

STUDIE PODMÍNEK K STANOVENÍ DRASLÍKU A SODÍKU V SILIKÁTECH PLAMENNÝM FOTOMETREM

ZDENĚK ŠAUMAŇ

Výzkumný ústav stavebních hmot v Brně

Úvod

V našich moderních průmyslových laboratořích používá se stále ve větší míře nových analytických metod, kterými můžeme stanovit příslušnou složku za poměrně krátkou dobu.

Jedním z takových způsobů určení je plamenná fotometrie, která při rozboru křemičitanů nahrazuje zdlouhavou a velmi obtížnou metodu Lawrence — Smithovu.

Použití plamenného fotometru k určení alkalických kovů v silikátových hmotách popsali Diamond a Bean [1], Knight, Mathis a Graham [2], Broderick a Zack [3], Ford [4], Roynette a Baron [5]. Schinkmann [6] použil t. zv. rámcových roztoků k zvýšení přesnosti výsledků. Becker [7], Euback a Bogue [8], Pawlowska a Zlotowska [9], Gille [10] zjišťovali plamenným fotometrem obsah alkálií v cementech a cementářských surovinách. Lehmann a Pralow [11] studovali vzájemné ovlivňování sodíku a draslíku. Lange [12] použil s úspěchem k určení alkálií místo acetylenu svítivplynu. Hegemann a Pfab [13] vypracovali korekční metodu při vyšším obsahu vápníku.

Experimentální část

K vlastním pokusům použili jsme Zeissova plamenného fotometru, model III [14]. Ustálení fotocely bylo provedeno použitím roztoku NaCl (0,5 mg Na_2O v 1 ml) při plně otevřené cloně po dobu 25 minut. Během vlastní práce je nutno udržovat tlak acetylenu a vzduchu na konstatní výši, neboť nejsou-li hodnoty tlaků během práce konstantní, výsledky značně kolísají. Tlak vzduchu je nejlépe udržovat na 0,4 atm, tlak acetylenu na 40 mm vodního sloupce.

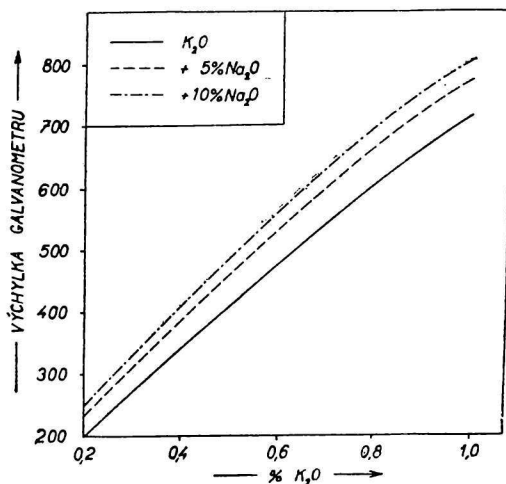
Vzorky silikátů obsahují zpravidla rozdílné množství alkálií. Bylo proto nezbytné stanovit jejich vzájemný vliv.

Použili jsme roztoky s odstupňovaným množstvím K_2O a Na_2O v prostředí 5 a 10 % K_2O nebo Na_2O . Obsah alkálií je přepočten na 0,5 g vzorku po převedení do 250 ml roztoku (graf 1, 2). Z grafů je zřejmo, že rušivěji působí přebytek Na_2O při stanovení K_2O než v případě opačném.

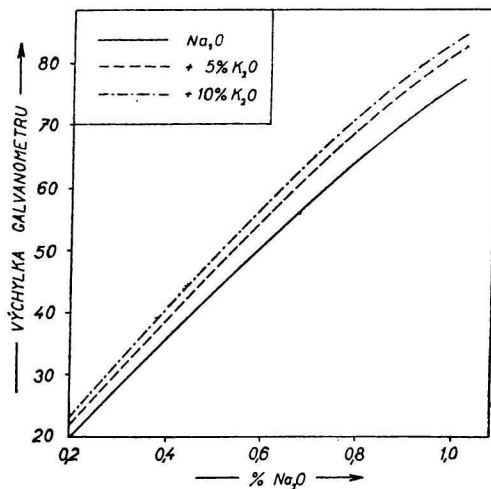
Při určení alkalických kovů působí značně rušivě vápník. Tato okolnost je velmi důležitá pro stanovení alkalických kovů v silikátech, které obsahují větší množství vápníku jako různé slíny, strusky, cementy a pod.

