

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Janina WYSOCKA-LISEK

### Ilościowe spektrograficzne oznaczanie Mg, Ca i Ba w węglanie strontu

Спектрографическое количественное определение Mg, Ca, Ba  
в карбонате стронция

Quantitative Spectrographic Determination of Mg, Ca and Ba in Strontium Carbonate

Ilościowe oznaczanie pierwiastków ziem alkalicznych obok siebie jest problemem dosyć trudnym ze względu na duże podobieństwa własności chemicznych ich związków. Ostatnio można często w piśmiennictwie spotkać prace opisujące wykorzystanie i ulepszanie metod kompleksometrycznych do oznaczania wapniowców. Tackett [1] na przykład, oznaczając wapń za pomocą EDTA przez zastosowanie selektywnej elektrody wapniowej i automatycznego titratora, uzyskał precyzję oznaczenia  $\pm 0,05\%$ . Baker i Pearson [2] opisują bezpośrednio spektropolarymetryczne oznaczanie magnezu, wapnia, strontu i baru za pomocą kwasu D(-)-trans-1,2-cykloheksanodwuaminoczworoctowego (D(-)CDTA), w tym przypadku optycznie czynny ligand tworzy optycznie czynne kompleksy i dzięki temu nie trzeba stosować wskaźników zewnętrznych, co z kolei rozszerza zakres *pH*, przy którym można dokonywać oznaczeń. Popow i Ganev [3] opracowali pośrednią, kompleksometryczną metodę oznaczania względnie dużych ( $> 2\%$ ) ilości baru w obecności dużego nadmiaru wapnia i ołowiu.

Do oznaczania wapniowców szeroko stosowane są także metody spektralne, wśród których konkurują ze sobą metoda emisyjnej fotometrii płomieniowej i coraz szerzej rozwijająca się metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej. Kerber i Barnett [4] badali wpływ fosforu, glinu i wapnia na dokładność oznaczania baru metodami emisyjnej i atomowo-absorpcyjnej spektroskopii przy wzbudzeniu w płomieniach o różnym składzie. Zolotawin ze współprac. [5] śledzili wpływ Li, Na,



K, Cs, Cu, Mg, Zn, Ca, Ba i Sr na wyniki oznaczeń wapnia, strontu i baru w materiałach zawierających wanad metodami spektroskopii emisyjnej i atomowo-absorpcyjnej w płomieniu propan-butan-powietrze.

Nie traci też na znaczeniu tradycyjna metoda spektrograficzna wzbudzenia badanych próbek w iskrze lub w łuku. Tesařík [6] oznaczał w ten sposób bar w materiałach wyjściowych do produkcji luminoforów w obecności nadmiaru wapnia i strontu. Oznaczenie przeprowadzał przy pomocy spektrografu Q-24, na elektrodach węglowych, metodą bezwzorcową, stosując jako analityczną linię Ba 233, 527 nm. Kolesnikow [7] wykonał oznaczenie strontu w apatytach nakraplając roztwory azotanów na elektrody miedziane i wzbudzając w iskrze. Jako wzorzec wewnętrzny zastosował linię baru 455,04 nm, liniami analitycznymi były: Sr 407,77 nm w zakresie stężeń 0,01—1%, i Sr 421,522 nm w zakresie od 1 do 10%.

Przy oznaczaniu zanieczyszczeń w preparatach węglanu strontu zastosowano również metodę spektrograficzną w celu oznaczenia magnezu, wapnia i baru. Ponieważ emisyjne widma spektralne ziem alkalicznych mają strukturę dosyć prostą, do analizy ich wystarcza aparatura średniej dyspersji. Ze względu na występowanie ostatnich linii wapnia i baru w pobliżu pasm cyjanowych zdecydowano się na użycie elektrod miedzianych, a nie węglowych. Jako wzorca wewnętrznego użyto linii lantanu, ponieważ stosunkowo łatwo go oczyścić od domieszek wapnia, magnezu i innych zanieczyszczeń pierwiastkami nie należącymi do ziem rzadkich.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

**Aparatura:** Analizy wykonano na spektrografie ISP-22 przy trój-soczewkowym oświetleniu szczeliny, szerokość szczeliny spektrografu wynosiła 0,015 mm, a wysokość 1 mm. Źródłem wzbudzenia był generator łuku prądu zmiennego PS-39, widma wzbudzano między elektrodami miedzianymi przy natężeniu prądu 4,5 do 5,5 A, przerwa elektrodowa 2,5 mm, czas ekspozycji 20 sek. Pomiary fotometryczne wykonano na fotometrze M II firmy Zeiss.

