

# ZHODNOCENÍ FOTOMETRICKÉ METODY STANOVENÍ $\text{TiO}_2$ V KŘEMIČITÝCH PÍSCÍCH POMOCÍ 2-HYDROXY-5-KARBOXYFENYLFLUORONU

JAROMÍR VRBSKÝ, JAROSLAV FOGL, KAREL ECKSCHLAGER\*

*Katedra anal. chemie VŠCHT, Praha, Ústav anorg. chemie ČSAV, Praha\**

Došlo 25. 3. 1974

*Absorbance titaničitého komplexu se studovaným derivátem fluoronu při pH 1,8 a za přítomnosti polyvinylalkoholu byla měřena při vlnové délce 570 nm. Protože uvažované materiály mohou obsahovat i vanad, byla studována jeho reakce s 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronom za podmínek, jaké jsou při stanovení titanu na standardních roztocích obsahujících 0,05—50 mgV/50 ml.*

*Rušivý vliv se zřetelněji projevuje až při stonásobném přebytku vanadu vůči titanu. Takový poměr obou uvedených prvků však u tohoto typu materiálu není běžný. Rušivý vliv železitých solí byl odstraněn redukcí kyselinou askorbovou na sůl železnatou.*

*Metoda stanovení obsahu  $\text{TiO}_2$  2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronom byla porovnána s metodou tironovou na šesti různých vzorcích písku. Výsledky, získané oběma metodami, jeví dobrou vzájemnou shodu, přičemž hodnoty obdržené za použití 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronu jsou o něco přesnější a vlastní měření absorbance je v tomto případě citlivější.*

## ÚVOD

Řada provozních laboratoří silikátového průmyslu používá pro stanovení i malých obsahů  $\text{TiO}_2 < 0,1 \%$  fotometrické metody založené na měření intenzity zbarvení peroxotitaničité kyseliny [1]. V těchto případech je však nutno vycházet z větších navážek vzorku a měření absorbance roztoku provádět v 5 cm květech.

Některé předpisy a normy doporučují k stanovení malých obsahů  $\text{TiO}_2$  fotometrickou metodou za použití kyseliny chromotropové [2] nebo 1,2-dihydroxybenzen-3,5-disulfonanu sodného („tironu“) [3]. Tiron poskytuje s  $\text{TiO}^{2+}$  žluté zbarvení, které se nemění v širokém rozsahu pH (4,3—9,6). Maximum absorpce Ti-tironového komplexu leží při vlnové délce 380 nm. Činidlo však reaguje s celou řadou dalších iontů, mj. s ionty  $\text{Fe}^{3+}$ , s nimiž poskytuje červeně zbarvený komplex, jehož  $\lambda_{\text{max}}$  je při 560 nm. Rozdílná maxima absorpce Ti- a Fe-komplexů umožňují stanovení obou těchto prvků vedle sebe. Při stanovení  $\text{TiO}_2$  je však nutné zredukovat  $\text{Fe}^{3+}$  dithioničitanem sodným nebo kyselinou askorbovou na  $\text{Fe}^{2+}$ . Protože při vlnové délce 360 nm působí rušivě dithioničitan sodný navržený autory k redukcí  $\text{Fe}^{3+}$ , měří se absorbance Ti-komplexu při vlnové délce 410 nm v prostředí o pH 4,7 (za použití acetátového tlumivého roztoku). Rušivě působí rovněž ionty  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  a  $\text{UO}_2^{2+}$ , jakož i celá řada dalších iontů, které poskytují při vyšších koncentracích s tironem žlutě zbarvené komplexy nebo spotřebovávající činidlo za vzniku bezbarvých komplexů. Metoda tironová je po metodě peroxidové velmi rozšířená i v našich provozních laboratořích.

Naše práce navazuje na předcházející sdělení, zabývající se stanovením Ti

v hliníkových slitinách [4] a v silikátových materiálech [5] za pomoci 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronu, který svojí citlivostí a selektivitou je vhodným činidlem pro  $Ti^{IV}$ .

### EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Metodu jsme aplikovali pro stanovení  $TiO_2$  v křemičitých píscích s obsahem 0,04—0,8 %  $TiO_2$  a získané výsledky jsme porovnali s hodnotami získanými metodou tironovou (tab. I).

