

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

Václav Stučka; Petr Ševěček
Stanovení barya plamenovou fotometrií

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
6 (1965), No. 1, 263--(268)

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119830>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1965

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 katedry: Prof. RNDr. Eduard Ružička, kandidát věd.*

STANOVENÍ BARYA PLAMENOVOU FOTOMETRIÍ

VÁCLAV STUŽKA a PETR ŠEVĚČEK

(Postoupeno dne 31. května 1964)

Věnováno památce na prof. RNDr. Mečislava Kuraše

Plamenná fotometrie jako fyzikálně analytická metoda se široce uplatnila pro stanovení alkalických kovů [1, 2]. Stanovení alkalických zemin touto metodou se používá mnohem méně, protože chování těchto kovů v plameni je komplikovanější a při praktické aplikaci se vyskytují značné obtíže. Spektra alkalických kovů jsou složitá, mají dosti vysokou excitační energii a světelná emise je silně ovlivňována mnoha faktory. Stanovení barya ve směsi alkalických zemin je nejobtížnější.

Experimentální část

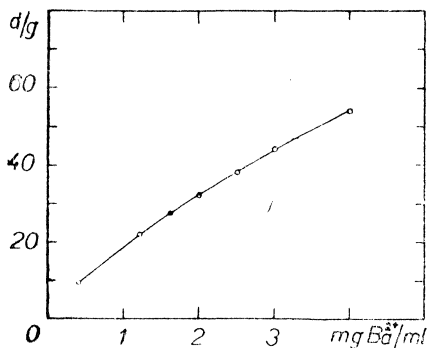
Aparatura a použité chemikálie

Měření intenzity emise barya bylo prováděno na plamenném fotometru Zeiss — model III s interferenčním filtrem 55 J. Jako hořlavého plynu bylo použito svítíplynu a nosný plyn byl stlačený vzduch z vysokotlaké láhve. Veškerá měření byla prováděna při tlaku vzduchu 0,5 kp/cm² a tlaku svítíplynu 12 mm vodního sloupce. Registrace měření byla prováděna na stupnicovém galvanoměru při zatemnění, protože denní světlo má vliv na stanovení. Všechny použité chemikálie byly čistoty p. a. Základní roztok chloridu vápenatého byl připraven rozpuštěním přesné navážky uhličitanu barnatého v právě potřebném množství 2N HCl a doplněním destilovanou vodou na 1000 ml. Základní roztok byl faktorisován gravimetricky srážením kyselinou šťavelovou a převedením na síran barnatý. Roztok obsahoval 50 mg Ba/ml a jeho ředěním byly připraveny všechny ostatní roztoky pro měření. Roztok dusičnanu hlinitého byl faktorisován gravimetricky převedením na kysličník hlinitý.

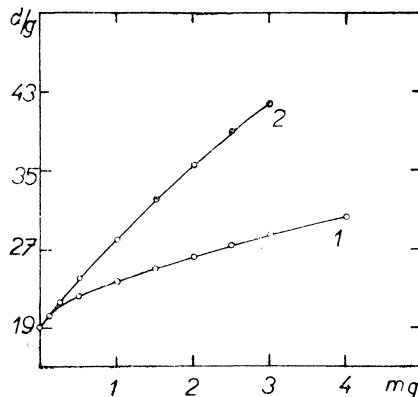
Citlivost stanovení a nejlepší oblast koncentrací pro stanovení barya

Nejmenší množství barya, která lze na přístroji dokázat je 0,1 mg Ba/ml, což je ve shodě s teorií [3, 4]. Citlivost stanovení alkalických kovů i vápníku na přístroji Zeiss — model III se pohybuje v rozmezí 1—10 μg Me/ml [5].

Ředěním základního roztoku byly připraveny roztoky pro kalibrační křivky stanovení barya. Nejlepší oblast koncentrací pro stanovení barya je v rozmezí 0,5 mg Ba/ml — 2 mg Ba/ml (obr. 1).



Obr. 1. Kalibrační křivka barya. Tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak svítivplynu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.



Obr. 2. Vliv sodíku a draslíku na intenzitu emise barya.

1 — vliv přebytku draslíku na stanovení 1 mg Ba/ml, 2 — vliv přebytku sodíku na stanovení 1 mg Ba/ml, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.

