

## RÝCHLOMETÓDY V ANALÝZE SILIKÁTOV

A. HERMAN, O. SEDLÁČKOVÁ

Výskumný ústav zväračský v Bratislave

Pri rozbere silikátov sa ešte aj dnes postupuje podľa klasických metód, ktoré neboli donedávna menené ani nahradzované výhodnejšími metódami. Len v niektorých prípadoch sa zaviedlo do praxe používanie nových metód, ako kolorimetria, fotometria, polarografia, spektrálna analýza atď., najmä pri stanovení stopových prvkov, avšak bez všeobecného použitia.

Technická prevádzka síce vysoko hodnotí presnosť klasických metód, nemôže byť však spokojná so zdĺhavosťou či už jednotlivých stanovení — bez ohľadu na ďalšie prítomné prvky — alebo s dobou potrebnou pre kompletný rozbor.

Toto stanovisko dalo podnet k vypracovaniu modernejších metód pre stanovenie jednotlivých zložiek, ktoré by zaručovali podstatné skrátenie doby kompletných rozborov a zároveň umožnili dosiahnuť také výsledky, ktoré by sa pohybovali v rámci prípustných odchýlok.

Odborná literatúra dokumentuje novšie pracovné postupy (napr. titračné stanovenie Ca, Mg a Si). Tieto však nenašli doteraz všeobecné použitie v analýze silikátov.

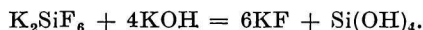
Polarografická analýza použitá pri rozbere silikátov spĺňa požiadavku časovej úspory, chemikálií, možnosti semimikrostanovení a mikrostanovení, predovšetkým však požiadavku presnosti.

Uvedenými rýchlometódami skráti sa podstatne časy potrebné pri rozbere silikátov za použitia dostupných prístrojov a chemikálií.

## Experimentálna časť

## Titračné stanovenie kremíka

Metóda sa zakladá na schopnosti kremíka viazať sa ako alkalický fluorokremičitan, ktorý sa lúhom titruje na fenolftaleín do červeného sfarbenia:



*Reagencie:* kyselina dusičná zriedená (1 : 1), kyselina fluorovodíková konc. (40 %-ná), dusičnan draselný (20 % roztok), hydroxyd sodný (0,4 N roztok), fenolftaleín (0,1 % roztok).

*Pracovný postup*

0,2 g jemne rozotretej vzorky sa rozpustí v 20 ml  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) a 8 ml  $\text{HF}$  (40 %-nej) v platinovej miske. Na miskú sa pomocou objímky upevní filtračný papier (modrá páska), nasýtený koncentrovaným roztokom  $\text{KNO}_3$ . Po rozpustení vzorky sa filter roztrhá a vhodí do misky. Pridá sa 12 g  $\text{KNO}_3$  a po 15 minútach sa cez polyvinylechloridový liev ik filtruje vrstvou ubitej filtračnej drviný. Potom sa asi 7 krát premyva 20 % roztokom

KNO<sub>3</sub>. Po premytí sa skúša filter na neutralitu dvoma kvapkami 0,1 N-NaOH za prídavku niekoľkých kvapiek fenolftaleínu ako indikátora. Červené sfarbenie roztoku nesmie ani po 2 minútach zmiznúť. Odfarbenie roztoku je zapríčinené nedokonalým premytím zrazeniny alebo jej prechodom cez filtračnú drvinu.

Dokonale premytá zrazenina sa vloží do Erlenmeyerovej banky o obsahu 300 ml, pridá sa 100 ml destilovanej vody zahriatej na 80 °C a titruje sa 0,4 N-NaOH na fenolftaleín do zreteľne červeného sfarbenia.

#### Výpočet

(Spotreba 0,4 N-NaOH — slepý pokus)  $f$  0,4 N-NaOH 1,403 = % Si.

$$\frac{\% \text{ Si} \cdot 60,06 \text{ (SiO}_2 \text{ molekulová váha)}}{28,06 \text{ (Si molekulová váha)}} = \% \text{ SiO}_2.$$

Pri návažku 0,2 g vzorky 1 ml 0,4 N-NaOH odpovedá 1,403 % kremíka.