*Tabulka I*

Obsah  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  a  $V_2O_5$  ve vzorcích písků

Vz. č.	$Fe_2O_3$ (%)	$TiO_2$ (%)	$V_2O_5$ (%)
1	0,094	0,045	—
2	0,134	0,053	$1 \cdot 10^{-4}$
3	0,117	0,12	—
4	0,209	0,40	$1,4 \cdot 10^{-4}$
5	0,193	0,49	—
6	0,672	0,87	$3,4 \cdot 10^{-4}$

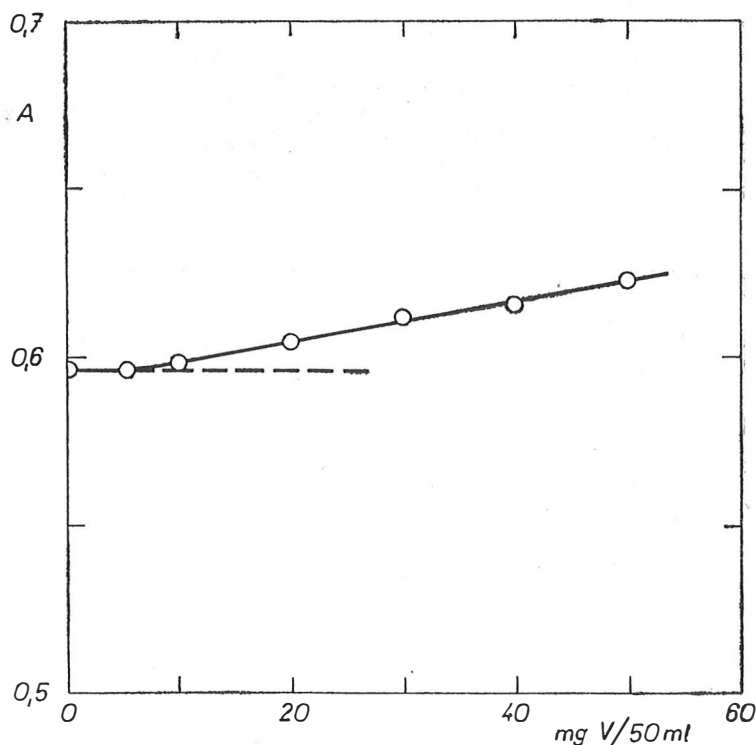
Obsah  $Fe_2O_3$  a  $TiO_2$  byl stanoven fotometrickou metodou pomocí kyseliny sulfosalicylové [6], resp. tironu [7]. Fotometrická měření byla provedena na spektrofotometru Spekol s kyvetovými nastavci EK 1 a EK 5 a přídatným zesilovačem „Spekol zv“ za použití skleněných kyvet o tloušťce vrstvy 1 cm a 5 cm.

Obsah  $V_2O_5$  byl stanoven atomovou absorpcí v Centrálních laboratořích VŠCHT.

Studium reakčních podmínek titaničité soli s 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronem, jakož i optimální podmínky pro stanovení kyslíčnicku titaničitého v silikátovém materiálu pomocí tohoto činidla byly podrobně popsány již dříve [5]. V této práci je rovněž studováno odstranění nebo potlačení rušivého účinku solí železitých a hlinitých. Zde bychom chtěli pouze podrobněji rozebrat vliv solí vanadu na stanovení kyslíčnicku titaničitého.

#### Studium vlivu solí vanadičných a vanadičitých na stanovení $TiO_2$

Soli vanadičité a vanadičné reagují se studovaným činidlem rovněž za tvorby oranžově zbarvených komplexů. Optimální podmínky pro tuto reakci jsou při vyšších hodnotách pH (3—4), než při jakých se měří absorbance titaničitého komplexu. Pro kvantitativní zhodnocení vlivu vanadu byl do odměrných baněk objemu 50 ml odměřen příslušný objem standardního roztoku titaničité soli odpovídající 50  $\mu g$   $TiO_2$  a vzrůstající množství roztoku vanadičnanu amonného známé koncentrace. Po přidavku všech reakčních složek a za stejných podmínek jako v případě stanovení  $TiO_2$  byla měřena absorbance těchto roztoků proti slepému pokusu. Působením kyseliny askorbové (přidávané za účelem redukce solí  $Fe^{3+}$ ) dochází i k redukci sloučenin  $V^V$  na  $V^{IV}$ , takže při daném pH je možno uvažovat, že vlastní komplexotvorné reakce se



Obr. 1. Vliv iontů  $VO^{2+}$  na absorbanci Ti-fluoronového komplexu. Čárkovane vyznačená čára odpovídá absorbanci samotného Ti-komplexu; plná čára odpovídá absorbanci Ti-komplexu za přítomnosti vanadu.

