

Laboratorní a výpočetní technika

STANOVENÍ ŽELEZA V MAGNEZITECH POTENCIOMETRICKOU TITRACÍ S INDIKACÍ FLUORIDOVOU ELEKTRODOU

ZDENA MOKRÁ, MILAN HENEK

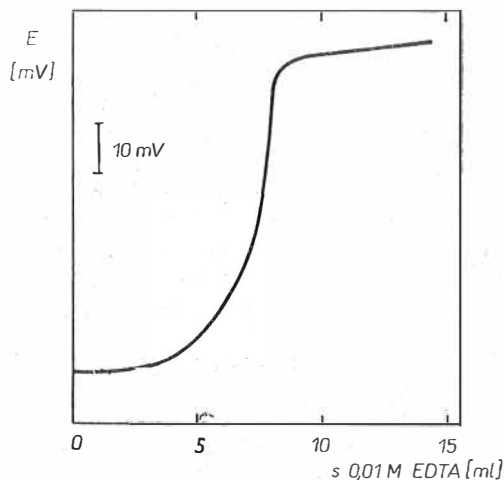
Katedra chemie stavební fakulty VUT, 662 38 Brno, Gorkého 7

Došlo 20. 6. 1978

Rychlá a jednoduchá titrační metoda přímého stanovení železa v magnezitech a magnezitových slínkách je založena na titraci železa EDTA v přítomnosti malého množství fluoridů na iontově selektivní fluoridovou elektrodu. Metodu lze aplikovat přímo v roztoku vzorku bez předchozího dělení.

ÚVOD

Iontově selektivní elektrody nacházejí stále širší uplatnění v nejrůznějších oblastech chemie. Jejich výhodou je poměrně dobrá přesnost při stanovení nízkých koncentrací a rychlost a jednoduchost stanovení, neboť ve většině případů lze elektrody použít přímo, bez předchozího dělení směsi.



Obr. 1. Titrační křivka stanovení Fe^{3+} chelatonem EDTA za indikace fluoridovou ISE.

V naší práci jsme použili fluoridovou iontově selektivní elektrodu ve funkci indikátoru pro chelatometrické stanovení železa v magnezitech a jejich slínkách. Použití fluoridové elektrody pro mikrostanovení železa popsal po teoretické stránce Schäfer [1], který se zabýval i rušivými vlivy některých dalších iontů. Princip metody záleží

v poznatku, že komplex železa s EDTA je, na rozdíl od komplexu hliníku, silnější než komplex železa s fluoridy. Přidáme-li tedy do slabě kyselého titrovaného roztoku vzorku malé množství fluoridů a pak titrujeme odměrným roztokem EDTA v přítomnosti fluoridové elektrody, vytěsni chelaton po vytitrování veškerého volného železa fluoridy z komplexů s železem, což se projeví změnou potenciálu fluoridové elektrody. V okamžiku, kdy jsou vytěsněny z komplexů se železem poslední fluoridové ionty, je ukončen růst potenciálu elektrody a prodléva na titrační křivce indikuje dosažení bodu ekvivalence (obr. 1).

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Přístroje

Bylo použito fluoridové iontové selektivní elektrody CRYTUR typ 09-17, Monokrystaly Turnov v kombinaci s kalomelovou elektrodou RADIOMETER. Měření bylo prováděno na pH-mV-metru RADIOMETER 25, k míchání bylo použito elektromagnetické míchačky.

Postup stanovení

Rozklad vzorků: Vzorky byly rozloženy zahříváním s 6 N kyselinou chlorovodíkovou s příměsí malého množství koncentrované kyseliny dusičné. Po ukončení rozkladu byl nerozpustný zbytek odfiltrován, v některých případech dále rozložen tavením s KOH ve stříbrném kelímku. Pokud je nerozpustného zbytku nepatrné množství a je bílý, není tavení třeba provádět, neboť zbytek již neobsahuje železo. Ze spojených podílů vzorku byl připraven zásobní roztok, ve kterém se potenciometricky titruje železo.

Úprava pH: Pro stanovení má velký význam, neboť v příliš kyselém prostředí se koncentrace přidaných fluoridových iontů snižuje vzhledem k tvorbě málo disociovaných molekul HF, popř. HF_2^- , při pH vyšším než 3 se již počíná uplatňovat hydrolyza Fe^{3+} . Optimální pH pro stanovení je 2,2 — před vlastním stanovením je třeba ho nastavit buď pomocí skleněné elektrody, nebo pHan papírku.

Titrace: Ze zásobního roztoku pipetujeme alikvotní podíl s obsahem 5–10 mg Fe^{3+} do teflonové nebo polyethylenové kádinky, upravíme pH na 2,2 a přidáme 1 kapku 0,01 M NaF. Za míchání na elektromagnetické míchače titrujeme v přítomnosti fluoridové a srovnávací kalomelové elektrody 0,01 M EDTA z mikrobyrety. Sestrojíme titrační křivku a z prodevy určíme ekvivalentní bod (obr. 1).

Tabulka I

Stanovení železa v modelových vzorcích

Vzorek	Fe_2O_3 dáno (mg)	Fe_2O_3 nalezeno (mg)	Počet stanovení	s
1	6,925	6,923	3	0,030
2	6,925	6,897	3	0,046
3	6,925	7,039	3	0,005
4	6,925	7,009	3	0,015

Tabulka I uvádí výsledky stanovení u modelových vzorků, které byly připraveny smísením roztoků kationtů v poměru, který odpovídá přibližně složení standardních vzorků magnezitů, které jsme měli k dispozici, tzn.: 3,5 % Fe_2O_3 , 0,3 % Al_2O_3 , 0,5 % SiO_2 , 3 % CaO a 40 % MgO .