#### Poznámka

Pri analýze je nevyhnutné presne dodržať pracovné podmienky. Je dôležité urobiť slepý pokus, pretože sama HF obsahuje kremík, ktorý sa musí od každej spotreby odčítať. Treba pracovať s roztokmi neobsahujúcimi CO<sub>2</sub>. (Obsah CO<sub>2</sub> je na závalu najmä v 20 % premývacom roztoku KNO<sub>3</sub>.)

#### Doba stanovenia

Čelková analýza trvá 50 minút. Závisí od doby premývania.

#### Presnosť

Presnosť sa vyrovná vážkovému stanoveniu, ako ukazuje tab. 1.

Tabuľka 1

označenie tavidla	vážkové stanovenie % SiO <sub>2</sub>	titračné stanovenie % SiO <sub>2</sub>
UM — 90	32,14	32,05
UM — 20	52,04	52,10
VŽKG	53,02	53,10
VUS — 152	48,20	48,40

#### Polarografické stanovenie alkálií

Metóda sa zakladá na polarografickom stanovení draslíka a sodíka v prostredí tetrametylamóniumhydroxydu.

Reagenzie: kyselina fosforečná (1 N), kyselina fluorovodíková konc. (40 %-ná), tetrametylamóniumhydroxyd (10 % roztok), kyselina sírová (1 : 1).

#### Pracovný postup

Jemne rozotretá vzorka obsahujúca 1—2 mg draslíka a sodíka sa v platinovej miske alebo v téglíku ovlhčí 0,2 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1) a 1 až 5 ml 40 % HF za účelom odstránenia kremíka. Odparok sa mierne prežihá nad kahanom, pridá sa 0,3 ml 1 N-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 5 ml

10 %  $N(CH_3)_4OH$ , pričom hliník prejde na hlinitan a železo, vápnik, horčík a titán sa vylúčia vo forme zrazeniny. Roztok so zrazeninou sa doplní do 25 ml odmernej banky destilovanou vodou. Po usadení zrazeniny sa číry roztok pipetuje do Novákovovej nádoby a polarografuje pri napätí 3 V v rozmedzí 1,5—2,2 V za prístupu vzduchu.

#### Výpočet

Vyhodnotenie sa urobí metódou štandardného prídania alebo pomocou kalibračnej krivky po odčítaní vlny alkálií v elektrolyte.

#### Poznámka

Uvedený predpis možno použiť pre látky s vysokým obsahom kremíka a hliníka, kde chemická analýza je veľmi zdĺhavá a obťažná. Výsledky pri látkach obsahujúcich do 3 % alkálií diferujú o  $\pm 0,1$  %.

### Polarografické stanovenie draslíka

Princípom tohto stanovenia je zníženie vlny dipikrylamínu lítneho, ktoré je spôsobené prítomnosťou draslíka v neutrálnom prostredí. Roztok musí byť neutrálny a zbavený kationov I., II. a III. triedy, ako aj solí amónnych. Vzorka má obsahovať do 2 mg draslíka.

*Reagencie:* kyselina sírová (1 : 1), kyselina fluorovodíková konc. (40 %-ná), chlorid lítny (1 N roztok), uhličitan lítny 0,01 N (v gramoch).

*Zrážadlo:* 0,185 g  $Li_2CO_3$  rozpustíme v 50 ml destilovanej vody, za tepla pridáme 2,2 g dipikrylamínu (*Kalion*), zahrejeme a dobre premiešame. Po vychladnutí roztok filtrujeme a doplníme na 100 ml.

#### Pracovný postup

Z návažku (0,5 g) odstránime kremík pomocou 40 %-nej  $HF$  a  $H_2SO_4$  (1 : 1). Odparok vylúhujeme 2 ml destilovanej vody, pridáme 3 ml *zrážadla*. Po 2 hodinách státia pri 0 °C roztok kvantitatívne sfiltrujeme (filtrom modrá páska). Z roztoku odpipetujeme 2 ml do 25 ml odmernej banky a doplníme elektrolytom, ktorý si pripravíme rozpustením 0,01 N- $Li_2CO_3$  v 1 N- $LiCl$ . Polarografujeme pri 4 V.