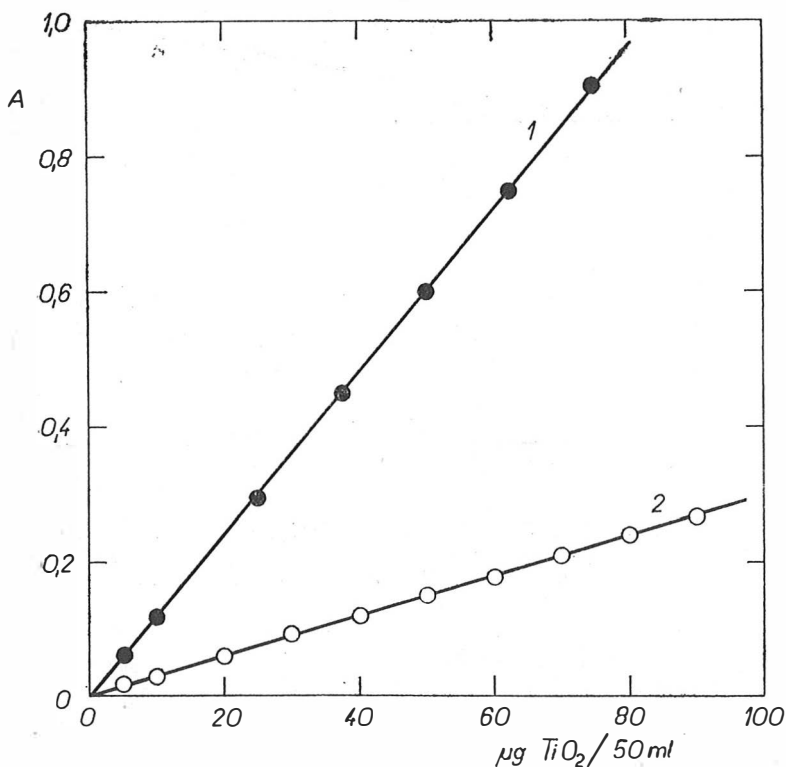
zúčastňují ionty  $VO^{2+}$ . Jak je vidět z obr. 1, začíná se vliv absorbance vanadylového komplexu zřetelněji projevovat teprve při koncentraci asi 5 mg V/50 ml, což je přibližně stonásobek průměrného obsahu titanu v proměřovaných roztocích vzorků. Rušivý účinek vanadu je tedy při podmínkách stanovení  $TiO_2$  značně potlačen a vzhledem k možným koncentracím vanadu ve vzorcích tohoto typu je možno jej zcela zanedbat.

Postup pro stanovení obsahu  $TiO_2$  ve vzorcích křemičitého písku

#### Použité chemikálie a roztoky

2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoron:  $1 \cdot 10^{-3}$  M roztok v methanolu  
 tiron (fy Lachema): 4 % vodný roztok  
 kyselina fluorovodíková 38–40 %ní p. p. (Spol. pro chem. a hut. výr.)  
 kyselina sírová konc. p. a.  
 kyselina askorbová ČsL-3: 5 %ní roztok  
 dvojsíran draselný p. a. (fy Reachim, SSSR)  
 tlumivý roztok o pH 1,8 (viz práce [5]).  
 polyvinylalkohol, Mowiol N 70–98: 0,5 %ní vodný roztok.

Při stanovení obsahu kysličníku titaničitého ve vzorcích se pracovalo přesně podle postupu uvedeného v předcházející práci [5]. Veškeré použité chemikálie byly čistoty p. a.. Pro vysoký obsah  $\text{SiO}_2$  byly vzorky rozkládány kyselinou fluorovodíkovou. Navážka 0,2–1,0 g vzorku byla odkouřena pod infralampou v Pt kelímku se směsí 5 ml kyseliny fluorovodíkové a 0,3 ml kyseliny sírové do bílých dýmů  $\text{SO}_3$ . Po přidavku dalších 5 ml kyseliny fluorovodíkové a opětovném odpaření se do kelímku přidalo 2–3 g dvojsíranu draselného a opatrným



Obr. 2. Kalibrační křivky pro stanovení  $\text{TiO}_2$ .  
 1. metoda 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronová;  
 2. metoda tironová.

vytavením se zbylý podíl převedl do roztoku. Po vychladnutí byla tavenina vyloužena malým množstvím horké vody s přidavkem asi 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a po dokonalém rozpuštění převedena kvantitativně do odměrné baňky obsahu 100 ml, resp. 250 ml. K vlastnímu měření pak byl odebrán úměrný podíl.