Intensita dvojice spektrálních linií sodíku 5889,95 Å a 5895,92 Å, která prochází Na-filtrem a je proměřována, zesiluje se spektrální linií vápníkovou 5857,46 Å. V případě měřitelného dubletu draslíku 7698,98 Å a 7664,91 Å nelze již předpokládat patrnější

rušivý účinek vyššího obsahu vápníku, neboť spektrální linie Ca 7721,0 Å a 7715,6 Å vykazují velmi nízkou intenzitu.



Obr. 1. Vliv sodíku na určení draslíku.

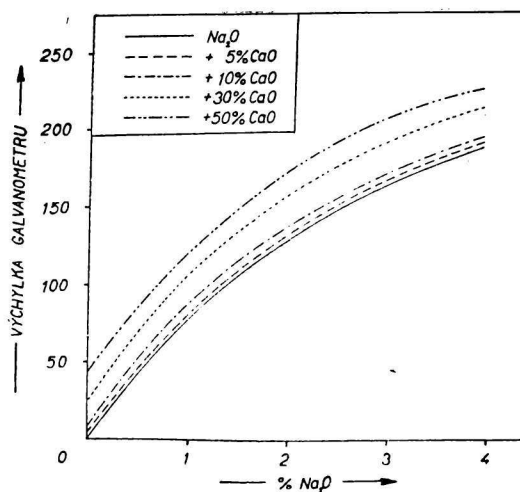


Obr. 2. Vliv draslíku na určení sodíku.

K vymezení vlivu vápníku použili jsme roztoku alkálií v koncentračním rozmezí 0—4 % Na_2O a K_2O s odstupňovaným obsahem vápníku. Obsah alkálií a CaO byl přepočten na 0,5 g vzorku po převedení do 250 ml roztoku.

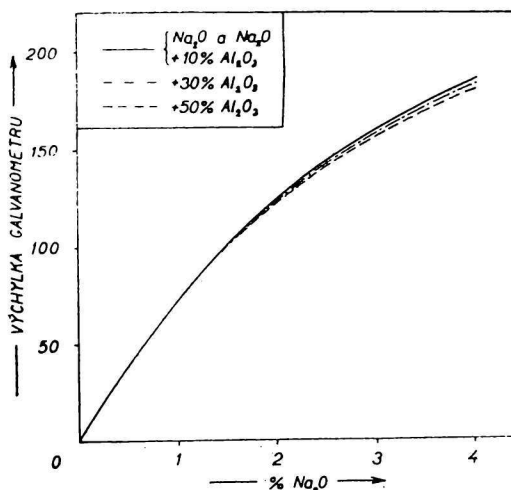
Rušivý vliv 5, 10, 30 a 50 % CaO na určení Na_2O je zřejmý z grafu 3. Vliv vápníku na stanovení draslíku je i při vyšších koncentracích CaO téměř zanedbatelný.

Některé druhy silikátů obsahují určité množství železa. Provedli jsme proto pokusy s 5 a 10 % Fe_2O_3 , který do obsahu 10 % nepůsobí na vlastní určení draslíku nebo sodíku rušivě.



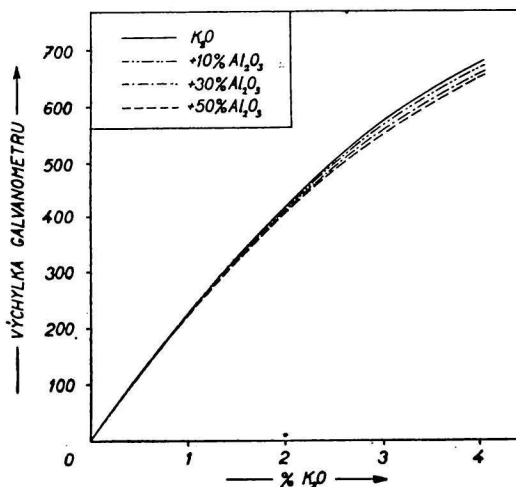
Obr. 3. Vliv vápníku na určení sodíku.