#### Výpočet

Výpočet urobíme z pomeru vln základného elektrolytu (slepý pokus), vzorky a štandardu [6].

#### Presnosť

Presnosť polarografického stanovenia udáva tab. 2.

Tabuľka 2

označenie tavidla	vážkové stanovenie % $K_2O$	polarografické stanovenie % $K_2O$
UM — 90	0,33	0,31
UM — 20	0,16	0,15
VŽKG	0,09	0,08
VUS — 152	0,90	0,91

## Potenciometrické stanovenie chrómu a vanádu

Vzorka sa vytaví peroxydnom sodíka; chróm sa zoxidyduje na alkalický chróman a okyslením vzniknutá kyselina dvojchrómová sa stitruje Mohrovou soľou.

*Reagencie:* kyselina sírová (1 1), kyselina fosforečná konc., kyselina šťaveľová (1,2 % roztok), manganistan draselný (4 % roztok), Mohrova soľ (0,1 N roztok), peroxyd sodíka.

*Pracovný postup*

1 g jemne rozotretej vzorky vytavíme peroxydnom sodíka a taveninu vylúhujeme vodou. Roztok okyslíme zriedenou  $H_2SO_4$  a titrujeme 0,1 N roztokom Mohrovej soli do bcdy premeny. (Chróm a vanád sa pri veľkej citlivosti galvanometra prejavajú ostrým potenciálovým skokom.) Roztok potom zoxidyujeme ca 10 ml 4 % roztoku  $KMnO_4$  a nadbytok  $KMnO_4$  rozrušíme pridaním 20 ml 1,2 % roztoku  $(COOH)_2$ . Po pridaní 30 ml konc.  $H_3PO_4$  sa vanád titruje 0,1 N Mohrovou soľou.

*Výpočet*

(Spotreba 0,1 N Mohrovej soli na chróm a vanád — spotreba 0,1 N Mohrovej soli na vanád)  $f$  0,1 N Mohrovej soli 0,001734 = g Cr.

Rýchly výpočet sa urobí pomocou tabuliek [10].

*Poznámka*

Porovnávací roztok, ktorý sa používa pri potenciometrickej titrácii chrómu a vanádu, pripraví sa rozpustením 225 g síranu železito-amónneho a 1,5 g síranu železnatého v 500 ml 20 %  $H_2SO_4$ . (10 ml tohto roztoku, zriedeného na 250 ml destilovanou vodou, je porovnávací roztok.) Titrujeme pomocou platínových elektród. Spojovací mostík medzi roztokom titrovaným a porovnávacím, ktorý musí byť vždy čerstvo pripravený, naplníme nasýteným roztokom KCl.

*Presnosť*

Metóda je veľmi rýchla a presná, ako vidieť z tab. 3.

Tabuľka 3

označenie tavidla	% Cr titračne	% V titračne	potenciometricky	
			% Cr	% V
UM — 90	0,15	—	0,15	—
UM — 20	0,15	—	0,15	—
VŽKG	0,19	—	0,19	—

## Polarografické stanovenie mangánu a železa v prostredí trietanolamínu

*Princíp:* Trojmocný mangán dáva v prostredí 0,1 N trietanolamínu a normálneho líhu vlnu veľmi dobre merateľnú pri vylučovacom potenciáli  $-0,49$  V, ktorá odpovedá redukcii  $Mn^{III}$  na  $Mn^{II}$ . Druhá vlna získaná pri potenciáli  $-1,7$  V (redukcia  $Mn^{II}$  na Mn) nie je však dobre merateľná.

Dvojmocné železo tvorí zrazeninu nerozpustnú ani v nadbytku činidla ani v nadbytku líhu.  $Fe^{III}$  dáva vlnu veľmi dobre merateľnú pri 1,0 V.

*Reagencie:* kyselina sírová (1 : 1), kyselina fluorovodíková konc. (40 %-ná), kyselina citrónová (30 % roztok), hydroxyd draselný (5 N roztok), trietanolanín (0,5 N roztok).

