

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum  
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

---

Václav Stučka

Stanovení lithia, sodíku, draslíku a vápníku plamenovou fotometrií

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
3 (1962), No. 1, 223--230

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119794>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1962

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty*

*Vedoucí: doc. RNDr. E. Ružička*

## STANOVENÍ LITHIA, SODÍKU, DRASLÍKU A VÁPŇÍKU PLAMENOVOU FOTOMETRIÍ

V. STUŽKA

*(Došlo dne 15. října 1961)*

Plamenová fotometrie nachází v poslední době velmi široké uplatnění pro svou velkou jednoduchost při stanovení alkalických kovů a alkalických zemin. Na druhé straně je plamenová fotometrie vystavena různým zdrojům chyb a přesná analýza je možná jen při znalosti všech příčin vlivů a při znalosti mechanismu dějů v plameni. Za nejdůležitější faktor je nutno považovat vzájemné ovlivňování alkalických kovů, poněvadž se prakticky nikdy nestává, že by jeden alkalický kov nebyl doprovázen jiným. Ostatní kovy lze lehce odstranit chemickou cestou, zejména vysrážením hydroxydem amonným a sírníkem amonným.

### *Experimentální část a výsledky*

#### Aparatura a použité chemikálie

Veškerá měření byla prováděna na plamenovém fotometru Zeiss — model III s interferenčními filtry, s acetyleno-vzduchovým plamenem ve spojení se stupnicovým galvanometrem. Označení jednotlivých použitých interferenčních filtrů a vlnové délky jejich propustnosti udává tabulka I. Všechny použité chemikálie byly čistoty p. a. a byly použity jen chloridy kovů, které byly před přípravou základního roztoku sušeny při teplotě 230 °C. Základní roztoky obsahovaly 1 mg Me/ml a všechny ostatní roztoky byly připraveny ředěním základního roztoku. Odměrný roztok chloridu vápenatého byl faktorisován gravimetricky srážením kyselinou šťavelovou a převedením na síran vápenatý, který byl vážen.

#### Čištění nosného a hořlavého plynu

Čistotě nosného i hořlavého plynu byla věnována značná pozornost. Stlačený vzduch v ocelových lahvích je dostatečně čistý a čistit se zvlášť nemusí. Prachové

Tabulka I  
 Označení použitých interferenčních filtrů  
 a vlnové délky jejich propustnosti

Prvek	Označení filtru	Vlnová délka v $m\mu$
Lithium	Li 67 J	670
Sodík	Na 59	589
Draslík	K 77 J	768
Vápník	Ca 63 J	621

Částice se zachytí na prašném filtru, vloženém do přístroje. Acetylen přicházející v ocelových lahvích jako t. zv. dissousplyn nemá potřebnou čistotu pro plamenovou fotometrii. Je doporučován<sup>1)</sup> jej čistit vedením trubcí se zrněným aktivním uhlím, promývačkami s kyselým roztokem síranu měďnatého, kyselinou chromsírovou, 50 % roztokem hydroxydu draselného, kyselým roztokem chloridu rtuťnatého a sušící věží s obvazovou vatou. Byla zkoušena vhodná a dostatečná metoda na čištění acetyleny a bylo nalezeno, že technický acetylen lze získat dostatečně čistý, prochází-li 100 cm dlouhou a 4 cm širokou trubcí naplněnou zrněným aktivním uhlím, promývačkami s kyselinou chromsírovou, 50 % roztokem hydroxydu draselného a sušící věží s obvazovou vatou. Takto vyčištěný acetylen je dostatečně čistý pro plamenovou fotometrii, jak ukazuje tabulka II.

Tabulka II

Vodní hodnoty pro sodík, draslík a vápník při postupně zařazovaných čistících zařízeních.  
 Tlak vzduchu 0,4 kp/cm<sup>2</sup>, vodní sloupec (VS) 25 mm, clona 25

Prvek	Acetylen		
	nečištěný	čišt. aktiv. uhlím a obvaz. vatou	čišt. akt. uhlím, obvaz. vatou a syst. promývaček
Sodík	1,4—7,6	0,9	0,9
Draslík	12,0—17,8	12,1	12,0
Vápník	2,1—12,8	5,3	5,3

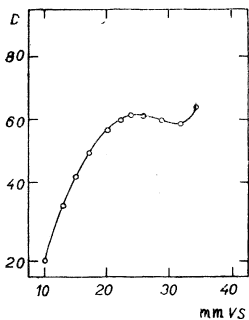
Zjištění nejlepšího poměru tlaku vzduchu a acetyleny