Hliník tvoří po křemíku jednu z nejdůležitějších složek ve strukturální výstavbě mnoha silikátů. Bylo proto nezbytné vymezit jeho vliv na vlastní stanovení Na a K. Rušivý účinek 10, 30 a 50 % Al_2O_3 na určení Na_2O a K_2O je zřejmý z grafu 4 a 5.



Obr. 4. Vliv hliníku na stanovení sodíku.

Při zjišťování vlivu hořčíku provedli jsme pokusy s 5, 10 a 15 % MgO. Kysličník hořečnatý nepůsobí rušivě do obsahu 15 %. Z provedených pokusů vyplývá, že stanovení sodíku nejvíce ovlivňuje vápník. Na hliník je nutno brát korekci teprve při vyšším obsahu Al_2O_3 .



Obr. 5. Vliv hliníku na stanovení draslíku.

Obsahuje-li analysovaný vzorek více než 4 % CaO, provádíme korekci pomocí sodíkové korekční křivky, nebo pracujeme s kalibračními roztoky, obsahujícími vedle odstupňovaných koncentrací Na_2O a K_2O stejný obsah vápníku jako analysovaný roztok silikátu.

Korekční křivka k stanovení správného obsahu Na_2O při vyšší koncentraci CaO

Řadu roztoků s odstupňovaným obsahem CaO fotometrujeme při vřazeném Na-filtru. Získané hodnoty vyneseme do grafu, který použijeme ke korekci hodnot Na : O. Podle přibližné koncentrace vápníku v analysovaném roztoku určíme z korekční křivky hodnotu výchylky galvanometru, kterou odečteme od původně zjištěného údaje.

V případě rozboru vzorků s vysokým obsahem CaO, jako cementů, strusek, vápenců a podobně, pracujeme s kalibračními roztoky se stejným obsahem CaO, jaký je u zkoumaných roztoků.

K odstranění odchylek při stanovení alkálií následkem jejich vzájemného ovlivňování je nutno použít kalibrační křivky přibližně stejného poměru $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$, jako je to v analysovaném roztoku. Fotometrujeme řadu roztoků, na př. s poměry alkálií 1 $\text{K}_2\text{O} : 1 \text{Na}_2\text{O}$, 3 $\text{K}_2\text{O} : 1 \text{Na}_2\text{O}$, 5 $\text{K}_2\text{O} : 1 \text{Na}_2\text{O}$ a naopak. Po předběžném určení poměru alkálií v analysovaném vzorku použijeme k vlastnímu stanovení sodíku nebo draslíku kalibrační křivky příslušného poměru.

Pro přesné nastavení galvanometrických výchylek, odpovídající hodnotám kalibrační křivky určitého poměru, stačí nadále používat roztoků dvou příslušných koncentrací. Případné odchylky upravíme pomocí clny přístroje.

Pracovní postup k určení sodíku a draslíku v silikátech

Do platinové misky odvážíme na analytických vahách 0,5 g vzorku, vysušeného při 110 °C. Přidáme dostatečné množství kyseliny fluorovodíkové a platinovým drátkem

obsah misky důkladně promícháme. Po přidání 1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové necháme misku v klidu 1—2 hod., potom zvolna odkuřujeme na písčité lázni. K odparku přidáme stejná množství kyseliny fluorovodíkové a chlorovodíkové, odkuřujeme znovu, odparek vyžiháme 15 minut v elektrické pídce při teplotě 550 °C. Po ochlazení přidáme 5 ml konc. HCl a po přidání horké vody a po promíchání necháme misku stát asi 1/2 hodiny na vroucí vodní lázni. Filtrujeme do odměrné baňky o obsahu 250 ml, zbytek na filtru několikrát promyjeme horkou vodou a doplníme po značku.