#### Pracovný postup

0,1—0,2 g jemne rozotretej vzorky sa v platinovej miske alebo v téglíku ovlhčí 0,2 ml  $H_2SO_4$  (1 : 1) a 5 ml HF (40 %-nej). Suchý odparok sa vylúhuje 5,5 ml  $H_2SO_4$  (1 : 1), povarí sa a po ochladení sa doplní do 100 ml odmernej banky destilovanou vodou. Výsledná koncentrácia má byť 1 N vzhľadom na  $H_2SO_4$ . Do 25 ml odmernej banky pridáme 5 ml roztoku skúmanej vzorky, 5 ml 0,5 N roztoku trietanolanínu a 5 ml 5 N-KOH. Roztok pretrepávame 3 minúty. Po doplnení destilovanou vodou na 25 ml časť roztoku po trojminútovom prebublávaní vodíkom polarografujeme polarizáciou anodičko-katodickou pri napätí 4 V.

#### Výpočet

Vyhodnotenie sa urobí metódou štandardného pridania alebo pomocou kalibračnej krivky.

#### Poznámka

Návažok sa reguluje vždy podľa obsahu mangánu a železa vo vzorke, aby sa neprekročila prípustná hranica 1—2 mg Mn a Fe. Vzorky s vysokým obsahom mangánu treba zriedovať alebo tlmieť 1—2 kvapkami 30 % kyseliny citrónovej, avšak štandard sa musí pripraviť tým istým spôsobom. Stanovenie rušia oxidačné látky a prítomnosť amónnych solí. Výhodou tohto stanovenia je, že sa môže okrem železa súčasne stanoviť aj mangán, pričom stačí zmeniť iba citlivosť.

Trietanolanín, ktorý sa pridá do roztoku  $Mn^{II}$ , vytvorí bielu zrazeninu  $Mn(OH)_2$ , ktorá prechádza na hnedý  $Mn(OH)_4$ . Ak však ešte pred zhnedením pridáme alkalický hydroxyd, nastáva oxydácia vzdušným kyslíkom a zrazenina prechádza do smaragdovo-zeleného roztoku, v ktorom je  $Mn^{III}$ . Tento komplex je stály len za neprítomnosti oxydačných látok. Roztok musí byť číry a bez zákalu. Možno ho  $Na_2SO_3$  konzervovať i na niekoľko mesiacov.

#### Presnosť

Prítomnosť vysokého obsahu vápnika pôsobí rušivo. Presnosť udáva tab. 4.

Tabuľka 4

označenie tavidla	vážkove % $Fe_2O_3$	polaro- graficky % $Fe_2O_3$	vážkove % MnO	polaro- graficky % MnO
UM — 90	4,10	4,08	28,84	28,70
UM — 20	0,83	0,80	0,65	0,62
VŽKG	0,57	0,52	0,04	0,045
VUS — 152	1,51	1,50	25,17	25,20

#### Stanovenie vápnika a horčíka komplexonom III

Vápnik a horčík titrujeme priamo odmerným roztokom komplexonu III. Náhle vymiznutie iónov z roztoku v ekvivalentovom bode ukazujú veľmi špecifické indikátory *nurexid* a *eriochrómčern T*.

*Reagencie:* hydroxyd sodný (1 N roztok), hydroxyd amónny (1 N roztok), chlorid amónny (1 N roztok), komplexon III n/56 roztok (6,65 g komplexonu III na jeden liter), *eriochrómčernň T* + NaCl (1 100), *murexid* + NaCl (1 100), brómová voda, sírnik amónny biely.

#### Pracovný postup

Zo vzorky 0,5—1 g odstránime kremík, tretiu triedu katiónov a farebné zlúčeniny vyzrážaním pomocou  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , persíranu alebo účinkom brómovej vody z amoniakálneho prostredia. Zrazeninu sfiltrujeme alebo odcentrifugujeme. Odpipetujeme 100 ml filtrátu, pridáme 10 ml 1 N-NaOH, 100 ml destilovanej vody a dokonale premiešame. Vápnik z roztoku titrujeme komplexonom III na *murexid* do farebnej zmeny. Do druhej častialikvotného podielu roztoku pridáme 10 ml 1 N-NH<sub>4</sub>OH a 1 N-NH<sub>4</sub>Cl (5 1), 100 ml destilovanej vody, na špičku noža indikátor *eriochrómčernň T* a NaCl (1 100); titrujeme komplexonom III do farebnej zmeny (celkové množstvo vápnika a horčíka).