Srovnávací metodou byla metoda tironová [7], která je dosud jednou z nej-používanějších při stanovení malých obsahů  $\text{TiO}_2$ . Její nevýhodou však je, že stanovení kysličníku titaničitého je rušeno přítomností solí vanadičných. Pro porovnání citlivosti obou metod jsou na obr. 2 zobrazeny kalibrační křivky pro stanovení  $\text{TiO}_2$  oběma činidly.

Tabulka II

Výsledky stanovení  $TiO_2$  ve vzorcích písků metodou tironovou a za použití 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronu

Vz.č.	navážka [g]	tiron					2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoron				
		aliquot. podíl	[%] $TiO_2$ $x_1$	prů- měr $\bar{x}$	$s$	$v$ [%]	aliquot. podíl	[%] $TiO_2$ $x_1$	prů- měr $\bar{x}$	$s$	$v$ [%]
1	0,7002	20/100	0,045	0,045	0,0019	4,22	10/100	0,046	0,045	0,0020	4,44
	1,2009	10/100	0,043								
	0,6562	20/100	0,047								
	0,9162	20/100	0,044								
	0,5081	20/100	0,043								
	0,5006	20/100	0,044								
	0,5816	20/100	0,045								
	0,4348	20/100	0,049								
2	0,7535	20/100	0,050	0,053	0,003	5,83	10/100	0,049	0,050	0,0016	3,20
	0,5552	20/100	0,058								
	0,7462	20/100	0,051								
	0,5144	20/100	0,055								
	0,5335	20/100	0,054								
	0,5032	20/100	0,051								
3	1,1206	5/100	0,119	0,12	0,0057	4,75	2/100	0,12	0,12	0,0042	3,50
	0,3107	5/100	0,124								
	0,5656	10/100	0,123								
	0,7513	10/100	0,120								
	0,4553	10/100	0,124								
	0,5740	10/100	0,121								
	0,4421	5/100	0,41				0,40	0,0077			
0,4201	5/250	0,40									
0,5551	5/250	0,39									
0,5266	5/250	0,40									
0,4725	5/250	0,40									
0,4849	5/250	0,41									
5	0,5019	10/250	0,50	0,49	0,010	2,04	5/250	0,50	0,50	0,012	2,40
	0,7600	10/250	0,49								
	0,6075	10/250	0,48								
	0,7385	10/250	0,50								
	0,4789	—	—								
	0,4138	—	—								
6	0,0967	10/250	0,88	0,87	0,024	2,75	5/250	0,91	0,90	0,024	2,67
	0,1198	10/250	0,90								
	0,1004	10/250	0,85								
	0,1155	10/250	0,91								
	0,1332	10/250	0,85								
	0,1128	10/250	0,90								
	0,1052	10/250	0,86								
	0,1195	10/250	0,86								
	0,1393	10/250	0,85								
	0,1438	—	—								
	0,1048	—	—								

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky analýz provedených oběma metodami u šesti různých vzorků písku jsou uvedeny v tab. II. Výsledky jednotlivých stanovení jsou uspořádány podle velikosti. Hodnoty směrodatné odchylky  $s$  a variačního koeficientu  $v$  byly počítány ze součtu čtverců odchylek od průměru, tedy pomocí vztahů

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}; \quad v = \frac{100 s}{\bar{x}_i} \quad (1a, b)$$

Z porovnání hodnot  $s$  a  $v$  v tab. II je zřejmé, že směrodatná odchylka  $s$  je přímo závislá na obsahu  $\text{TiO}_2$  a variační koeficient  $v$  se příliš nemění; spíše vykazuje jen určitou variabilitu okolo průměrné hodnoty.