Správný poměr tlaku vzduchu a acetyleny byl zjištěn z křivky závislosti plynule se měnícího tlaku acetyleny na výchylce galvanometru za konstantního tlaku vzduchu. Z plochého maxima na grafu (obr. 1) se odečte tlak acetyleny, příslušející zvolenému

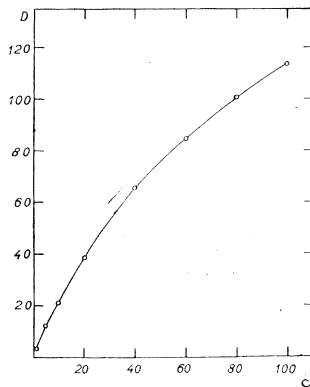
tlaku vzduchu. Tyto hodnoty jsou konstantami přístroje a musí být zhotoveny zvlášť pro každý rozprašovač.

#### Citlivost stanovení a nejlepší oblast koncentrací pro stanovení

Byla zjišťována citlivost přístroje a nejlepší oblast koncentrací pro stanovení. Bylo nalezeno, že lithium, sodík, draslík i vápník lze dobře dokázat při koncentraci 1–10  $\mu\text{g Me/ml}$  nejlepší koncentrační oblast pro stanovení všech uvedených prvků je v rozmezí 10–100  $\mu\text{g Me/ml}$ , kdy buď křivky jsou jen mírně prohnuty, či mají lineární nebo mírně esovitý charakter (obr. 2, 3, 4, 5).



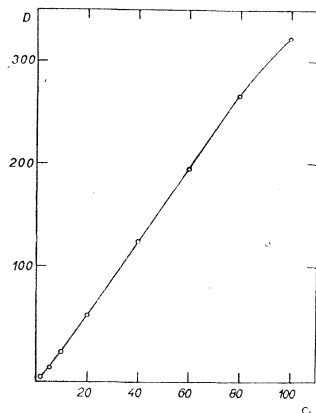
Obr. 1. Zjištění nejlepšího složení tlaku vzduchu a acetylenu  
D — výchylka galvanometru, mm  
VS — hodnota vodního sloupce v milimetrech, rozprašováno 60  $\mu\text{g Na/ml}$ , tlak vzduchu 0,4  $\text{kp/cm}^2$ .



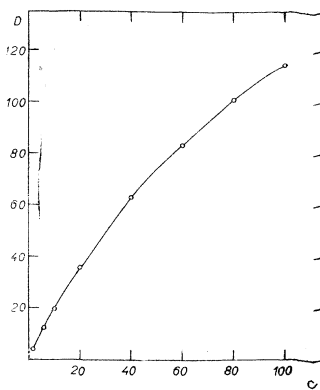
Obr. 2. Kalibrační křivka lithia  
D — výchylka galvanometru, c — koncentrace lithia v  $\mu\text{g Li/ml}$ , tlak vzduchu 0,4  $\text{kp/cm}^2$ , tlak acetylenu 25 mm VS, clona 25, citlivost galvanometru „1“.

#### Vzájemný vliv alkalických kovů, vápníku a amonia při stanovení

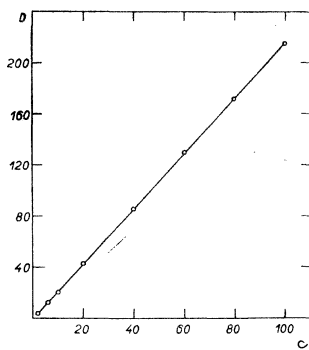
Provedení: Do odměrných nádob byl připraven roztok střední koncentrace (40–60  $\mu\text{g Me/ml}$ ) s různým množstvím ovlivňujícího alkalického kovu, vápníku či amonia a byla sledována výchylka galvanometru. Rozdíl výchylky galvanometru při stanovení mezi čistým roztokem a ovlivňovaným prvkem byl propočten v procentech. Vzájemné ovlivňování alkalických kovů, vápníku a vliv amonných iontů při stanovení udává tabulka III.



Obr. 3. Kalibrační křivka sodíku  
D — výchylka galvanometru, c — koncentrace sodíku v  $\mu\text{g Na/ml}$ , tlak vzduchu  $0,5 \text{ kp/cm}^2$ , tlak acetylenu  $30 \text{ mm VS}$ , clona 25, citlivost galvanometru „1“.