#### Výpočet

(Spotreba komplexonu III na vápnik a horčík) — spotreba komplexonu III na vápnik.  
0,718 = mg MgO.

Spotreba komplexonu III na vápnik = mg CaO.

#### Poznámka

Ión Ca<sup>II</sup> tvorí s *eriochrómčernňou T* málo pevný komplex, takže farebný prechod nie je dostatočne ostrý, a preto titrácia nie je spoľahlivá. Ak však roztok obsahuje stopu iónov horčíka, farebný prechod je výborný. Preto pri malom obsahu Mg treba do titrovaného roztoku pridať horečnatú soľ. Spotreba komplexonu III na pridané množstvo horčíka sa musí odčítať.

#### Doba stanovenia

Celková analýza trvá 2 hodiny.

#### Presnosť

Presnosť sa vyrovná vážkovému stanoveniu (tab. 5).

Tabuľka 5

označenie tvidla	vážkove % CaO	titračne % CaO	vážkove % MgO	titračne % MgO
UM — 90	10,08	10,10	0,65	0,66
UM — 20	30,75	30,80	8,16	8,10
VŽKG	30,72	30,79	8,92	8,90
VUS — 152	11,33	11,30	9,86	9,82

#### Stanovenie hliníka vážkovým spôsobom

Hliník sa vylučuje ako Al(OH)<sub>3</sub>. Kvantitatívne vyzrážanie a lepšie filtrovanie sa dosiahne zrážaním tiosíranom sodným. Hydrolyzou vzniknuté vodíkové ióny pútame tlmivým roztokom.

*Reagencie:* kyselina soľná (1 1), kyselina siričitá (6 % roztok), hydroxyd amónny (1 1), tiosíran sodný (40 % roztok), octan sodný.

#### *Pracovný postup*

50—100 ml roztoku, z ktorého je odstránený  $\text{SiO}_2$ , zneutralizuje sa  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 1) v 400 ml kadičke, až sa objaví nepatrný zákal. Vzniknutá zrazenina sa niekoľkými kvapkami zriedenej  $\text{HCl}$  (1 1) prevedie do roztoku.  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sa pridaním nadbytku  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (6 %) zredukuje na  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Nadbytočný  $\text{SO}_2$  sa vyvarí, pridá sa 15 ml  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (40 %) a povarí sa 5 minút. Roztok sa mierne okyslí octanom sodným, až sa mliečny zákal pri miešaní začne zoskupovať do vločiek. Potom sa pridá 10 ml tlmivého roztoku a nechá sa 20 minút stáť pri teplote 60—80 °C. Zrazenina sa sfiltruje filtrom (čierna páska) za prídavku filtračnej drviny. Filter sa vyperie 2 % roztokom  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (teplým), vysuší a spáli sa pri 900—1000 stupňov Celzia.

#### *Výpočet*

Vyhodnotenie urobíme podľa vzorca

$$\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3 \cdot 100}{\text{návažok}} = \% \text{ Al}_2\text{O}_3.$$

#### *Poznámka*

Navažuje sa 0,2—0,4 g vzorky. Žíha sa v elektrickej peci pri teplote 900—1000 °C. Filtrát má mať pH od 5,1 do 6.

#### *Doba stanovenia*

Stanovenie trvá 2 hodiny.

### Kolorimetrické stanovenie hliníka

Po oddelení všetkých rušivých prvkov zo vzorky stanovíme hliník fotometricky eriochrómcyanínom. Extinkciu vínovočerveného sfarbenia meriame filtrom S 53 za použitia volfrámovej lampy.

*Reagencie:* kyselina sírová (1 3), kyselina dusičná zriedená (1 1), fenolftaleín (0,5 % alkoholický roztok), hydroxyd sodný 20 % roztok (neobsahujúci hliník), peroxid vodíka (3 % roztok), kyselina soľná (5 %-ná), eriochrómcyaníni (0,1 % vodný roztok), acetátový tlmivý roztok (274 g octanu amónneho, 109 g octanu sodného a 6 ml ľadovej kyseliny octovej neobsahujúcej hliník sa rozpustí v 1000 ml vody).

