonej na podstawie pomiarów absorpcji światła w roztworach o znanym stężeniu kompleksu glinowego z chromazurolu S. Kompleks ten nie jest trwały, ulega powolnemu rozkładowi w miarę upływu czasu. Z tego powodu wszystkie pomiary absorpcji światła należy wykonać w jednakowym czasie licząc od momentu dodania do kolbki roztworu chromazurolu S.

8. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że do oznaczenia glinu w metalicznym ołowiu, który może być zanieczyszczony dodatkowo takimi jonami jak Fe³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Bi³⁺, Ag⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Tl⁺, Zn²⁺ najbardziej jest przydatny chromazurol S. Błąd oznaczenia nie przekracza 10% przy 12-krotnie większym stężeniu wymienionych jonów w stosunku do zawartości glinu w badanej próbce. Chromocyjanina R jest bardziej czułym odczynnikiem niż chromazurol S, ale niemożliwe jest oznaczenie jonów Al³⁺ w obecności jonów Cr³⁺, gdy zawartość jonów Cr³⁺ jest pięciokrotnie wyższa od zawartości jonów Al³⁺.

Zagęszczanie jonów glinowych polegające na strącaniu jonów ołowianych w postaci trudno rozpuszczalnego chlorku ołowianego i oznaczeniu jonów Al³⁺ w żłgu pokrystalicznym nie powoduje błędów oznaczenia i umożliwia oznaczenie w 5-gramowych odważkach zawartości glinu rzędu $2 \cdot 10^{-5}\%$.

LITERATURA

- [1] Sandell E.B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, New York (1959).
- [2] Tichonow W.N.: Analitическая Химия Алюминия Изд. Akad.Nauk SSSR, Moskva (1971).
- [3] Marczenko Z., Kasiura K., Majski M.: Chem. Anal. 16, 203 (1971).
- [4] Pakalns P.: Anal. Chim. Acta 32, 57 (1956).
- [5] Kaankowskaja E.A., Mustafin J.S.: Zav. Lab. 24, 1319 (1958).
- [6] Luke C.L.: Anal. Chem. 24, 1122 (1952).

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСИ АЛЮМИНИЯ
В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ СВИНЦЕ

Резюме

Исследована возможность применения хромазуrola S и эриохромцианина R с целью определения алюминия в металлическом свинце загрязнённым примесями: Ag, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Tl, Zn. Наиболее полезным представляется хромазуrol S. Ошибка определения алюминия в присутствии указанных примесей не превышает 10%. Концентрирование ионов алюминия проведено путём выделения макрокомпонента - свинца в виде $PbCl_2$. Алюминий определяли в сухом остатке после упаривания.

Разработанный метод позволяет определять алюминий с чувствительностью $2 \cdot 10^{-5}\%$ из 5g навески.

COLORIMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF ALUMINIUM IN
METALLIC LEAD

Summary

The possibility of use of chrome azurol S and eriochrome cyanine R for determination of aluminium in metallic lead contaminated by the following elements: Ag, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Tl and Zn has been investigated. Best results were obtained with chrom azurol S. It was found that these elements in quantities smaller than $1 \cdot 10^{-3}\%$ do not interfere. The experimental error of the determination of Al in the presence of mentioned contaminations does not exceed 10%. The concentration of Al is based on the precipitation of lead as $PbCl_2$ and determination of Al in the dry residue obtained after evaporation to dryness of after-crystallization liquor. As little as $2 \cdot 10^{-5}\%$ of aluminium can be determined in 5 g sample weight.