Obr. 4. Kalibrační křivka draslíku  
D — výchylka galvanometru, c — koncentrace draslíku v  $\mu\text{g K/ml}$ , tlak vzduchu  $0,4 \text{ kp/cm}^2$ , tlak acetylenu  $25 \text{ mm VS}$ , clona 35, citlivost galvanometru „10“.



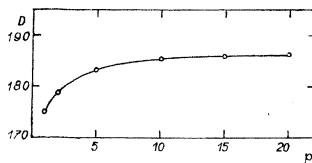
Obr. 5. Kalibrační křivka vápníku  
D — výchylka galvanometru, c — koncentrace vápníku v  $\mu\text{g Ca/ml}$ , tlak vzduchu  $0,4 \text{ kp/cm}^2$ , tlak acetylenu  $25 \text{ mm VS}$ , clona 35, citlivost galvanometru „10“.

Tabulka III  
Vzájemné ovlivňování alkalických kovů a vápníku při stanovení a vliv amonia na stanovení těchto kovů

Stano- vo- vaný prvek	Rozdil výchylky galvanometru mezi čistým roztokem a ovlivňovaným prvkem v %																			
	přebytek lithia				přebytek sodíku				přebytek draslíku				přebytek vápníku				přebytek amonia			
	2	5	10	20	2	5	10	20	2	5	10	20	2	5	10	20	2	5	10	20
Lithium					— — -4,5				— — — — —				— — — — —				— — — -0,5 -3,0			
Sodík	—	1,9	2,5	11,2					2,3	4,9	6,0	7,1	0,5	9,1	16,9	30,2	— -2,5 -5,6 -8,0			
Draslík	0,8	4,0	9,0	22,0	6,2	18,8	28,7	38,1					— — — — —				— — — — —			
Vápník	4,8	8,0	11,0	17,0	2,5	4,0	5,0	5,5	-1,5	-4,0	-5,0	-5,5					-0,5	-2,5	-5,0	-7,5

Na stanovení lithia má vliv přítomnost sodíku. Malý přebytek, až pětinašobný stanovení neovlivňuje, ale desetinašobný přebytek způsobuje zmenšení výchylky galvanometru o -4,5%. Stanovení lithia neovlivňuje ani dvacetinašobný přebytek draslíku nebo vápníku.

Stanovení sodíku je značně ovlivňováno všemi sledovanými prvky. Dvojnásobný přebytek lithia nemá na stanovení vliv, pětinašobný přebytek lithia zvyšuje výchylku galvanometru o 1,9%, desetinašobný přebytek o 2,5%, dvacetinašobný přebytek už o 11,2%. Přítomnost draslíku ovlivňuje stanovení sodíku, avšak ovlivňování nemá lineární průběh (tab. III, obr. 6). Dvojnásobný přebytek draslíku způsobuje zvětšení výchylky galvanometru o 2,3%, pětinašobný přebytek o 4,9%, desetinašobný přebytek o 6,0%, dvacetinašobný přebytek o 7,1%. Zjevu lze využít při stanovení sodíku,<sup>2</sup> když neznáme množství rušícího draslíku tak, že velký stejný nadbytek draslíku se přidá do kalibra-



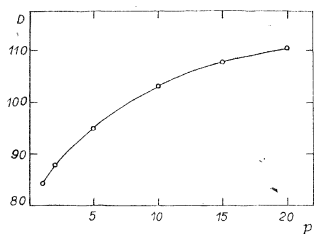
Obr. 6. Vliv draslíku, na intenzitu emise sodíku

D — výchylka galvanometru, c — přebytek draslíku, obsahujícího 60  $\mu\text{g}$  Na/ml, tlak vzduchu 0,4 kp/cm<sup>2</sup> tlak acetyleny 25 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „1 $\times$ “.

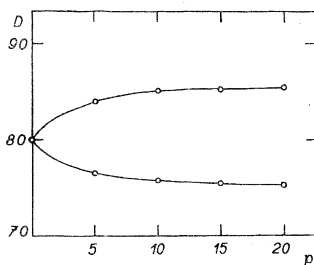
ních roztoků i do roztoku s neznámým množstvím sodíku. „Ustojná akce“ dává dobré výsledky. Stanovení sodíku je značně ovlivňováno přítomností vápníku. Se v zrůstajícím nadbytkem vápníku se zvyšuje výchylka galvanometru a dvacetinašobný přebytek zvyšuje výchylku galvanometru o 30,2%. Je doporučováno<sup>3)</sup> vápník gravimetricky z roztoku odstranit a ve filtrátu po odstranění vápníku dokazovat sodík. Značné ovlivňování stanovení sodíku vápníkem způsobují pravděpodobně velmi blízké propustnosti interferenčních filtrů.