K porovnání výsledků, získaných použitím tironu a 2-hydroxy-5-karboxy-fenylfluoronu, bylo použito Studentova [8]  $t$ -testu pro hladinu významnosti  $\alpha = 0,05$ . Protože hodnota směrodatné odchylky je závislá na obsahu  $\text{TiO}_2$  a ten je pro jednotlivé vzorky různý, je provedeno porovnání pro každý vzorek zvlášť. Za testovací kritérium, jehož hodnota byla porovnávána s tabelovanou kritickou hodnotou  $t_k$ , bylo užito výrazu

$$t = \frac{|\bar{x}_T - \bar{x}_F|}{\sqrt{s_{T,F}^2}} \quad (2)$$

Zde znamená  $\bar{x}$  průměrný výsledek a indexy T, popř. F, označují analytickou metodu (T = tiron, F = 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoron). Ve vztahu (2) je

$$s_{T,F}^2 = \frac{(n_F + n_T) \cdot (n_F s_T^2 + n_T s_F^2)}{n_F n_T (n_F + n_T)} \quad (3)$$

přičemž  $n$  znamená počet stanovení a  $s$  směrodatnou odchylku, určenou pro každý vzorek a analytickou metodu pomocí vztahu (1a). Výsledky testování jsou uvedeny v tab. III; z ní je patrné, že v žádném případě nebyl  $t$ -testem prokázán statisticky významný rozdíl. Rozdílnost výsledků získaných oběma metodami je tedy v mezích náhodné pokusné chyby.

Tabulka III

Testování výsledků získaných metodou tironovou a použitím 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronu

Vz. č.	tiron			2-hydroxy-5-karboxy-fenylfluoron			$\bar{x}_T - \bar{x}_F$	$t$	$t_k$	$n_T/n_F$
	$\bar{x}_T$	$s_T$	$v_T$	$\bar{x}_F$	$s_F$	$v_F$				
1	0,045	0,0019	5,22	0,045	0,0020	4,44	0,000	0,00 < 2,15	8/8	
2	0,053	0,0031	5,83	0,050	0,0016	3,20	0,003	1,93 < 2,23	6/6	
3	0,12	0,0057	4,75	0,12	0,0042	3,50	0,00	0,00 < 2,23	6/6	
4	0,40	0,0077	5,19	0,39	0,0090	2,31	0,01	1,89 < 2,23	6/6	
5	0,49	0,010	2,04	0,50	0,012	2,40	0,01	1,25 < 2,31	4/6	
6	0,87	0,024	2,75	0,90	0,024	2,67	0,03	2,00 < 2,12	9/9	

Obě metody byly porovnány i co do své citlivosti a přesnosti. Z praktického hlediska je za daných reakčních podmínek citlivost charakterizována hodnotou podmíněného absorpčního koeficientu, který je pro fluoron  $k_F = 4,78 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litr} \cdot \text{cm}^{-1}$  a pro tiron  $k_T = 1,21 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litr} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Stanovení  $TiO_2$  provedené za použití 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronu je tedy citlivější než za použití tironu. Tím lze alespoň do jisté míry vysvětlit i poněkud větší přesnost stanovení, provedených s použitím derivátu fluoronu. Průměrný variační koeficient je u derivátu fluoronu  $v = 3,08 \%$ , kdežto u tironu  $v = 4,13 \%$ . Mezi oběma porovnávanými metodami není co do správnosti podstatný rozdíl a pro obsahy od 0,05 % do 1,0 %  $TiO_2$  je jen malý rozdíl, pokud jde o jejich přesnost a citlivost, přičemž metoda s použitím fluoronu je poněkud přesnější a citlivější. Obě metody mají téměř konstantní variační koeficient  $v$  a poměrně vysokou citlivost; jsou tedy vhodné pro stanovení až stopových obsahů  $TiO_2$ .