Vliv různých činitelů na stanovení barya

Měřátkem pro kvantitativní vyhodnocení zvýšení či snížení intenzity emise barya je rozdíl výchylky galvanoměru při stanovení mezi čistým roztokem chloridu barnatého, 1 mg Ba/ml a roztokem s ovlivňujícím kationtem, aniontem či jinou látkou. Měření bylo vyhodnoceno graficky.

Vliv alkalických kovů

Alkalické kovy přímo nekoincidují, ale vytvářejí velmi intenzivní pozadí, čímž dochází k zvýšení intenzity emise. Na obr. 2 je znázorněn vliv draslíku (křivka 1) a sodíku (křivka 2) na stanovení barya. Ostatní alkalické kovy (Li, Rb, Cs) zvyšují rovněž pozadí, ne však v takové míře.

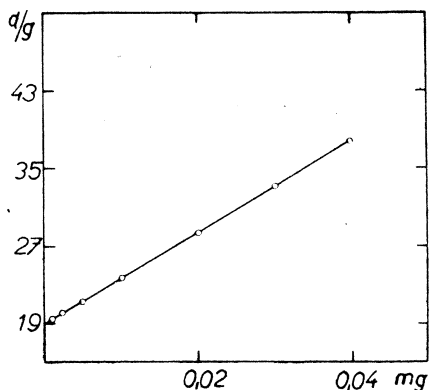
Vliv alkalických zemin

Stanovení barya ve směsi alkalických zemin je nejobtížnější. Vápník je při stanovení asi desetkrát citlivější než stroncium a stroncium desetkrát citlivější než baryum. Na obr. 3, 4 jsou znázorněny tyto závislosti.

Vliv ostatních kationtů

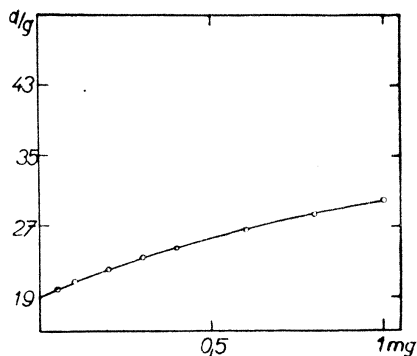
Bylo zjištěno, že hořčík emisi barya neovlivňuje. Ionty, jako Cu²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ zvyšují intenzitu emise barya, což je ve shodě i s výsledky

uváděnými v literatuře [6, 7, 8, 9]. Vliv hliníku na stanovení barya je uveden na obr. 5. Křivka má parabolický průběh. Při velkém nadbytku hliníku emise barya prakticky mizí.



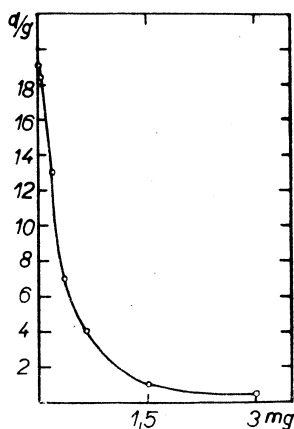
Obr. 3. Vliv vápníku na intenzitu emise barya.

Vliv vápníku na stanovení 1 mg Ba/ml, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.



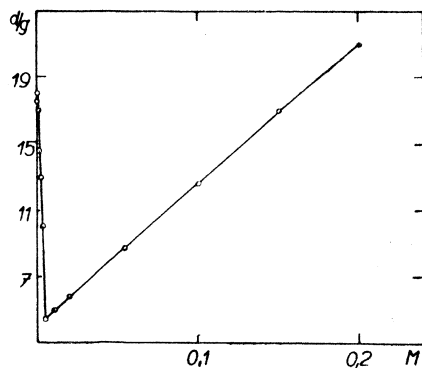
Obr. 4. Vliv stroncia na intenzitu emise barya.

Vliv stroncia na stanovení 1 mg Ba/ml, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.



Obr. 5. Vliv hliníku na intenzitu emise barya.

Vliv hliníku na stanovení 1 mg Ba/ml, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.

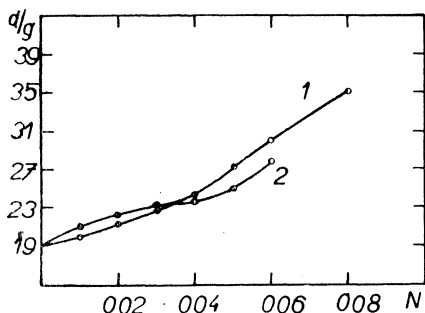


Obr. 6. Vliv kyseliny fosforečné na intenzitu emise barya.

