

## Stanovení vápníku v kyselině vinné emisí plamenovou fotometrií

BOHUMIL TESAŘÍK, LACHEMA, n. p. Brno, závod Julia Fučíka, Kaznějov

547.476.3 : 546.41  
543.423

Jedním z prvků, které mají vliv na kvalitu kyseliny vinné je vápník. Podle ČSN [1] se obsah vápníku ( $\text{Ca}^{2+}$ ) v kyselině vinné stanovuje tak, že se sleduje bílý zákal vzniklý po přidání šfavelanu amonného a porovnává se standardy. Toto stanovení je velmi jednoduché a snadno proveditelné bez jakýchkoliv náročnějších zařízení; ovšem na druhé straně je metoda náročná na čas a získané výsledky jsou zatíženy značnou chybou. Z těchto důvodů nebyla tato metoda přijata při projednávání I. návrhu mezinárodního normalizačního doporučení pro kyselinu vinnou některými členskými státy RVHP.

Vzhledem k nedostatku vhodných specifických činidel a nepříznivému vlivu kyseliny vinné na spektrofotometrické stanovení vápníku, byla vypracována a ověřena metoda stanovení vápníku emisí plamenovou fotometrií a využity zkušenosti jiných autorů i vlastní ze stanovení tohoto prvku v minerálních kyselinách polovodičové čistoty [2–6].

Podle ČSN smí být obsah vápníku ( $\text{Ca}^{2+}$ ) v kyselině vinné u preparátu kvality „p. a.“ 0,002 % a u preparátu kvality „čistá“ 0,005 %. Vzhledem k těmto hodnotám bylo zvoleno pro vypracování vhodné metody koncentrační rozmezí 0,001 až 0,006 % Ca.

Plamenová fotometrie je jednou z fyzikálně chemických analytických metod, které nabývají v posledních letech stále většího významu i v průmyslových kontrolních laboratořích. Svědčí o tom nejen vzestupný počet pojednání v odborných časopisech, vydávání monografií věnovaných této metodě [2–4], ale i to, že v některých ČSN jsou jako kontrolní metody uváděny právě metody plamenové fotometrie. Také v mezinárodních normalizačních doporučeních RVHP se uvádějí a doporučují plamenově fotometrické metody stanovení příměsí Na, K, Ca a Sr [7].

Stanovení vápníku plamenovou fotometrií se používá v běžné analytické praxi méně, protože chování tohoto prvku (a všeobecně alkalických zemin) v plameni je složitější a při praktické aplikaci se vyskytují četné komplikace [8]. Na emisí vápníku má silný vliv mnoho činitelů, jejichž působení nebylo dosud jednoznačně vysvětleno a kromě toho se uplatňuje vzájemná koincidence záření s liniemi a pásy jiných prvků a sloučenin. Ve větší míře se uplatňují i vlastnosti topných plynů; nevýhodou je i relativně dosti vysoká excitační energie vápníku, a tím i jeho menší intenzita emise [2].

Při stanovení vápníku se zpravidla měří při třech vlnových délkách: Především to je rezonanční linie 422,7 nm, dále 554 nm, kde je maximum složitého pásu, a intenzivní molekulový pás 622 nm. Která z těchto vlnových délek je nejvýhodnější a která

umožňuje nejcitlivější stanovení, v tom se literární údaje značně rozcházejí [2, 8–10]. Pro filtrové přístroje bývá nejčastěji aplikována oblast 622 nm. Při volbě vlnové délky je však třeba kromě intenzity záření ještě vzít v úvahu koincidence záření a intenzitu pozadí.

Při stanovení vápníku v kyselině vinné připadají v úvahu rušivé vlivy sodíku a draslíku, které sice přímo nekoincidují, ale vytvářejí velmi intenzivní pozadí. Pokud se vápník stanovuje při vlnové délce 622 nm, vytváří poměrně blízko ležící dublet Na (590 nm) tak intenzivní pozadí, že při vyšších koncentracích tohoto prvku je stanovení Ca obtížné. Bylo zjištěno [27, 33], že při koncentracích do 100 mg Ca/100 ml roztoku nevadí ani desetinásobný přebytek sodíku; v koncentračním rozmezí od 100 do 500 mg Ca/100 ml roztoku se asi desetinásobným přebytkem Na snižuje intenzita emise vápníku o 5 až 20 %. Takovéto koncentrace Ca a Na nepřicházejí však při analýze kyseliny vinné v úvahu. Podle údajů některých autorů [8] draslík zvyšuje intenzitu emise v oblasti vlnových délek 550 až 620 nm v důsledku vzniku intenzivního pozadí. V literatuře [2, 3, 8] je možno najít údaje o vlivu dalších prvků, v jehož popisu se však různí autoři značně rozcházejí. U všech těchto a dalších údajů je nutno uvážit vždy i možný vliv odlišných experimentálních podmínek.