Byla porovnána též oblast optimálního využití obou metod, která může být určena touto úvahou: Aby neúměrně nestoupla celková chyba stanovení, nelze navazovat méně než asi 100 mg, a aby navážka byla zvládnutelná, nelze navazovat víc než asi 1,5 g vzorku. Po rozkladu se dá připravit zásobní roztok a pipetovat z něj alikvotní podíl. Horní hranice použitelnosti je limitována tím, že při malé navážce a při pipetování malého alikvotního podílu vzrůstá rychle celková chyba stanovení. Nechceme-li měřit absorpenci větší než  $A = 0,8$  a chceme-li mít přitom maximální relativní chybu vážení a pipetování asi 1 %, je horní hranice použitelnosti metody s použitím tironu dána obsahem asi 5 %  $TiO_2$  a s použitím fluoronu obsahem asi 1 %  $TiO_2$ . Mez stanovitelnosti, tj. nejnížší stanovitelné množství, může být určeno podle Kaiserova kritéria [9], [10] v podstatě jako nejmenší, statisticky od nuly rozlišitelné množství  $TiO_2$ . Nehledě k tomu, že způsob určení meze stanovitelnosti je stále předmětem diskusí, bude pro náš účel výhodnější určit dolní hranici praktické použitelnosti obou metod, a to tak, že budeme požadovat, aby měřená absorbance měla hodnotu nejméně 0,1 při navážce 1,5 g, kterou zpracujeme celou k analýze. Pak vyjde pro tironovou metodu  $2 \cdot 10^{-3} \%$   $TiO_2$  a pro metodu s použitím fluoronu  $6 \cdot 10^{-4} \%$   $TiO_2$  jakožto dolní hranice praktické použitelnosti obou metod pro analýzu písků, event. ostatních surovin keramického průmyslu. Hodnoty dolní a horní hranice použitelnosti a některé matematicko-statistické charakteristiky obou metod jsou uvedeny v tab. IV.

Užitečnou hodnotou pro praxi je tzv. přesnost, tj. dovolená shoda dvou paralelních stanovení. Určuje se podle vztahu

$$R_{\max} = a \cdot s, \quad (4)$$

kde koeficient  $a$  najdeme v tabulkách pro předem zvolenou hladinu významnosti. Pro  $\alpha = 0,05$  je dovolená difference dvou paralelních stanovení  $a = 2,77$ . Zde však není možno určit jedinou hodnotu dovolené difference pro celou oblast praktické použitelnosti, protože hodnota směrodatné odchylky  $s$  se mění podle obsahu  $TiO_2$ . Poměrně konstantní, ovšem s určitou variabilitou kolem průměrné hodnoty, zůstává variační koeficient  $v$ . Dosadíme-li do rovnice (4) ze vztahu (1b) hodnotu  $s$ , obdržíme pro dovolenou diferenci

$$R_{\max} = a \cdot \frac{v x_i}{100}, \quad (5)$$

*Tabulka IV*

Matematicko-statistické charakteristiky obou metod pro stanovení  $\text{TiO}_2$  v křemičitých písech

	Tiron	Fluoron
Průměrný variační koef.	4,13 %	3,08 %
Podmíněný absorpční koef.	$1,21 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litr} \cdot \text{cm}^{-1}$	$4,78 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litr} \cdot \text{sm}^{-1}$
Horní hranice prakt. použit.	$\sim 5 \% \text{ TiO}_2$	$\sim 1 \% \text{ TiO}_2$
Dolní hranice prakt. použit.	$\sim 2 \cdot 10^{-3} \% \text{ TiO}_2$	$\sim 6 \cdot 10^{-4} \% \text{ TiO}_2$
Přesnost $R_{\max}$		
pro: $1 \cdot 10^{-3} \% \text{ TiO}_2$	—	$8,5 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-3} \% \text{ TiO}_2$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2} \% \text{ TiO}_2$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-1} \% \text{ TiO}_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
1 % $\text{TiO}_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$
5 % $\text{TiO}_2$	$5,7 \cdot 10^{-1}$	—
Shodnost dvou laboratoří $d$		
pro: $1 \cdot 10^{-3} \% \text{ TiO}_2$	—	$5,6 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3} \% \text{ TiO}_2$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-2} \% \text{ TiO}_2$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-1} \% \text{ TiO}_2$	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
1 % $\text{TiO}_2$	$7,6 \cdot 10^{-1}$	—

resp. po dosazení tabelované hodnoty  $a$  a známých hodnot  $v$  pro závislost  $R_{\max}$  na obsahu  $\text{TiO}_2$ , tj. na  $x_i$ , pro tironovou metodu  $R_{\max} = 0,114 \cdot x_i$  a pro metodu za použití fluoronu  $R_{\max} = 0,085 \cdot x_i$ . Několik hodnot přesnosti, tj. dovolené difference paralelních stanovení pro různé obsahy  $x_i = \% \text{ TiO}_2$ , je uvedeno v tab. IV. Zcela obdobně je třeba počítat i hodnoty shodnosti mezi dvěma laboratořemi pro různé obsahy  $x_i = \% \text{ TiO}_2$ . Shodnost je třeba určit z výsledků, získaných v několika různých laboratořích podle vztahu

