ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1975

Seria: CHEMIA z. 70 Nr kol. 442

Danuta MAZOŃSKA, Teofil KOROLEWICZ,
Tadeusz FUKAS

Instytut Chemii i Technologii
Nieorganicznej

EKSTRAKCYJNO-KOLORYMETRYCZNE OZNACZANIE ŚLADOWYCH ILOŚCI WAPNIA W BROMKU POTASOWYM SP.CZ

Streszczenie. Opracowano ekstrakcyjną metodę wydzielania wapnia z roztworu bromku potasowego przy użyciu azo-azoksy BN rozpuszczonego w fazie organicznej, którą stanowił roztwór fosforanu trój-n-butylowego w czterochlorku węgla. Oznaczanie wapnia przeprowadzono w reekstrakcie kolorymetrycznie z zastosowaniem glioksalo-bis-(2-hydroksyanilu). Przedstawiona metoda pozwala oznaczyć 2 .10^{-5}% wapnia w bromku potasowym sp.cz.

Oznaczanie mikroilości wapnia w obecności soli metali alkalicznych jest sprawą bardzo trudną i kłopotliwą, zwłaszcza w przypadku, gdy te ostatnie występują w makroilości. Przeszkadzający wpływ tych metali można usunąć, albo na drodze wydzielenia makroskładnika lub metodą oddzielenia mikroilości wapnia z roztworu badanego.

W przypadku oznaczania śladowych ilości wapnia w obecności makroilości potasu, wydzielenie tego ostatniego przeprowadzić można za pomocą wytrącenia w postaci trudno rozpuszczalnych związków (nadchloranów, fenyloboranów). Metody te nadają się jednak wyłącznie do oznaczania większych ilości wapnia (rzędu 0,05-0, %). Metody wydzielania wapnia z roztworów badanych pozwalają na oznaczenie wapnia powyżej 0,01%, gdyż czułość ich ograniczona jest iloczynem rozpuszczalności i wpływem stężenia soli makroskładnika na rozpuszczalność tworzących się soli wapnia.

Prócz tego, podczas wydzielania wapnia następuje częściowe współstrącanie składnika podstawowego, co komplikuje metodę i zwiększa błąd oznaczania. Najczęściej stosowanymi metodami oddzielania wapnia są metody wymiany jonowej (adsorpcja na utlenionym węglu) 1 oraz metody ekstrakcyjne. Z metod ekstrakcyjnych na uwagę zasługuje ekstrakcja wapnia rozpuszczalnikami tlenowymi, np. w postaci kompleksu 1-fenylo-3-metylo-4-benzoilopirazolonem-5 2 , ekstrakcja wapnia w postaci chinolinianu w obecności n-butyloaminy 3-6 lub też ekstrakcja z zastosowaniem glioksalo-bis-(2-hydroksyanilu) 7 .

W niniejszej pracy wykorzystano specyficzną metodę zagęszczania wapnia 9,10 przez ekstrakcję mieszaniną czterochlorku węgla z fosforanem trój n-butylowym ze środowiska alkalicznego w postaci kompleksu z azo-azoksy BN w fazie organicznej. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że

całkowita ekstrakcja wapnia zachodzi z roztworu wodnego zawierającego 0,25 M/dm^3 wodorotlenku potasowego. Reekstrakcję wapnia z fazy organicznej przeprowadzono 0,02 M roztworem kwasu solnego, po czym oznaczano kolorymetrycznie z zastosowaniem glioksalo-bis-(2-hydroksynilu).

Opracowana metoda pozwala na oznaczenie zawartości wapnia w bromku potasowym sp.cz. rzędu 2 . 10^{-5}%.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i aparatura:

Roztwór wzorcowy $Ca(NO_3)_2$ o stężeniu 100 μg/cm^3.
Z roztworu podstawowego przez rozcieńczenie wodą sporządzano roztwory o odpowiednim stężeniu.
Bromek potasowy sp.cz.
Azo-azoksy BN o stężeniu 0,01% w mieszaninie 20% TBP w czterochlorku węgla.
Fosforan trój n-butylu (TBP).
TBP oczyszczono przez dwukrotną ekstrakcję 5% roztworem wodorotlenku sodowego i przemywano wodą destylowaną do odczynu obojętnego,następnie suszono nad bezwodnym siarczanem sodowym, po czym destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (14-16 mm Hg), odbierając frakcję wrzącą w granicach 162-166°C.
Czterochlorek węgla cz.d.a. dwukrotnie destylowany.
0,05% roztwór glioksalo-bis-(2-hydroksyanilu) w metanolu.
Metanol cz.d.a. dwukrotnie destylowany.
5 M roztwór wodorotlenku potasowego w wodzie oczyszczony drogą trzykrotnej ekstrakcji 0,01% roztworem azo-azoksy BN w mieszaninie 20% TBP w czterochlorku węgla.
Do sporządzania roztworów stosowano wodę redestylowaną z aparatury kwarcowej.
Spektrofotometr VSU-1 firmy Zeiss.

1. Metoda analityczna

Do oznaczania wapnia wykorzystano metodę kolorymetryczną z zastosowaniem glioksalo-bis-(2-hydroksyanilu) 8 . Odczynnik ten tworzy z wapniem w środowisku alkalicznym czerwono-fioletowy związek kompleksowy, rozpuszczalny w 50% roztworze wodno-metanolowym.

Optymalne zabarwienie kompleksu otrzymuje się dodając do badanego roztworu taką ilość ługu potasowego, aby końcowe jego stężenie w roztworze wynosiło 0,04 M.

Pomiar absorpcji prowadzono po 3 minutach od chwili wywołania zabarwienia, przy długości fali 516 nm.

2. Sposób oznaczenia

Do rozdzielacza o pojemności 200 cm^3 wprowadzano roztwór zawierający 20 g bromku potasowego sp.cz. w 90 cm^3 wody, 5 cm^3 5M roztworu wodorotlenku potasowego i uzupełniano do objętości 100 cm^3. Następnie dodawano 20 cm^3 0,01% roztworu azo-azoksy BN i ekstrahowano w ciągu 2 minut. Po rozdzieleniu faz i odrzuceniu warstwy wodnej, fazę organiczną przenoszono do rozdzielacza pojemności 50 cm^3 i reekstrahowano wapń 10 cm^3 0,02 M kwasu solnego w ciągu 2 minut (roztwór azo-azoksy BN nadaje się do ponownego użycia). Badany roztwór przenoszono do kolbki miarowej pojemności 25 cm^3, dodawano 12,5 cm^3 glioksalo-bis-(2-hydroksyanilu), 1,2 cm^3 1 M roztworu wodorotlenku potasowego i uzupełniano wodą.

Po upływie 3 minut mierzono absorpcję barwnego roztworu przy długości fali 516 nm. Jako odnośnik stosowano roztwór ślepej próby.

W tablicy 1 przedstawiono wyniki oznaczania wapnia w KBr sp.cz.

Tablica 1

Zestawienie wyników oznaczenia wapnia w bromku potasowym sp.cz.

Nr prób	Nr oznaczenia	Zawartość Ca %	Nr prób	Nr oznaczenia	Zawartość Ca %
1	1	$3,5 \cdot 10^{-5}$	2	4	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	2	$3,0 \cdot 10^{-5}$		5	$3,9 \cdot 10^{-5}$
	3	$3,2 \cdot 10^{-5}$		6	$4,1 \cdot 10^{-5}$

3. Sprawdzenie oznaczenia wapnia w bromku potasowym sp.cz. metodą dodatków

W celu sprawdzenia metody wykonano serię oznaczeń wapnia posługując się roztworami wzorcowymi Ca oraz bromkiem potasowym sp.cz.

Znane ilości wapnia wprowadzano do 20 gramowych odważek bromku potasowego sp.cz., rozpuszczonych w 90 cm^3 wody. Równolegle przygotowywano roztwór ślepej próby, zawierający 20 g bromku potasowego sp.cz. w 90 cm^3 wody. Po dodaniu do roztworów po 5 cm^3 5 M wodorotlenku potasowego, uzupełnieniu wodą do objętości 100 cm^3, przeprowadzano ekstrakcję i oznaczanie Ca analogicznie jak w punkcie poprzednim. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 2.