Na výsledky stanovení mohou mít nepříznivý vliv zhasínací rušivé vlivy, při kterých se uplatňují všechny prvky, které tvoří s vápníkem nesnadno těkající sloučeniny. Mezi prvky a anionty, které snižují intenzitu emise vápníku, je možno z hlediska naší problematiky počítat fosforečnany [2, 8, 12 až 14, 16], sírany [2, 8, 9, 14, 16], křemičitany [2, 8, 9, 17], hliník [2, 8, 15, 18–21] a železo [2, 8, 18, 19].

Vliv těchto prvků a aniontů lze rozdělit do dvou skupin:

a) Vliv síranového a fosforečnanového iontu na pokles intenzity emise vápníku se uplatňuje až do určité hodnoty molárního poměru stanovovaného a rušícího prvku a dalším přidavkem rušícího prvku se již její intenzita nemění (účinněji se projevují fosforečnany).

b) Vliv hliníku a křemičitanů se uplatňuje tak, že intenzita s rostoucí koncentrací rušícího prvku neustále klesá.

Rozdílné chování těchto dvou skupin vysvětlují autoři [2, 9, 22, 23] rozdílným bodem varu kyslíč-níků rušivých prvků.

Nejvýznamnější je vliv hliníku, který při stejném molárním zastoupení jako vápník snižuje jeho záření asi na polovinu; za přítomnosti n-propylalkoholu (viz dále) je toto snížení pouze asi 10 %. Vliv síranů je téměř zanedbatelný.



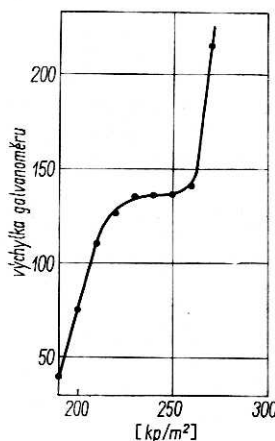
Ke snížení zhasínacího efektu jsou doporučována některá organická činidla (oxin, EDTA, acetylaceton, kyselina šťavelová, kyselina salicylová, alkoholy) [2] nebo přidání některého činidla, které umožní tzv. releasing effect (uvolnění stanoveného prvku z málo těkavé sloučeniny přidavkem prvku, který tvoří s rušící složkou méně rozpustné komplexy nebo který se přidává v přebytku) [2]. Při volbě některého z těchto prvků je třeba se řídit především hlediskem zářivých interferencí, molární účinností a cenou příslušné chemikálie. Literaturou je jako jeden z nejvhodnějších prvků pro tyto účely doporučován lanthan [2, 5, 23]. Ve vodných roztocích je možno snížit jeho přidavkem vliv hliníku na 5 %, v roztocích obsahujících n-propylalkohol je vliv hliníku odstraněn úplně.

Ke zvýšení citlivosti plamenové fotometrie se velmi často používá přidavků těkavých organických rozpouštědel do analyzovaných roztoků. Této problematice je věnováno mnoho prací [2, 5, 23, 25–27, 33], z nichž vyplývá, že organická rozpouštědla jednak ovlivňují transportní pochody, jednak i teplotu plamene.

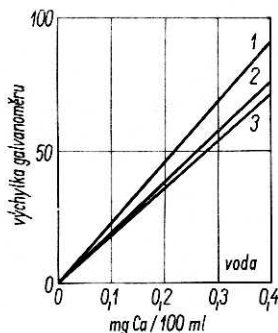
#### Pokusná část

Všechna měření se konala na plamenovém fotometru s rozprašovací komorou s filtry (Zeiss, model III). Při instalaci, justaci a vlastním měření je třeba zachovávat všechny zásady pro dosažení správných a přesných výsledků, uvedených v práci [2]. Asi po osmi až deseti měřeních je třeba vyčistit dýzy a sítku v Meckerově hořáku, v nichž při práci s poměrně koncentrovanými roztoky krystaluje kyselina vinná. Vzhledem k tomu, že rozsah stanovovaných koncentrací vápníku je tak nízký, že se projevují rušivé difúzní vlivy ze skleněných a jiných používaných nádob i další kontaminační vlivy, byla zvláštní pozornost věnována čištění nádobí a přechovávání roztoků.