Vliv kyseliny fosforečné na stanovení 1 mg Ba/ml, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.

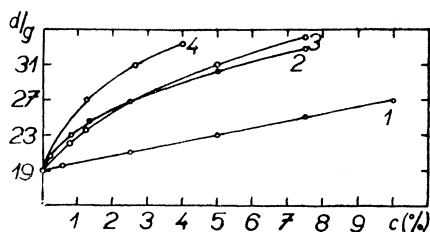
Vliv nejdůležitějších aniontů anorganických kyselin

Za přítomnosti kyseliny fosforečné dochází nejprve ke snížení emise barya. Po převedení barnatých iontů na terciární fosforečnan barnatý nastává zvýšení výchylky galvanoměru (obr. 6) vzrůstem pozadí, který způsobuje samotná kyselina fosforečná. Kyselina dusičná stanovení barya neovlivňuje. Kyselina chlorovodíková do koncentrace 0,5 M nemá na stanovení vliv, větší koncentrace způsobují snížení výchylky galvanoměru. Kyselina chloristá mírně snižuje emisi barya, Baker a Johnson [10] uvádějí účinek opačný. Bylo též zjištěno, že kyselina boritá zvyšuje intenzitu emise barya, což je v rozporu s prací Roye [11]. Za přítomnosti alkalických hydroxydů dochází ke složitější závislosti, protože vedle sodíku a draslíku se uplatňuje vliv OH^- skupiny, která má vliv na výšku plamene [12]. Na obr. 7 je znázorněna tato závislost.



Obr. 7. Vliv alkalických hydroxydů na intenzitu emise barya.

1 — vliv hydroxydu sodného na stanovení 1 mg Ba/ml, 2 — vliv hydroxydu draselného na stanovení 1 mg Ba/ml, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.



Obr. 8. Vliv alkoholů na intenzitu emise barya.

1 — vliv methanolu, 2 — vliv ethanolu, 3 — vliv isopropanolu, 4 — vliv butanolu na stanovení 1 mg Ba/ml, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.

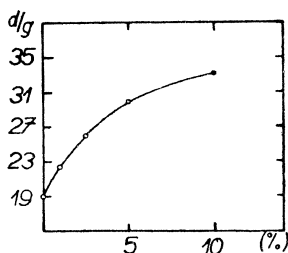
Vliv některých organických látek na intenzitu emise barya

Kyselina octová vykazuje v závislosti na koncentraci lineární vzrůst intenzity emise barya. Z organických látek byl dále sledován vliv různých alkoholů. Bylo zjištěno, že zvýšená intenzita emise barya za přítomnosti alkoholů v roztoku vzrůstá s počtem uhlíkových atomů v řetězci (obr. 8). Zvláště citlivý na zvyšování intenzity emise barya je aceton (obr. 9). Je možno jej doporučit k praktickému použití při stanovení barya v malých koncentracích. Na obr. 10 jsou znázorněny křivky, znázorňující výchylku galvanoměru na měněné koncentraci barya za konstantního množství acetonu.

Shrnutí

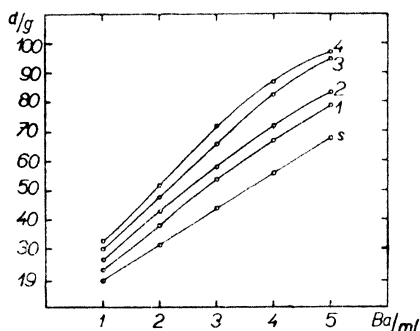
V práci byly sledovány možnosti důkazu a stanovení barya plamenovou fotometrií. Bylo zjištěno, že nejmenší množství, dokazatelné na přístroji Zeiss-model III se svítíplynovzduchovým plamenem je 0,1 mg Ba/ml a nejvhod-

nější oblast koncentrací pro stanovení je v rozmezí 0,5 mg Ba/ml — 2,0 mg Ba/ml. Dále byl sledován vliv kationtů, aniontů a organických látek na stanovení barya. Výsledky jsou dobře patrné z obrázků 1—10. Lze říci, že stanovení barya na plamenovém fotometru Zeiss — model III je málo citlivé v porovnání se stanovením alkalických kovů a je ještě velmi ovlivňováno různými příměsi v roztoku. Nejlépe se stanoví baryum v roztoku bez příměsí, jinak je nutno dbát, aby kalibrační roztok se pokud možno co nejvíce podobal roztoku analysovanému.