#### *Pracovný postup*

0,2—0,5 g jemne rozotretej vzorky po odstránení kremíka rozpustíme v platinovej miske v 3 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 3) s 3 kvapkami  $\text{HNO}_3$  (1 1). Roztok odparíme do unikania bielych dymov a zahrejeme jednu minútu nad voľným plameňom (pri 300 °C). Potom ho vylúhujeme 30 ml destilovanej vody a pol hodiny elektrolyzujeme prúdom 3 A (na ortuťovej katóde). Po odstránení železa a iných rušivých prvkov roztok zalkalizujeme 5 ml  $\text{NaOH}$  a krátko povaríme s 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , čím sa odstránia zvyšky mangánu. Sfiltrujeme a filtrát prelejeme do pôvodnej nádoby. Potom roztok zneutralizujeme 5 %  $\text{HCl}$  na fenolftaleín, pridáme 15 ml eriochrómcyanínového roztoku a 20 ml acetátového tlmivého roztoku. Doplníme vodou po značku a dobre premiešame. Po 15 minútach fotometrujeme

Pulfrichovým fotometrom. Extinkciu vínovočerveného roztoku stanovujeme pomocou filtra S 53 v 0,5 ml kvetách za použitia volfrámovej lampy.

#### Výpočet

Vyhodnocujeme pomocou extinkčnej kalibračnej krivky, ktorú zostrojíme z namera-  
ných hodnôt extinkcie najmenej 3 štandardov o známom obsahu hliníka.

#### Poznámka

Pri vyhodnocovaní výsledkov je dôležité odčítať hodnotu extinkcie slepého pokusu (reagencií bez vzorky). Na meranie možno použiť aj filter Hg 436 a ortuťovú lampu. Pri nedokonalom odstránení kremíka vzniká kyselina silikomolybdénová, ktorá ruší stano-  
venie.

Acetátový tlmivý roztok pri zriedení 1 : 5 má mať pH = 6. Ak je hodnota pH vyššia, pridá sa ľadová kyselina octová. Ak je hodnota menšia, pridá sa 50 % roztok NaOH, až sa dosiahne pH = 6.

#### Doba stanovenia

Celkové stanovenie trvá 1½—2 hodiny.

#### Presnosť

Presnosť fotometrického stanovenia sa vyrovná gravimetrickému stanoveniu (tab 6).

Tabuľka 6

označenie tavidla	vážkove % Al	fotometricky % Al
UM— 20	5,04	5,00
VŽKG	4,64	4,60
VUS — 152	3,71	3,65

#### Fotometrické stanovenie fosforu

Pri fotometrickom stanovení fosforu využívame tvorbu žltého fosfomolybdénanu amónneho.

*Reagencie:* kyselina dusičná (1 : 2), manganistan draselný (1 % roztok), peroxyd vodíka (30 % roztok), molybdénan amónny (10 % roztok), vanadičnan amónny (roztok sa pripraví rozpustením 2,345 g vanadičnanu amónneho v 500 ml horúcej destilovanej vody a 20 ml HNO<sub>3</sub> (1 : 1); po ochladení sa doplní destilovanou vodou na jeden liter).

#### Pracovný postup

Z 0,5 g vzorky sa kremík odstráni HF a niekoľkými kvapkami HNO<sub>3</sub>. Vzorka sa vy-  
lúhuje horúcou vodou a rozpustí okyslením 20 ml HNO<sub>3</sub> (1 : 2). Po preliatí do 100 ml  
banky sa pridá 5 ml 1 % roztoku KMnO<sub>4</sub> a povarí sa. Po ochladení sa pridajú 2 kvapky  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) a presne 10 ml NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>. Roztok musí byť takmer bezfarebný. Potom sa do  
roztoku za stáleho miešania pridá 10 ml molybdénanu amónneho a doplní sa destilovanou  
vodou po značku. Po desaťminútovom státi sa pomocou filtra S 43 a volfrámovej lampy  
zmeria extinkčný koeficient žltého roztoku.