Przeprowadzono statystyczną ocenę wyników oznaczania wapnia w bromku potasowym o zawartości $3 \cdot 10^{-5}$% Ca, do którego dodawano znaną ilość wapnia. Wyniki przedstawia tablica 3.

Tablica 2

Wyniki oznaczeń po dodaniu znanych ilości Ca do próbek bromku potasowego

Próbka	Dodano μg Ca	Oznaczono μg Ca	Błąd	
			μg	%
20 g	3,0	3,1	+0,1	+3,3
	3,0	3,3	+0,3	+10,0
	3,0	3,0	0	0
20 g	10,0	9,8	-0,2	-2,0
		9,9	-0,1	-1,0
	10,0	10,1	+0,1	+1,0

Tablica 3

Statystyczna ocena precyzji metody oznaczania wapnia w bromku potasowym

Próbka	Dodano Ca μg	Oznaczono Ca μg	Błąd	
			μg	%
20 g KBr	3,0	2,9	-0,1	- 3,3
"	3,0	2,8	-0,2	- 6,6
"	3,0	3,1	+0,1	+ 3,3
"	3,0	3,3	+0,3	+10,0
"	3,0	2,7	-0,3	-10,0
"	3,0	3,0	0	0
"	3,0	3,2	+0,2	+ 6,6
"	3,0	3,2	+0,2	+ 6,6
"	3,0	3,1	+0,1	+ 3,3

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} = 3{,}03 \qquad V = \frac{\bar{s}}{\bar{x}} \cdot 100 = 6{,}6\%$$

$$\bar{s} = \pm\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \pm 0{,}2 \qquad \bar{u} = \bar{x} \pm t_{95;8} \cdot \bar{s} = 3{,}03 \pm 0{,}46$$

Zastosowanie azo-azoksy BN do ekstrakcji mikroilości wapnia z roztworu bromku potasowego sp.cz. pozwala na jego 100% oddzielenie od makroodczynnika. Opracowaną metodą można oznaczyć wapń rzędu $2 \cdot 10^{-5}$%.

LITERATURA

[1] Тарковская И.А.: Укр. Хим. Ж. 29, 491 (1963).
[2] Золотов Ю.А., Ламбрев В.Г.: ЖАХ, 20, 659 (1965).
[3] Umland F., Meckenstock K.-U.: Z. anal. Chem. 165, 161 (1959).
[4] Umland F., Hoffman W., Meckenstock K.-U.: Z. anal. Chem. 173, 211 (1960)
[5] Umland F., Hoffman W.: Angew. Chem. 68, 704 (1956).
[6] Umland F., Hoffman W.: Anal. Chim. Acta 17, 234 (1957).
[7] Umland F., Meckenstock K.-U.: Z. anal. Chem. 176, 96 (1960).
[8] Marczenko Z.: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków, WNT - Warszawa (1968).
[9] Горбенко Ф.В., Шевчук И.А., Целинский Ю.К., Сачко В.В.: ЖАХ, 18, (1397) (1963).
[10] Горбенко Ф.П., Сачко В.В.: Укр. Хим. Ж., 30, 402 (1964).

ЭКСТРАКЦИОННО-КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ КАЛЬЦИЯ В БРОМИДЕ КАЛИЯ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

Р е з ю м е

Разработан экстракционный метод выделения кальция из раствора бромида калия с использованием азо - азокси БН в присутствии трибутилфосфата в четыреххлористом углероде. Кальций в реэкстракте определяли колориметрически с использованием глиоксаль - бис-(2-оксиаллила).

Предложенный метод позволяет определять 10^{-5}% калция в бромиде калия особой чистоты.

THE EXTRACTION-COLORIMETRIC DETERMINATION OF MICROIMPURITIES OF CALCIUM IN HIGH-PURITY POTASSIUM BROMIDE

S u m m a r y

Method of extractive separation of calcium by means of azo-azohydroxy BN in the presence of tributylphosphate in carbon tetrachloride solution has been worked out. Calcium is determined colorimetrically in the reextract by means of glyoxal-bis-(2-hydroxyanil). The method described allows the determination of 10^{-5}% calcium in high-purity potassium bromide.