Obr. 9. Vliv acetonu na intenzitu emise barya.

Vliv acetonu na stanovení 1 mg Ba/ml, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.



Obr. 10. Kalibrační křivky barya za přítomnosti acetonu.

s — kalibrační křivka barya, 1 — kalibrační křivka barya za přítomnosti 1,0% acetonu, 2 — 2,5% acetonu, 3 — 5,0% acetonu, 4 — 10,0% acetonu, tlak vzduchu 0,5 kp/cm², tlak acetylenu 12 mm VS, clona 30, citlivost galvanometru „lx“.

LITERATURA

- [1] *Meloche, V. W.*: Anal. chem. 28, 1944 (1956).
- [2] *Wooton, I. D. P.*: Rec. trav. chim. 74, 467 (1955).
- [3] *Gilbert jr. P. T., Harves, R. G., Beckman, A. O.*: Anal. chem. 22, 772 (1950).
- [4] *Saidel, A. N., Prokofjew, W. K., Raiski, S. M.*: Spektraltabellen VEB Verlag.
- [5] *Stužka, V.*: Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Facultas Rerum Naturalium Tom 9, str. 223 (1962).
- [6] *Eltre, K., Adam, J.*: Z. anal. chem. 155, 105 (1957).
- [7] *Kuemmel, D. F., Karl, H. L.*: Anal. chem. 26, 386 (1954).
- [8] *Edgcombe, L. J., Hewett, D. R.*: Analyst 79, 755 (1954).
- [9] *Shaw, W. M.*: Anal. chem. 30, 1682 (1958).
- [10] *Baker, G. L., Johnson, L. H.*: Anal. chem. 26, 465, (1954).
- [11] *Roy, N.*: Anal. chem. 28, 34 (1956).
- [12] *Smith, H., Sugden, T. M.*: Proc. Roy. Soc. (London) A 211, 58 (1952).

РЕЗЮМЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БАРИЯ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

В. СТУЖКА и П. ШЕВЕЧЕК

В работе была исследована возможность доказанья и определения бария методом пламенной фотометрии. Получилось, что можно доказать на аппарате Zeiss — модель III в пламени, образованном светильным газом и сжатым воздухом, 0,1 мг Ba/мл и наилучшая область концентрации для определения бария бывает 0,5 мг Ba/мл — 2,0 мг Ba/мл. Дальше было исследовано влияние катионов, анионов и органических веществ на определение бария. Результаты мы хорошо видим из рисунков 1—10. Можно сказать, что определение бария на фотометре Zeiss — модель III мало чувствительно в сравнении с определением алкалических металлов, и свое влияние оказывают также различные примеси в растворе. Наилучше можно определить барий в растворе без примесей; в остальных случаях надо обратить внимание на то, чтобы калиброванный раствор был максимально похож на анализируемый раствор.

ZUSAMMENFASSUNG

BARIUM-BESTIMMUNG DURCH DIE FLAMMENPHOTOMETRIE

V. STUŽKA und P. ŠEVĚČEK

In der Arbeit wurde die Möglichkeit des Nachweises und der Bestimmung von Barium durch die Flammenphotometrie verfolgt. Es wurde festgestellt, dass die kleinste Menge, welche mittels eines Zeissgerätes — Modell III mit Leuchtgas-Luftflamme nachweisbar ist, 0,1 mg Ba/ml beträgt und dass der geeignetste Konzentrationsbereich für die Bestimmung zwischen 0,5—2,0 mg Ba/ml liegt. Weiter wurde der Einfluss von Kationen, Anionen und organischen Stoffen auf die Barium-Bestimmung verfolgt. Die Ergebnisse sind aus den graphischen Darstellungen 1—10 ersichtlich. Man kann sagen, dass die Barium-Bestimmung durch einen Zeiss-Flammenphotometer — Modell III ist im Vergleich mit der Bestimmung der Alkalimetalle wenig empfindlich und noch von verschiedenen Beimischungen in der Lösung beeinflusst ist. Am besten wird Barium allein bestimmt, sonst muss man darauf achten, dass die Eichprobelösung wie nur möglich der Analysenlösung ähnelt.