$$d = t_k \cdot s \cdot \sqrt{2}, \quad (6)$$

kde  $s$  je průměrná směrodatná odchylka, získaná ve více laboratořích, a hodnota  $t_k$  je tabelovaná kritická hodnota Studentova rozdělení. Zcela orientačně byla určena hodnota shodnosti za předpokladu, že v tab. II uvedené hodnoty variačních koeficientů mohou být pokládány za průměrné dosazením do (6) z (1b); podle rovnice

$$d = 0,127 \cdot v \cdot x_i \cdot \sqrt{2} = 0,183 \cdot v \cdot x_i, \quad (7)$$

pro  $t$  při hladině významnosti  $\alpha = 0,05$ . Pro obě metody a několik hodnot  $x_i = \% \text{ TiO}_2$  jsou uvedeny v tab. IV.

Matematicko-statistické zhodnocení metody stanovení  $\text{TiO}_2$  s použitím 2-hydroxy-5-karboxyfenylfluoronu prokázalo, že metoda je vhodná pro praktické analýzy křemičitých písků, protože je dostatečně přesná a citlivá, a to dokonce přesnější než metoda tironová, běžně používaná k tomuto účelu.



Výhodou popsané metody je také to, že pracuje v kyselejších prostředích a stanovení není ovlivněno ionty VO<sup>2+</sup> až do 100násobného přebytku vůči TiO<sup>2+</sup>. Optimální oblast použitelnosti fotometrické metody za pomoci derivátu fluoronu spadá do oblasti obvyklého obsahu TiO<sub>2</sub> v křemičitých píscích. Matematicko-statistické zhodnocení metody bylo provedeno na základě výsledků analýz reprezentativních vzorků písků a nikoliv na modelových vzorcích, takže jeho závěry mohou být využity při praktickém použití metody v kontrolních laboratorních závodech.

#### Literatura

- [1] Blanchet M. L., Malaprade L.: *Chim. Anal.* 49, 11 (1967).
- [2] Paleček M.: *Moderní metody sklářských rozborů*, str. 104, SNTL, Praha 1964.
- [3] Yoe J. H., Armstrong A. R.: *Anal. Chem.* 19, 100 (1947).
- [4] Vrbský J., Fogl J.: *Sborník VŠCHT Praha*, H 7, 75, (1971).
- [5] Vrbský J., Fogl J.: *Silikáty* 14, 363 (1970).
- [6] Lange B.: *Kolorimetrische Analyse*, str. 149, Verlag Chemie, Weinheim 1956.
- [7] Stanton R. E.: *Rapid Methods of Trace Analysis for Geochemical Application*, str. 84, E. Arnold, London 1966.
- [8] „Student“ (Gosset W. G.): *Biometrika* 6, 1 (1908).
- [9] Kaiser H.: *Z. Anal. Chem.* 209, 1 (1965).
- [10] Kaiser H.: *Z. Anal. Chem.* 216, 80 (1966).

### ОЦЕНКА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ TiO<sub>2</sub> В СИЛИКАТНЫХ ПЕСКАХ С ПОМОЩЬЮ 2-ОКСИ-5-КАРБОКСИФЕНИЛФЛУОРОНА

Яромир Врбски, Ярослав Фогл, Карел Экшлагер\*

*Кафедра аналитической химии Химико-технологического института Прага;  
Институт неорганической химии ЧСАН, Прага\**

Известный метод определения двуокиси титана в керамическом сырье с помощью 2-окси-5-карбоксифенилфлуорона авторами используется для силикатных песков. Преимущество метода заключается в том, что комплекс образуется в сравнительно кислой среде, вследствие чего его образованию не могут мешать металлические ионы, очень часто встречающиеся в таком виде материала. В виду того, что в силикатных песках содержится, как правило, даже ванадий, реакция реактива с ванадиевокислыми солями исследовалась в условиях, в которых определяется титан, с помощью стандартных растворов, содержащих 0,05—50 мг V/50 мл. Мешающее влияние ванадия оказывается только при стократном избытке ванадия по отношению к титану, однако такое отношение обоих элементов у материалов рассматриваемого типа встречается весьма редко. Мешающее действие солей трехвалентного железа устраняется восстановлением Fe<sup>3+</sup> аскорбиновой кислотой на соль двухвалентного железа.