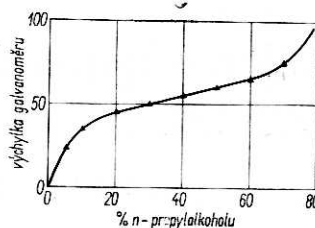
Energetickým zdrojem byl acetylén-vzduchový plamen, jehož teplota je 2125 °C. Tlak vzduchu byl udržován na hodnotě normálního pracovního přetlaku 0,4 kp/cm<sup>2</sup>. Nejvýhodnější tlak acetylénu je nutno zjistit experimentálně; pro zjištění tohoto



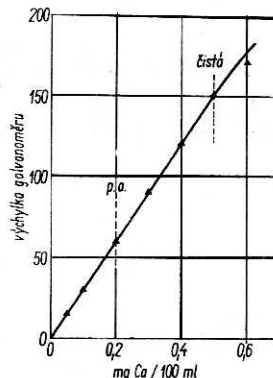
Obr. 1. Zjišťování optimálního tlaku acetylénu



Obr. 2. Vliv různých organických rozpouštědel na citlivost stanovení Ca  
1 — n-propylalkohol; 2 — izo-propylalkohol; 3 — etylalkohol; 4 — voda



Obr. 3. Závislost intenzity emise Ca na množství přidávaného n-propylalkoholu pro koncentraci Ca 0,4 mg/100 ml



Obr. 4. Kalibrační křivka pro stanovení Ca

parametru se při konstantním tlaku vzduchu rozprašoval standard střední koncentrace s přidavkem kyseliny vinné při různých tlacích acetylénu. Vynesemím do grafu (obr. 1) byla získána křivka, znázorňující přibližně funkci třetího stupně. Nejprůpustnější tlak v námi používané aparatuře byl 240 až 2,0 kp/m<sup>2</sup>.

Literární údaje o tom, která z vlnových délek pro stanovení vápníku je nejvýhodnější a která umožňuje nejcitlivější stanovení se rozcházejí. Na několika vzorcích kyseliny vinné a syntetických standardech byla jako nejvýhodnější zjištěna oblast molekulového pásu 622 nm. Intenzita emise vápníku při vlnových délkách 422,7 nm a 554 nm byla asi 10krát menší.

#### Vliv organických rozpouštědel

a) V první sérii pokusů byl zjišťován vliv přidavku organických těkavých rozpouštědel na zvýšení citlivosti stanovení vápníku. K roztoku 10 g kyseliny vinné + 20 mg La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 0,4 mg Ca bylo přidáno vždy 50 ml organického rozpouštědla a doplněno vodou do 100 ml. Výsledky měření jsou znázorněny na obr. 2. Číselné hodnoty jsou vztaheny na roztok, který obsahuje jako rozpouštědlo jen demineralizovanou vodu.

Ve shodě s literárními údaji se jeví z hlediska zvyšování citlivosti emise vápníku nejvýhodnější n-propylalkohol, s nímž se konaly také další pokusy.

b) V druhé sérii pokusů bylo k roztokům stejného složení přidáno postupně 0 až 70 ml n-propylalkoholu a doplněno vodou do 100 ml. Získané výsledky jsou graficky znázorněny na obr. 3. Vznik emise vápníku neprobíhá lineárně. Se stoupající koncentrací nejdříve stoupá intenzita, po dosažení koncentrace n-propylalkoholu asi 25 % se přírůstek zmenší a další podstatné zvýšení nastane až asi při koncentraci 70 % (kdy se však přivádí do plamene nadbytek paliva a je zapotřebí snížit tlak acetylénu, jestliže se má pracovat s nesvitivým plamenem).

Jako optimální byl zvolen přídavek 50 ml n-propylalkoholu, který způsobuje dostatečné zvýšení intenzity emise vápníku.