Jako příklad uvádíme stanovení alkálií ve vzorcích živce z lokality Dolní Bory. Poměr alkálií se u většiny vzorků pohyboval 3 K₂O : 1 Na₂O až 4 K₂O : 1 Na₂O. Základní roztok byl připraven v poměru 4 K₂O : 1 Na₂O.

Příprava základního roztoku

Rozpustíme 3,1660 g KCl (odpovídá 2,00 g K₂O) a 0,9429 g NaCl (odpovídá 0,50 g Na₂O) v odměrné baňce o obsahu 500 ml.

Příprava kalibračních roztoků

Do odměrných baněk obsahu 100 ml odměří se ke stanovení K₂O 4,8 ml, 5,0 ml, 5,2 ml, 5,4 ml, 5,6 ml, 5,8 ml a 6,0 ml základního roztoku. K určení Na₂O se odměří 6,4 ml, 6,8 ml, 7,2 ml, 7,6 ml, 8,0 ml základního roztoku. Do každého roztoku přidáme po 2 ml HCl; po vytemperování a doplnění odměrných baněk získá se tak koncentrační rozsah pro K₂O od 9,6—12 %, pro Na₂O od 2,8—4,0 %.

Na matnici případným posunutím hořáku upravíme správnou polohu plamene, do Petriho misky přidáme roztok NaCl (0,94 g NaCl v 1 l) a při úplně otevřené cloně a vřazeném Na-filtru necháme ustálit fotocelu po dobu 25 minut. Hodnotu slepé zkoušky odečteme od jednotlivých galvanometrických údajů kalibračních roztoků.

Tabulka 1

Označení vzorku	K ₂ O (%)		Chyba (%)	Na ₂ O (%)		Chyba (%)
	klasická metoda	plamen. fotometr.		klasická metoda	plamen. fotometr.	
živec DB I	10,75	10,98	+2,14	3,44	3,30	—4,06
živec DB II	11,55	11,70	+1,29	3,12	3,22	+3,20
živec DB III	9,88	9,99	+1,11	3,81	3,89	+2,09
živec DB IV	11,05	11,18	+1,17	3,01	3,11	+3,23
pegmatit M I	1,64	1,73	+5,48	2,76	2,88	+4,35
keramický jíl I	1,50	1,45	—3,33	0,75	0,68	—9,33

V tab. 1 jsou srovnány výsledky plamenné fotometrie s hodnotami získanými klasickou metodou Lawrence—Smithovou. Zpřehledu výsledků je patrné, že chyba ve stanovení kolísá od 1,11 do 9,33 %.

Je nutno si však uvědomit, že výsledky Lawrence—Smithovy metody samy o sobě nejsou úplně přesné, neboť klasická metoda je jednak velmi pracná, jednak vyžaduje značných zkušeností analytika.

Souhrn

Byla provedena aplikace plamenné fotometrie na určení sodíku a draslíku v silikátech. Bylo zjištěno vzájemné ovlivňování sodíku a draslíku, značný rušivý vliv vápníku a velmi malý rušivý účinek hliníku při vyšších koncentracích Al_2O_3 . Obsah Fe_2O_3 a MgO do 10–15 % nepůsobí rušivě na stanovení. Byl vypracován návod k určování Na_2O a K_2O v křemičitanech.

Přesnost výsledků plamenné fotometrie je nižší než u klasické metody: Tato její částečná nevýhoda je značně vyvážena skutečností, že ke stanovení draslíku a sodíku ve 2–3 vzorcích silikátů je zapotřebí 5–6 dnů, zatím co za tutéž dobu je možno stanovit alkálie plamenným fotometrem v několika desítkách vzorků, při čemž asi 80 % času potřebného k určení plamennou fotometrií připadá na převádění vzorků do roztoku.

Další výhodou této metody je možnost zapracování méně kvalifikovaných pracovníků, kteří po krátké době mohou tuto práci provádět.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛИЯ И НАТРИЯ В СИЛИКАТАХ ПРИ ПОМОЩИ ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА

ЗДЕНЕК ШАУМАН

Исследовательский институт строительных материалов в Брно

Выводы

Было проведено применение пламенной фотометрии для определения натрия и калия в силикатах. Выяснено взаимное влияние натрия и калия, значительно нарушающее влияние кальция и очень малое нарушающее влияние алюминия при высших концентрациях Al_2O_3 . Содержание Fe_2O_3 и MgO до 10–15 % не действует нарушающим способом при определении. Выработано руководство для определения Na_2O и K_2O в силикатах.