*Výpočet*

Vyhodnocujeme pomocou extinkčnej krivky, ktorá sa zostrojí z nameraných hodnôt extinkcie najmenej 3 štandardov o známom obsahu fosforu.

*Poznámka*

Ako porovnávaci roztok sa použije destilovaná voda. Pri obsahu 0,01—0,1 % fosforu sa použije 3 ml kvjeta, pri obsahu 0,1—1 % fosforu 0,5 ml kvjeta.

*Doba stanovenia*

Stanovenie trvá 45 minút.

*Presnosť*

Metóda je rýchla a presná najmä pri sériových analýzach.

## Fotometrické stanovenie titánu

Zlúčeniny titánu tvoria s  $\text{H}_2\text{O}_2$  intenzívne žltu sfarbenú zlúčeninu, ktorú fotometrujeme.

*Reagencie:* kyselina sírová (1 : 1) a (1 : 9), kyselina fluorovodíková (40 % -ná), maskovacia zmes (150 ml konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 150 ml konc.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  doplníme destilovanou vodou do 1000 ml).

Tabuľka 7

označenie tavidla	vážkove % Ti	fotometricky % Ti
UM — 90	1,00	1,05
UM — 20	0,17	0,16
VŽKG	0,18	0,18
VUS — 152	0,00	0,00

*Pracovný postup*

Zo vzorky 0,5—1 g sa kremík odstráni pomocou HF a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) obvyklým spôsobom. Odparok sa rozpustí v zriedenej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a prítomné železo sa maskuje 15 ml „maskovacej zmesi“. Do roztoku sa pridá 5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 % -ného) a doplní sa kyselinou sírovou (1 : 9) do 50 ml odmernej banky. Fotometrujeme Pulfrichovým fotometrom za použitia filtra S 42 a volfrámovej lampy.

*Výpočet*

Zo zistenej extinkcie sa koncentrácia vypočíta pomocou kalibračnej krivky.

*Poznámka*

Zlúčeniny titánu tvoria s  $\text{H}_2\text{O}_2$  intenzívne žltu sfarbenú zlúčeninu približného zloženia  $[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ . Pre značne intenzívne sfarbenie tejto komplexnej zlúčeniny používame 2 ml kvjety. Porovnávacím roztokom je destilovaná voda.

*Doba stanovenia*

Stanovenie trvá 30 minút.

*Presnosť*

Presnosť udáva tab. 7.

Stanovenie draslíka, sodíka, vápnika a horčíka plamenným fotometrom

Prehavé soli alkalických kovov a kovov žieravých zemín farbja nesvietivý plameň acetylénového kahanu. Intenzita sfarbenia plameňa je priamo úmerná koncentrácii alkalického kovu v roztoku a odčítá sa na stupnici zrkadlového galvanometra, ktorý meria prúd fotočlánku.

Stanovenie sa hodí pre sériovú analýzu, kde obsah uvedených kovov príliš nekolíše. Vtedy stačí jedna kalibračná krivka. Pri stanovení draslíka a sodíka ruší vysoký obsah Mg a Al, preto ich koncentráciu musíme vopred poznať a pri kalibrácii štandardne pridať.

**Diskusia**

Uvedené metódy sú volené tak, aby nezávisle od iných prvkov prítomných vo vzorke bolo možné rýchle urobiť jednotlivé stanovenia. Doba toho ktorého stanovenia je podstatne kratšia ako doba stanovenia klasickou metódou.

Porovnanie doby rozboru klasickými metódami a rýchlometódami podáva tab. 8.

Tabuľka 8

stanovenie	doba rozboru	
	klasickými metódami	rýchlometódami
SiO <sub>2</sub>	3—8 hod.	50 min.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1—2 hod.	1 hod.
MnO	1—2 hod.	1 hod.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 hod.	2 hod.
TiO <sub>2</sub>	3 hod.	½ hod.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2—3 hod.	45 min.
CaO	2—3 hod.	45 min.
MgO	12 hod.	2 hod.
alkálie	2—3 dni	40 min.

Presnosť dosiahnuteľná rýchlometódami v mnohých prípadoch predstihuje presnosť vážkových metód. Obzvlášť veľkou výhodou rýchlometód je ich použiteľnosť pri sériových kompletných rozboroch (pozri schému 1).

