

Laboratorní a výpočetní technika

STANOVENÍ VÁPNIKU A HOŘČÍKU V MAGNEZITECH
A JEJICH SLÍNCÍCH POTENCIOMETRICKOU TITRACÍ
S INDIKACÍ MĚDĚNOU NEBO STŘÍBRNOU IONTOVĚ
SELEKTIVNÍ ELEKTRODOU

ZDENA MOKRÁ, MILAN HENEK

Stavební fakulta Vysokého učení technického v Brně, katedra chemie, Gorkého 7, 662 38 Brno

Došlo 14. 9. 1978

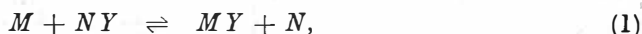
Je popsána rychlá titrační metoda stanovení vápníku a hořčíku v surovinách, které obsahují větší množství hořčíku. Stanovení obou složek se provádí chelometrickou titrací, při čemž indikátorem je buď měděná, nebo stříbrná iontově selektivní elektroda. Metody lze použít přímo v roztoku rozloženého vzorku bez předchozího oddělení ostatních složek. Byla ověřena její vhodnost pro sériové rozbory magnezitů.

ÚVOD

Při rozborech nerostných surovin ještě stále nebylo uspokojivě vyřešeno stanovení vápníku v přítomnosti velkých množství hořčíku. Problém byl již mnohokrát řešen nejrůznějšími způsoby. O některých je zmínka v práci [1], která stanovení vápníku v těchto typech surovin řeší bipotenciometrickou titrací chelonem EGTA (ethylenglykol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'- tetraoctová kyselina). EGTA je ideálním titračním činidlem pro vápník, neboť na rozdíl od ostatních chelonů vykazuje značný rozdíl ve velikosti konstant stability s vápníkem a hořčíkem [2]. Jelikož se ale doposud nepodařilo pro stanovení vápníku chelonem EGTA navrhnout vhodný barevný indikátor, je třeba indikaci bodu ekvivalence řešit jinými způsoby. Někteří autoři použili potenciometrické indikace za použití rtuťové elektrody [3], jiní pro čisté roztoky vápníku a hořčíku použili elektrody stříbrné [4]. O možnosti použití měděné elektrody se zmiňuje Schröder, který studoval tvorbu komplexů mědi s EGTA [5]. Na podkladě těchto dvou posledních zmíněných teoretických prací [4], [5] byly v této práci jako indikátory těchto titrací vyzkoušeny iontově selektivní elektrody (ISE) měděná a stříbrná.

TEORETICKÁ ČÁST

Stanovení nejrůznějších kationtů potenciometrickou titrací za indikace ISE, které nejsou na tyto kationty citlivé, je založeno na principu vytěsňovacích selektivních titrací [6]. Při vhodném poměru velikostí stabilních konstant elektrodoových kovů a kovů stanovovaných lze provést chelometrickou titraci v přítomnosti nepatrného množství iontu kovu elektrody (např. Cu^{2+} , Ag^+). V soustavě probíhá reakce:



kde M je stanovovaný kov (v našem případě vápník),

N — elektrodový kov (v našem případě stříbro nebo měď),

Y — ligand chelátotvorného činidla (v našem případě EGTA).

Nyní mohou nastat dva případy: 1. Konstanta stability titrovaného kovu N s chelonem Y je podstatně větší, než stabilitní konstanta elektrodového kovu M s tímto chelonem; pak je rovnováha rovnice (1) posunuta napravo. Kov M reaguje po celou dobu titrace s chelonem přednostně, takže potenciál indikační elektrody, který je dán koncentrací nepatrného množství přidaného iontu kovu N , se nemění. V ekvivalentním bodě pak zreaguje i kov N , čímž nastává změna potenciálu. Aby změna byla dostatečně velká a titrační chyba únosná, je potřeba, aby stabilitní konstanta kovu N s chelonem byla řádově alespoň 10^7 .

2. Konstanta stability titrovaného kovu M s chelonem je podstatně menší, než stabilitní konstanta elektrodového kovu N . Rovnováha reakce (1) je v tomto případě posunuta téměř zcela vlevo, takže nenastává substituce kovu N v přidaném chelonátu stanovovaným kovem M . Systému lze i v tomto případě použít k indikaci ekvivalentního bodu. Koncentrace volného kationtu kovu N je v tomto případě velmi malá ve srovnání s koncentrací jeho komplexu NY , ale přece jen ovlivňuje potenciál indikační elektrody, který je dán Nernstovou rovnicí (např. pro měděnou ISE, kdy $N = \text{Cu}$)

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + 0,03 \log [\text{Cu}], \quad (2)$$

kde E_{Cu}^0 je formální potenciál indikační elektrody, zahrnující též vliv iotové síly a případných vedlejších reakcí.