Stanovení draslíku je ovlivňováno přebytkem lithia a sodíku, avšak ani dvacetinašobný přebytek vápníku nemá na stanovení vliv. Dvojnásobný přebytek lithia

způsobuje zvětšení výchylky galvanometru o 0,8 %, pětinasobný přebytek o 4,0 %, desetinasobný přebytek o 9,0 % dvacetinasobný přebytek o 22,0 %. Stanovení draslíku



Obr. 7. Vliv sodíku na intenzitu emise draslíku D — výchylka galvanometru, c — přebytek sodíku, obsahujícího 40  $\mu$ g K/ml, tlak vzduchu 0,4 kp/cm<sup>2</sup>, tlak acetylenu 25 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „10 $\times$ “.



Obr. 8. Vliv sodíku a draslíku na intenzitu emise vápníku

D — výchylka galvanometru, p — 1 přebytek sodíku obsahujícího 40  $\mu$ g Ca/ml, 2 přebytek draslíku obsahujícího 40  $\mu$ g Ca/ml, tlak vzduchu 0,4 kp/cm<sup>2</sup>, tlak acetylenu 25 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „10 $\times$ “.

z roztoků, které mají podobné složení, jako neznámý vzorek, avšak tento postup není vždy nutný. Je třeba znát, do jaké míry se alkalické kovy a alkalické zeminy vzájemně ovlivňují a podle těchto údajů připravit kalibrační roztoky. Při znalosti dějů v plameni a velikosti vzájemného ovlivňování je možno dosáhnout spolehlivé výsledky.

je mnohem více ovlivňováno přítomností sodíku, než stanovení sodíku je ovlivňováno přítomností draslíku (tab. III, obr. 7). Dvojnásobný přebytek sodíku zvyšuje výchylku galvanometru o 6,2 %, pětinasobný přebytek o 18,8 %, desetinasobný přebytek o 28,7 %, dvacetinasobný přebytek o 38,1 %.

Stanovení vápníku ovlivňují všechny alkalické kovy (tab. III). Dvojnásobný přebytek lithia zvyšuje výchylku galvanometru o 4,8 %, pětinasobný přebytek zvyšuje výchylku galvanometru o 8,0 %, desetinasobný přebytek o 11,0 %, dvacetinasobný přebytek zvyšuje výchylku galvanometru o 17,0 %. Jak ukazuje tabulka III i obr. 8, přítomnost sodíku i draslíku má vliv na stanovení vápníku. Přebytek sodíku způsobuje zvětšení výchylky galvanometru a tím kladnou chybu, přebytek draslíku způsobuje snížení výchylky galvanometru a tím zápornou chybu při stanovení vápníku.

Malý přebytek amonia nemá vliv na stanovení alkalických kovů ani vápníku. Větší přebytky amonia způsobují zmenšení výchylky galvanometru (tab. III) a tím i nižší výsledky.

Při vysrážení těžkých kovů hydroxydem amonným a simíkem amonným přejdou do filtrátů jen alkalické kovy a alkalické zeminy. Nadbytek amonia ani S<sup>2-</sup> iontů<sup>4</sup> nemá podstatný vliv na stanovení alkalických kovů a vápníku. Je výhodné sestrojít kalibrační křivky

### Shrnutí

Plamenovou fotometrií byla sledována možnost stanovení lithia, sodíku, draslíku a vápníku. Dá se dokázat 1–10  $\mu\text{g}$  Me/ml a nejlepší koncentrační oblast pro stanovení uvedených prvků je v rozmezí 10–100  $\mu\text{g}$  Me/ml. Na stanovení lithia má vliv velký přebytek sodíku, který snižuje výsledky, avšak ani dvacetinásobný přebytek draslíku a vápníku nemá na stanovení vliv. Stanovení sodíku ovlivňuje přebytek lithia, draslíku a vápníku a dostáváme vyšší výsledky, avšak ani dvacetinásobný přebytek vápníku neruší stanovení draslíku. Stanovení vápníku ruší větší přebytek lithia a sodíku a dostáváme vyšší výsledky, při větším přebytku draslíku získáváme nižší výsledky. Na stanovení lithia sodíku, draslíku i vápníku má vliv přítomnost velkého množství  $\text{NH}_4^+$  iontů, které snižují výsledky.