Точность измерений пламенным фотометром является меньшей, чем у классического метода. Эта частичная невыгода метода значительно уравнивается тем, что для определения калия и натрия в 2–3 пробах силикатов требуется 5–6 дней, тогда как при помощи пламенного фотометра за это же время можно определить щелочные металлы в нескольких десятках проб, при чем приблизительно 80 % времени, необходимого для определения пламенным фотометром, připадает на перевод пробы в раствор.

Дальшей выгодой этого метода является возможность обучения менее квалифицированных работников, которые после короткого времени могут проводить эту работу.

Поступило в редакцию 29. 12. 1955 г.

STUDIUM DER BEDINGUNGEN FÜR DIE KALIUM- UND NATRIUM- BESTIMMUNG IN SILIKATEN MITTELS DES FLAMMENPHOTO- METERS

ZDENĚK ŠAUMAN

Forschungsinstitut für Baustoffe in Brno

Zusammenfassung

Zur Bestimmung von Natrium und Kalium in Silikaten wurde die Flammenphotometrie angewendet. Dabei wurde die gegenseitige Beeinflussung des Natriums und Ka-

liums festgestellt, weiter der bedeutende störende Einfluss des Kalziums, und die sehr geringe störende Wirkung von Aluminium bei höheren Al_2O_3 -Konzentrationen. Ein Gehalt von Fe_2O_3 und MgO bis zu 10—15 % wirkt nicht störend auf die Bestimmung. Es wurde eine Anleitung zur Bestimmung von Na_2O und K_2O in Silikaten ausgearbeitet.

Die Genauigkeit der Ergebnisse der Flammenphotometrie ist allerdings geringer als jene der klassischen Methode. Dieser teilweise Nachteil wird bedeutend durch die Tatsache ausgeglichen, dass zur Bestimmung des Kaliums und Natriums in 2—3 Silikatmustern nach der früheren Methode 5—6 Tage erforderlich sind, während in der gleichen Zeit die Bestimmung der Alkalien mittels des Flammenphotometers in einigen Zehner Mustern möglich ist, wobei etwa 80 % der Zeit für die Durchführung der flammenphotometrischen Bestimmung auf die Überführung der Muster in Lösung entfällt.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit der raschen Einarbeitung weniger qualifizierter Mitarbeiter, welche nach kurzer Zeit diese Arbeit durchzuführen vermögen.

In die Redaktion eingelangt den 29. 12. 1955

LITERATURA

1. Diamond J. J., Bean L., Anal. Chem. 25, 1825 (1943).
2. Knight S. B., Mathis W. C., Graham J. R., Anal. Chem. 23, 1704 (1951).
3. Broderick J., Zack P. G., Anal. Chem. 23, 1455 (1951).
4. Ford C. L., Anal. Chem. 26, 1578 (1954).
5. Roynette A., Baron J., Bull. Soc. franc. Ceram. 5—16 (1954).
6. Schinkmann A., Silikattechnik 2, 163 (1951).
7. Becker F., Zement-Kalk-Gips 4, 93 (1951).
8. Euback R. W., Bogue H. R., J. Res. Nat. Bur. Stand. 43, 173 (1949).
9. Pawlowska H., Zlotowska Z., Mater. budowl. 9, 196 (1954).
10. Gille F., Zement-Kalk-Gips 5, 208 (1952).
11. Lehmann H., Pralow W., Tonind. Ztg. Keram. Rundsch. 76, 33 (1952).
12. Lange J., Silikattechnik 7, 54 (1956).
13. Hegemann F., Pfab B., Glasstech. Ber. 27, 189 (1954).
14. Löwe F., *Optische Messungen*, Dresden-Leipzig 1954, 185.

Došlo do redakcie 29. 12. 1955