В качестве сравнительного метода использовали тироновый метод, который более чувствителен по сравнению с перекисным методом. Определение содержания двуокиси титана с помощью обоих методов проводили у шести разных проб силикатных песков. Полученные результаты статистически обработали, а именно как относительно чувствительности, так и точности. Из величины обусловленного коэффициента абсорбции (для флуорона  $k_F = 4,78 \cdot 10^4$  мол<sup>-1</sup> · литр · см<sup>-1</sup>, для тирона  $k_T = 1,21 \cdot 10^4$  мол<sup>-1</sup> · литр · см<sup>-1</sup>) видно, что метод определения двуокиси титана с помощью 2-окси-5-карбоксифенилфлуорона является несколько более чувствительным. Далее установили ширший предел практической применимости обоих методов и совпадающие результаты для двух параллельных определений согласно содержанию двуокиси титана.

На основании математико-статистической обработки результатов определения двуокиси титана в силикатных песках с помощью обоих методов было доказано, что оба метода пригодны для исследуемого материала. Значение предлагаемой работы заключается прежде всего в том, что обработку проводили на пробах силикатных песков, содержащих  $10^{-1}$ — $10^{-2}$  %  $\text{TiO}_2$ , а не на стандартных смесях.

*Рис. 1. Влияние ионов  $\text{VO}^{2+}$  на поглощение Ti-флуоронового комплекса: — — — поглощение отдельного Ti-комплекса; — — — поглощение Ti-комплекса в присутствии ванадия.*

*Рис. 2. Кривые калибровки для определения  $\text{TiO}_2$ : 1 — 2-окси-5-карбоксихенилфлуороновый метод, 2 — тироновый метод.*

## EVALUATION OF THE PHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF $\text{TiO}_2$ IN SILICA SANDS WITH THE USE OF 2-HYDROXY-5-CARBOXYPHENYL FLUORONE

Jaromír Vrbský, Jaroslav Fogl, Karel Eckschlager\*

*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague  
Institute of Inorganic Chemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague\**

The authors deal with an earlier described method for the determination of titanium dioxide in ceramic raw materials by means of 2-hydroxy-5-carboxyphenylfluorone, as applied in the analysis of silica sands. The method has the advantage that the complex is formed in a relatively acid medium so that the formation is not interfered with by metal ions currently present in the material. Since vanadium is usually also present, the reaction of the reagent with vanadium salts was also studied under conditions arising in the determination of titanium, using standard solutions containing from 0.05 to 50 mg V per 50 ml. The interfering effect of vanadium was found to take place with a hundred-fold excess of vanadium over titanium. However, such a ratio of the two elements does not practically arise. The interfering effect of ferric salts was eliminated by reducing  $\text{Fe}^{3+}$  to  $\text{Fe}^{2+}$  by means of ascorbic acid.

The tirone method, which is more sensitive than the peroxidic one, was used as a standard method. The content of  $\text{TiO}_2$  was determined by both methods in six different samples of silica sands. The results obtained were processed statistically from the standpoint of sensitivity and accuracy. The values of conditional absorption coefficient (for fluorone  $k_F = 4.78 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litre} \cdot \text{cm}^{-1}$ , for tirone  $k_T = 1.21 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litre} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) indicate that the method of  $\text{TiO}_2$  determination using 2-hydroxy-5-carboxyphenylfluorone is somewhat more sensitive. The bottom limit of practical applicability of both methods has also been established together with the degree of equality for two parallel determinations according to  $\text{TiO}_2$  content.

Mathematico-statistical evaluation of the results of  $\text{TiO}_2$  determination in silica sands for both methods has shown that both methods are suitable for the material in question. The present study is significant in that the evaluation was carried out on sand samples containing  $10^{-1}$  to  $10^{-2}$  %  $\text{TiO}_2$ , and not on model mixtures.

*Fig. 1. The effect of  $\text{VO}^{2+}$  on the absorbance of Ti-fluorone complex. Dashed line represents absorbance of Ti-complex alone; full line to the absorbance of Ti-complex in the presence of vanadium.*

*Fig. 2. Standard curve for  $\text{TiO}_2$  determination.  
1. 2-hydroxy-5-carboxyphenyl fluorone method  
2. tirone method.*