Byla sledována možnost čištění technického dissousplynu pro použití v plamenové fotometrii. Bylo shledáno, že čistota plynu je dostatečná, prochází-li technický dissousplyn 100 cm dlouhou a 4 cm širokou trubicí naplněnou zrněným aktivním uhlím, promývačkami s kyselinou chromsírovou, 50% hydroxydem draselným a sušicí věží s obvazovou vatou.

### LITERATURA

- [1] R. Šourek: Analytická kontrola čpavkového materiálu. Laboratorní zpráva, Ostrava 1954.
- [2] P. Porter: G. Wylid: Anal. chem. 27, 733 (1955).
- [3] H. Riehm: Z. anal. chem. 128, 249 (1948).
- [4] L. Brealey, R. E. Ross: Analyst 76, 334 (1951).
- [5] R. Domanský: Chem. zvesti 1, 32 (1956).

### Резюме

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

В. СТУЖКА

Методом пламенной фотометрии была исследована возможность определения лития, натрия, калия и кальция. Получилось, что можно определить 1–10  $\mu\text{g}$  Me/мл, и что наилучшая область концентрации для определения указанных элементов бывает 10–100  $\mu\text{g}$  Me/мл.

На определение лития влияет большой избыток натрия, который понижает результаты, а избыток калия и кальция, в двадцать раз больший, не влияет на определение. На определение натрия влияет избыток лития, калия и кальция,



и результаты увеличатся, а излишек кальция, в двадцать раз больший, уже не влияет на определение калия. На определение кальция влияют излишки лития и калия, и результаты увеличиваются, а излишки же калия понижают результаты. На определение лития, натрия, калия и кальция влияют  $\text{NH}_4^+$  ионы и понижают результаты.

При исследовании возможности применения технического ацетилен в пламенной фотометрии было констатировано, что чистота газа вполне достаточна, если газ пропускают через трубку длиной приблизительно в 100 см и диаметром в 4 см с зернистым активным углем, через промывательные склянки с хлорсерной кислотой, с 50% раствором едкого калия и через сушильную башню с ватой.

#### Zusammenfassung

### FLAMMENFOTOMETRISCHEN BESTIMMUNG DES LITHIUMS, NATRIUMS, KALIUMS UND CALCIUMS

V. STUŽKA

Durch die Flammenfotometrie wurde die Möglichkeit der Bestimmung des Lithiums, Natriums, Kaliums und Calciums untersucht. Man kann die Menge von 1–10  $\mu\text{g Me/ml}$  nachweisen und das beste Konzentrationsbereich für die Bestimmung der angeführten Elemente liegt zwischen 10 ng – 100  $\mu\text{g Me/ml}$ . Die Bestimmung des Lithiums beeinflusst nur ein grosser Überschuss von Natrium, welche die Ergebnisse erniedrigt; dagegen auch ein 20facher Überschuss von Kalium und Calcium hat keinen Einfluss auf die Bestimmung des Lithiums. Die Bestimmung des Natriums wird durch Überschuss von Lithium, Kalium und Calcium beeinflusst und man kommt zu höheren Ergebnissen. Der Überschuss von Lithium und Natrium beeinflusst die Bestimmung des Kaliums und man bekommt höhere Ergebnisse. Diese Bestimmung wird aber auch bei 20fachem Calciumüberschuss nicht gestört. Die Bestimmung des Calciums wird durch grössere Überschüsse an Lithium und Natrium gestört und man bekommt höhere Ergebnisse; bei grösserem Überschuss von Kalium bekommt man niedrigere Ergebnisse. Auf die Bestimmung des Lithiums, Natriums, Kaliums und Calciums hat die Anwesenheit von grösserer Menge der  $\text{NH}_4^+$  Ionen, welche die Ergebnisse erniedrigen, Einfluss.

Es wurde die Möglichkeit der Reigung des technischen Dissousgases zur Benützung in der Flammenfotometrie untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Reinlichkeit genügend ist, wenn das technische Dissousgas durch ein 100 cm langes und 4 cm breites Rohr, das mit körniger Aktivkohle gefüllt ist, dann durch Waschflaschen mit Chromschwefelsäure, 50%igem Kaliumhydroxyd und durch einen, mit Verbandwatte gefüllten Trockenturm, geleitet wird.