**Roztwory wzorcowe i badane:** Ze specjalnie doczyszczanych preparatów strontu, wapnia, magnezu i baru przygotowano roztwory wzorcowe o zmiennej zawartości oznaczanych pierwiastków. Ponieważ podstawowy preparat strontu podczas analizy spektralnej jakościowej wykazywał jeszcze obecność Mg, Ca i Ba, metodą dodatku wyznaczono ich zawartość resztkową i odpowiednio przeliczono skład procentowy roztworów wzorcowych. Roztwory wzorcowe oraz wszystkie badane sporządzano jako chlorki, używając wody redestylowanej i świeżo destylowanego azeotropu kwasu solnego. Do każdego roztworu dodawano taką ilość chlorku lantanu, aby w 10 cm<sup>3</sup> roztworu znajdowało się 0,010 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Badane preparaty węglanu strontu suszono w temp. 110°C do stałej masy i odważano 0,2850 g ( $\pm 0,2$  mg) do wysokiej zlewki po zwilżeniu wodą rozpuszczano ostrożnie pod przykryciem, zadając roztworem 2n HCl, następnie odmierzano roztwór wzorca wewnętrznego i rozcieńczano do 10 cm<sup>3</sup>.

Wykonanie oznaczeń: Na płasko ściętą powierzchnię ogrzanych do 60°C elektrod miedzianych (o średnicy 6 mm) nakraplano po 2 krople roztworu i odparowywano do sucha. Dla każdego roztworu wzorcowego i badanego nakraplano po 4 elektrody. Widma fotografowano na płytach spektralnych ORWO WO-3, wywoływano w wywoływaczu Agfa 1 i utrwalano w zwykłym utrwalaczu zakwaszonym. Na jednej płycie eksponowano roztwory wzorcowe i badane próbki, tak dobierając przedział stężeń oznaczanych pierwiastków, aby mieścił się w granicach stężeń przygotowanych roztworów wzorcowych. Najczęściej fotometrycznymi liniami były: La 379,4773 nm, Mg 285,2129 nm, Ca 422,6278 nm i Ba 455,403 nm, w razie potrzeby dobierano inne linie dla poszczególnych pierwiastków. Dla spektrogramów każdej płyty sporządzano wykresy krzywych pracy na podstawie średnich z czterech pomiarów fotometrycznych dla eksponowanego szeregu wzorców we współrzędnych  $I_g c$  i  $\Delta W$ . Oznaczenia wykonywano dla następujących zakresów stężeń poszczególnych pierwiastków: Mg — od 0,006 do 0,2%, Ca — od 0,003 do 0,7% i Ba — od 0,002 do 0,5%. W stosowanych warunkach wzbudzenia dla średnich zawartości w tych zakresach standardowe odchylenia pojedynczego pomiaru wynoszą: dla magnezu —  $1,44 \cdot 10^{-2}$ , dla wapnia —  $0,70 \cdot 10^{-2}$  i dla baru  $1,18 \cdot 10^{-2}$ .

W porównaniu z metodami kompleksometrycznymi i spektroskopii płomieniowej, ze względu na możliwość wykonania analizy 5 lub 6 próbek na jednej płycie, czas wykonania oznaczenia jednego z pierwiastków jest stosunkowo krótki.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Tackett S. L.: *Anal. Chem.* **41**, 1703 (1969).
2. Baker J. R., Pearson K. H.: *Anal. Chim. Acta* **50**, 255 (1970).
3. Попов Й., Ганев П.: *Тр. н.-и. ин. черна металургия* **2**, 423 (1966—1969); *Р.ж.* **17**, Г 134 (1970).
4. Kerber J. D., Barnett W. B.: *Atomic Absorpt. Newsletter* **8**, 113 (1969).
5. Золотавин В. Л., Букреев Ю., Ф., Музгин В. Н., Пророк М. М.: *Тр. ин-та химии, Уральский фил. АН СССР вып.* **17**, 159 (1970); *Р.ж.* **19** Г 136 (1970).
6. Tesařík V.: *Chem. průmysl.* **20**, 181 (1970).
7. Колесников Н. Н.: *Сборник „Методы анализа руд Кольского полуострова“*, Апатиты, 57 (1970); *Р.ж.* **17** Г 136 (1970).



## РЕЗЮМЕ

Описано спектрографическое количественное определение магния, кальция и бария в карбонате стронция. В качестве внутреннего стандарта использовали линию лантана. Пробы возбуждали в дуге переменного тока между медными электродами диаметром 6 мм. Спектры регистрировали при помощи спектрографа средней дисперсии ISP-22. Интервал определений составлял для Mg — 0,006—0,2%, Ca — 0,003—0,7%, Ba — 0,02—0,5%.

## SUMMARY

The quantitative spectrographic determination of magnesium, calcium and barium in strontium carbonate was described. The spectral line of lanthanum was selected as the internal standard. The samples were excited in the indirect current arc between the copper electrodes 6 mm in diameter. The spectra were registered by means of the medium spectrograph ISP-22. The range of determinations was from 0.006 to 0.2% for Mg, from 0.003 to 0.7% for Ca and from 0.02 to 0.05% for Ba, respectively.