#### Roztoky a chemikálie

Základní roztok Ca obsahuje 1 mg Ca/1 ml; při-



praví se rozpouštěním 2,4972 g uhlíkatu vápenatého p. a. v malém přebytku kyseliny chlorovodíkové (1:1), odpařením na vodní lázni do sucha, rozpouštěním odparku ve vodě a doplněním na 1000 ml. Roztok se uchová v polyetylénové láhvi.

HCl p. a. (1:1).

Dusičnan lanthanitý  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  p. a. (nebo jiná sloučenina lanthanu rozpustná ve vodě).

N-propylalkohol p. a.

Přístroj: Fotometr s rozprašovací komorou (filtrův, Zeiss, model III).

Plamen: Acetylén-vzduch.

Měřený pás: Ca 622 nm [filtr Zeiss Ca 63 J].

Koncentrační rozsah: 0,1 až 0,6 Ca/100 ml.

#### Sestrojování kalibrační křivky

Do odměrných baněk objemu 100 ml se odpipetuje dělenou pipetou postupně 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 ml standardního roztoku Ca (tj. 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 mg Ca), přidá 50 ml n-propylalkoholu, 20 mg  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  a doplní po značku demineralizovanou vodou. Po promíchání se roztoky proměří způsobem uvedeným v pracovním postupu. Z naměřených hodnot se sestrojí kalibrační křivka, tak, že se nanáší výchyly galvanoměru v závislosti na koncentraci vápníku, vyjádřené v mg/100 ml (obr. 4).

#### Pracovní postup

10 g analyzované kyseliny vinné se naváží do odměrné baňky objemu 100 ml, rozpustí asi ve 40 ml demineralizované vody, přidá 50 ml n-propylalkoholu, 20 mg  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  doplní vodou po značku a promíchá.

Galvanoměr se nastaví tak, aby výchylka pro standard 1 byla nulová. Potom se postupně rozprašují další standardní roztoky, po nich vlastní vzorek; nastavení nuly a standardů se opakuje, až získané hodnoty souhlasí. Rovněž po každém druhém až třetím vzorku je třeba kontrolovat nulu přístroje a některý ze standardů a podmínky upravit tak, aby získané hodnoty odpovídaly kalibrační křivce. Z kalibrační křivky se odečte množství vápníku odpovídající výchyce.

#### Výpočet

$$\% \text{ Ca} = \frac{100}{a},$$

kde  $a$  je množství vápníku odečtené z kalibrační křivky (mg/100 ml).

V popsaném provedení vykazovala metoda systematickou zápornou chybu 13 % při 95 % hladině významnosti. Při výpočtu vápníku ve vzorcích je možno ji eliminovat zavedením korekčního faktoru.

#### Závěr

Byla vypracována metoda pro stanovení vápníku v kyselině vinné, v rozmezí 0,001 až 0,006 % Ca. K analýze se používá emisní plamenové fotometrie; měří se na Zeissově plamenovém fotometru, který patří k základnímu vybavení většiny laboratoří.

Metoda je do značné míry univerzální a byla aplikována i při stanovení vápníku ve vinnanech, v kyselině citrónové a citronanech, v kobaltnatých a nikelnatých solích, alkoholech aj.