Schéma 1

Z osobitného návažku: C + S (1 g) sa stanoví spaľovaním kombinovaným Ströhleinovým prístrojom. Si (0,2—0,3 g vzorky) sa rozloží pomocou HF + HNO<sub>3</sub>. Po pridaní KNO<sub>3</sub> vzniknutý alkalický fluorokremičitan stitrujeme NaOH. Cr + V (1 g vzorky) sa vytaví Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Po vylúhovaní a okyslení stanovíme Cr + V potenciometricky.

*Zásobný roztok:*

Z 1—2 g vzorky odstránime kremík pomocou HF + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Odparok rozpustíme v HCl a doplníme v odmernej banke po značku.

Zo zásobného roztoku pipetujeme:

10 ml na P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fotometricky	25 ml na Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO polarograficky	25 ml na Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O polarograficky	50—100 ml na TiO <sub>2</sub> fotometricky
50 ml na Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vážkove	100 ml na CaO komplexonom III	100 ml na CaO + MgO komplexonom III	

**Súhrn**

V práci sa rieši problém rozboru silikátov za použitia najnovších fyzikálno-chemických metód. Vhodnosť a presnosť týchto metód sa preskúmala pri rozboře tavidiel. Ukázalo sa, že ich použitím sa doba rozboru pri dostatočnej presnosti podstatne skrátila. Uvedené metódy majú význam najmä tam, kde má byť rýchle kontrolovaná prevádzka výroby tavidiel.

**БЫСТРЫЕ МЕТОДЫ ПРИ АНАЛИЗАХ СИЛИКАТОВ**

А. ГЕРМАН, О. СЕДЛАЧКОВА

Исследовательский институт сварки в Братиславе

**Выводы**

В работе решается проблема анализа силикатов с применением новейших физико-химических методов. Была исследована целесообразность и точность этих методов при анализе плавильных веществ. Оказалось, что эти методы значительно сокращают время анализа при удовлетворяющей точности. Примененный способ имеет значение особенно там, где должен быть быстро разрешен вопрос выработки плавильных веществ.

Поступило в редакцию 3. V. 1955 г.

**SCHNELLMETHODE BEI DER ANALYSE VON SILIKATEN**

A. HERMAN, O. SEDLÁČKOVÁ

Forschungsinstitut für Schweisstechnik in Bratislava

**Zusammenfassung**

In der vorliegenden Arbeit wird das Problem der analytischen Bestimmung von Silikaten unter Verwendung neuester physikalisch-chemischer Methoden gelöst. Es wurde die Eignung und Genauigkeit dieser Methoden bei der Analyse von Flussmitteln geprüft. Dabei zeigte es sich, dass bei ihrer Anwendung die Zeit zur Durchführung der

Analyse, bei Einhaltung einer genügenden Genauigkeit, wesentlich verkürzt werden kann. Das in der Arbeit verwendete Verfahren gewinnt namentlich dort an Bedeutung, wo eine rasche Betriebskontrolle bei der Erzeugung von Flussmitteln durchgeführt werden soll.

In die Redaktion eingelangt den 3. V. 1955

#### LITERATÚRA

1. Přibil R., *Komplexony v chemické analýze*, Praha 1953, 73. 2. Kolektív SONP Kladno, *Rozbory ferroslitin, speciálních slitin a přísadných hmot ocelářenských*, Praha 1954, 51. 3. Mojžiš J., *Sborník I. mezinárodního polarografického sjezdu*, Praha 1952, 464. 4. Majer V., *Polarografické rozborý*, Praha 1952, 130. 5. Mayer V., *Hutnické analytické metody*, Praha 1950, 136. 6. Mayer V., *Bibliografický přehled analytické chemie anorganické*, Ostrava 1953. 7. Mudruňka K., *Vybrané provozní analýsy slitin železa*, Praha 1949, 95. 8. *Absolutkolorimetrische Metallanalysen mit dem Pulfrich Photometer*, 1950. 9. Stan-  
koviansky S., súkromné oznámenie.

Došlo do redakcie 3. V. 1955