Vzorek 1: 50 ml roztoku Fe^{3+} (0,1385 mg Fe_2O_3 /1 ml)

Vzorek 2: 50 ml roztoku Fe^{3+} ve směsi s 1 ml 0,1 M Ca^{2+}

Vzorek 3: 50 ml roztoku Fe^{3+} ve směsi s 0,1 M roztoky Al^{3+} , SiO_2 a 1 M roztokem Mg^{2+}

Vzorek 4: 50 ml roztoku Fe^{3+} ve směsi s roztoky všech kationtů (Al^{3+} , Ca^{2+} a SiO_2 přidány jako roztoky 0,1 M, Mg^{2+} jako roztok 1 M, aby byl zachován přibližně stejný objem. Kationty míseny v procentovém poměru, uvedeném výše u modelového vzorku).

Tabulka II uvádí výsledky stanovení u standardních vzorků magnezitů a jejich slínek.

Tabulka II

Stanovení železa v průmyslových vzorcích

Vzorek	Fe_2O_3 dáno (mg)	Fe_2O_3 nalezeno (mg)	Počet stano- vení	s
magnezit 1	3,75	3,83	5	0,034
magnezit 3	3,59	3,53	6	0,028
magnezit 3*)	3,59	3,58	3	0,059
magnezit 5	3,51	3,48	5	0,031
magnezit 7	2,38	2,28	3	0,029
magnezit 7*)	2,38	2,30	4	0,034
slínek 2	7,17	7,04	3	0,041
slínek 4	7,31	7,29	3	0,041
slínek 6	8,54	8,57	3	0,023
slínek 8*)	5,33	5,27	3	0,006

*) U těchto vzorků byl po rozkladu kyselinou nerozpustný zbytek vytaven s KOH a roztok přidán k filtrátu. V ostatních případech byl zásobní roztok připraven pouze rozpuštěním vzorku v kyselině a filtrací.

Ze série předběžných pokusů, provedených za účelem zjištění vlivu různého množství jednotlivých kationtů na stanovení, jsme zjistili, že stanovení nejvíc ovlivňuje přítomnost vápníku. V přítomnosti desetinásobného množství vápníku vzhledem k množství železa je záporná odchylka stanovení již 0,3 %. Jelikož je ale v magnezitech vápníku poměrně málo, zůstávají výsledky srovnatelné, jak ukazuje tab. I. Přítomnost hliníku, který tvoří s fluoridy pevnější komplex než s chelatonem, ovlivní stanovení i při desetinásobném přebytku hliníku v poměru k železu pouze nepatrně.

ZÁVĚR

Byla vypracována rychlá potenciometrická metoda chelatometrického stanovení železa v magnezitech a jejich slíncích s indikací iontově selektivní fluoridovou elektrodou. Stanovení je jednoduché, nenáročné na použité přístroje a přitom do-

statečně přesné. Velikou výhodou je možnost přímého stanovení v roztoku po rozpustění vzorku bez oddělení ostatních složek, takže ho lze velmi dobře použít pro sériové rozборы магнезитů а jejich slinůk. Při aplikaci na jiné typy surovin by však bylo nutné si nejprve ověřit, zda ostatní složky (např. velká množství vápníku) neruší а případně je oddělit.

Literatura

[1] Schäfer H.: *Z. anal. Chem.* 268, 349 (1974).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В МАГНЕЗИТАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ С ИНДИКАЦИЕЙ ФТОРИДНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Здена Мокра, Милан Генек

Кафедра химии строительного факультета Политехнического института, Брно

В работе предлагается опробованное быстрое и несложное титриметрическое определение железа в магнезитах и магнезитовых клинкерах. Определение основывается на том, что комплекс железа с EDTA в отличие от комплекса алюминия сильнее, чем комплекс железа с фторидами. Следовательно, потенциометрическое титрование железа можно проводить в присутствии небольшого количества фторидов раствором EDTA на вонно-селективный фторидный электрод. Пробы разлагаются 6 N хлористоводородной кислотой с примесью азотной кислоты с последующей плавкой нерастворимого остатка. Титрование можно проводить прямо в растворе пробы без отделения остальных катионов, но необходимо заранее обеспечить, чтобы среда имела величину рН точно 2,2, при которой определение протекает оптимально. Предлагаемый метод является достаточно быстрым, избирательным и нетребовательным сложной измерительной установки и при своей несложности и достаточно точным. Он особенно пригоден для серийных анализов сырья с высоким содержанием магния.

Рис. 1. Кривая титрования определения Fe^{3+} раствором EDTA при индикации фторидным электродом.

DETERMINATION OF IRON IN MAGNESITES BY POTENTIOMETRIC TITRATION USING FLUORIDE ELECTRODE INDICATION

Zdena Mokrá, Milan Henek

Department of Chemistry, Building Faculty, Technical University, Brno

A rapid and simple method for titrimetric determination of iron in magnesites and magnesite clinker has been elaborated and verified. The determination is based on the fact, that the iron complex with EDTA is stronger than that of iron with fluorides, as compared to the aluminium complex. For this reason potentiometric titration of iron may be carried out in the presence of small amounts of fluorides using EDTA standard solution and a specific ion fluoride electrode. The samples are decomposed by 6 N hydrochloric acid with an addition of nitric acid and by subsequent fusion of the insoluble residue. The titration can be effected directly in the sample solution without removing the other cations; however, the acidity has to be adjusted precisely at pH 2.2, which is optimum value for the determination. The method is rapid, selective and unexacting with respect to measuring apparatus, and provides a satisfactory accuracy. It can find advantageous application in routine analyses of raw materials of a high magnesium content.

Fig. 1. Titration curve of the determination of Fe^{3+} with EDTA using fluoride electrode indication.