#### Literatura

- [1] ČSN 68 6317 „Kyselina vinná“.
- [2] Dvořák, J. - Rubeška, I. - Rezáč, Z.: Laboratorní praxe plamenové fotometrie, SNTL, Praha 1967.
- [3] Herrmann, R.: Plamenová fotometrie, SVTL, Bratislava 1961.
- [4] Gaydon, A. G.: The Spectroscopy of Flames, Chapman and Hall, Londýn 1957.
- [5] Dvořák, J. - Mišková, I. - Mareček, J. - Ditz, J.: „Chem. průmysl“, 15, 1965: 308.
- [6] Dvořák, J. - Mareček, J. - Ditz, J.: Závěrečná zpráva VÚAnCh v Ústí nad Labem, čís. 359, 1964.
- [7] Mezinárodní doporučení RVHP — plamenové fotometrická metoda stanovení obsahu příměsí Na, K, Ca a Sr (předběžný návrh na mikrofilmu).
- [8] Dvořák, J. - Rezáč, Z.: „Chem. listy“, 53, 1959: 1113.
- [9] Schuhknecht, W. - Schinkel, H.: „Z. anal. Chem.“, 160, 1958: 23.
- [10] Burriel - Martí, F. - Remírez - Muñoz, J.: Flame Photometry, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1957.
- [11] Schuhknecht, W.: „Z. anal. Chem.“, 157, 1957: 338.
- [12] Riehm, H.: „Z. anal. Chem.“, 128, 1948: 249.
- [13] Leyton, L.: „Analyst“, 79, 1954: 497.
- [14] Baker, G. L. - Johnson, L. H.: „Anal. Chem.“, 26, 1954: 465.
- [15] Pungor, E. - Zapp, E. E.: Microchim. Acta 1957, 150.
- [16] Skarzynski, J. - Panucz, H.: „Chemia Anal. (Warsaw)“, 3, 1958: 533.
- [17] Rhyter, L. H.: „Anal. Chem.“, 29, 1957: 1528.
- [18] Ettre, K. - Adam, J.: „Z. anal. Chem.“, 155, 1957: 105.
- [19] Roy, N.: „Anal. Chem.“, 28, 1956: 34.
- [20] Rusanov, A. K. - Bodunkov, B. I.: „Zavodskaja lab.“, 5, 1935: 841.
- [21] Schuhknecht, W.: „Optik“, 10, 1953: 245.
- [22] Alkemade, C. T. J. - Voorhies, M. H.: „Z. anal. Chem.“, 163, 1958: 91.
- [23] Zolotov, Ju. A. - Kuzmin, N. M.: „Ž. anal. chim.“, 22, 1967: 773.
- [24] Dvořák, J. - Rubeška, I.: „Chem. listy“, 57, 1963: 561.
- [25] Dvořák, J.: „Chem. listy“, 54, 1960: 28.
- [26] Dvořák, J. - Novobilský, V.: „Acta Chim. Acad. Sci. Hung.“, 30, 1962: 365.
- [27] Robinson, J. W.: „Anal. Chim. Acta“, 23, 1960: 479.
- [28] Schuhknecht, W. - Ingbert, S.: „Optik“, 10, 1953: 269.
- [29] Rubeška, I.: „Chem. listy“, 59, 1965: 1119.
- [30] Rezáč, Z. - Dvořák, J.: „Z. anal. Chem.“, 174, 1960: 96.
- [31] Svoboda, V.: „Chem. listy“, 55, 1961: 1035.
- [32] Dvořák, J. - Rezáč, Z.: „Chem. listy“, 63, 1959: 588.
- [33] Tesařík, B.: Stanovení sodíku, draslíku a vápníku v kobaltnatých a nikelnatých solích emisní plamenovou fotometrií, Výzkumná zpráva n. p. Lachema, Z-110-68.

Lektoroval RNDr. Milán Karvánek, CSc.

Došlo do redakce 22. 4. 1968

#### ПРИМЕНЕНИЕ ЭМИССИОННОЙ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ В ВИННОЙ КИСЛОТЕ

В статье описывается новый метод разработанный для определения кальция в винной кислоте в пределах его концентрации от 0,001 до 0,006 %. Метод основан на применении эмиссионной пламенной фотометрии и имеет до значительной степени универсальный характер. Так напр. он дал хорошие результаты при определении кальция в солях винной кислоты, в лимонной кислоте, солях лимонной кислоты итд.

#### KALZIUM-BESTIMMUNG IN WEIN- SÄURE MITTELS EMISSIONS-FLAM- ME-PHOTOMETRIE

Es wurde eine Methode zur Kalziumbestimmung in Weinsäure in dem Bereich 0,001 bis 0,006 % Ca ausgearbeitet. Zur Analyse wird die Emissions-Flamme-Photometrie verwendet. Die Methode ist universal und wurde zur Kalziumbestimmung in Tartaraten, Zitronensäure, Zitrat-ten u. a. appliziert.



#### APPLICATION OF EMISSION FLAME PHOTOMETRY TO THE DETERMINA- TION OF CALCIUM IN TARTARIC ACID

A new emission flame photometric method which has been recently developed permits to determine calcium in tartaric acid with concentrations ranging from 0,001 to 0,006 %. The method is to a great extent a universal one and has been used successfully for the determination of calcium in tartrates, citric acid, citrates etc.