Vydáme-li ze vztahu pro rovnovážnou konstantu rovnice (1)

$$K = \frac{[\text{Cu}] \cdot [MY]}{[M] \cdot [\text{Cu}Y]} = \frac{K_{MY}}{K_{\text{Cu}Y}} \quad (3)$$

a dosadíme-li do rovnice (2), dostáváme pro potenciál indikační měděné elektrody vztah

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + 0,03 \log \frac{K_{MY}}{K_{\text{Cu}Y}} + 0,03 \log [\text{Cu}Y] + 0,03 \log \frac{[M]}{[MY]}. \quad (4)$$

Koncentrace $\text{Cu}Y$ se během titrace téměř nemění, neboť rovnováha rovnice (1) je téměř zcela vlevo, ale uplatňuje se čtvrtý člen rovnice (4), koncentrační poměr $[M]/[MY]$. Tento poměr má na začátku titrace hodnotu vysokou, na konci však velmi nízkou, takže potenciál indikační elektrody v ekvivalentním bodě náhle poklesne, a to tím více, čím více je rovnováha rovnice (1) posunuta vlevo.

Za účelem prověření obou typů těchto indikačních systémů bylo v práci použito jednak elektrody stříbrné (první případ), jednak elektrody měděné (druhý případ,

Tabulka I

Srovnání konstant stability komplexů některých kationtů s chelony EGTA a EDTA [2]

Kation	EDTA			EGTA		
	$\log K_{MY}$	Prostředí M	Teplota $^{\circ}\text{C}$	$\log K_{MY}$	Prostředí	Teplota
Ag^+	7,31	0,1 KNO_3	25	6,88	0,1 KNO_3	20
Cu^{2+}	18,80	0,1 KNO_3	20	17,71	0,1 KNO_3	20
Ca^{2+}	10,70	0,1 KNO_3	20	10,97	0,1 KNO_3	20
Mg^{2+}	8,69	0,1 KNO_3	20	5,20	0,1 KNO_3	20
Fe^{3+}	25,10	0,1 NaClO_4	20	20,50	0,1 NaClO_4	25
Al^{3+}	16,7	0,1 KNO_3	20	13,90	0,2 NaClO_4	25

viz tab. I). Oba systémy se hodí pro stanovení vápníku; bod ekvivalence leží prakticky v bodě inflexe titrační křivky, je-li zředění titračním činidlem zanedbatelné a ustálování potenciálu ISE dostatečně rychlé.

Při titraci na stříbrnou elektrodu je rovnováha reakce (1) posunuta vpravo. I zde záleží změna potenciálu na poměru $[M]/[MY]$, ale jelikož je po celou dobu titrace přítomno i určité množství Ag^+ , které přechází do komplexu až v ekvivalentním bodě po vytitrování veškerého vápníku, je zde potenciální skok menší. Přesto ale dostačí k určení ekvivalentního bodu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Přístroje

Milivolt — pH Meter 25 (Radiometer, Copenhagen)
Skleněná elektroda Radiometer, typ G 202 C
Kalomelová elektroda Radiometer
Růžičkova selektroda F 3000 Radiometer, upravená pro citlivost na Cu^{2+} ionty
Měděná ISE CRYTUR, typ 29-17
Elektromagnetická míchačka
Schellbachova mikrobyreta 10 ml s dělením na setiny ml
Kapalinový solný můstek, naplněný nasyceným roztokem KNO_3 .

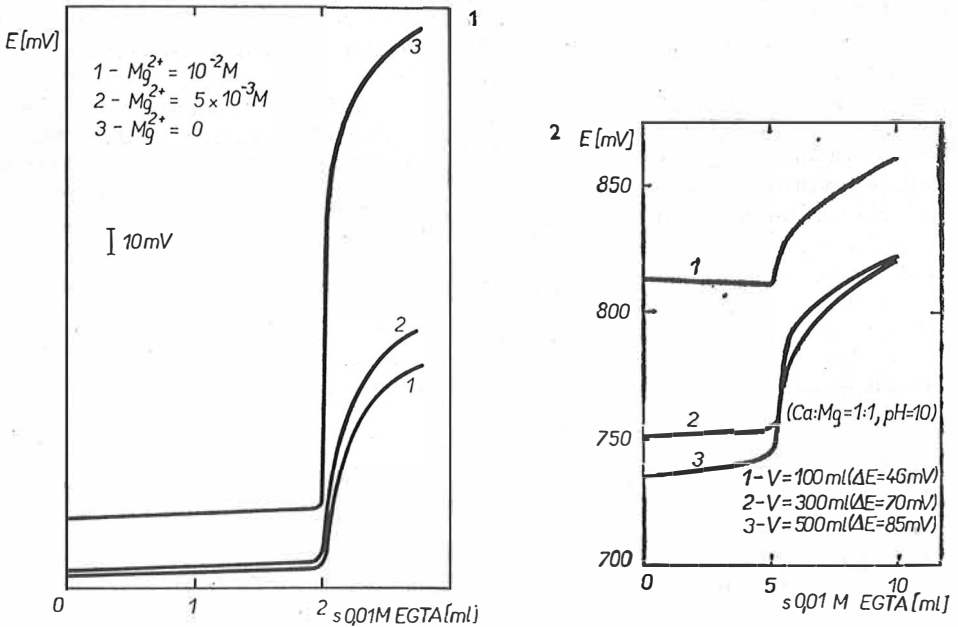
Roztoky

Chelon EGTA (SERVA, NSR), 0,01 M roztok
Chelon EDTA (Lachema, n. p.), 0,01 M roztok
Ag EGTA, připravený smísením ekvimolárních množství 0,01 M— $AgNO_3$ a 0,01 M—EGTA
Cu EGTA, připravený smísením ekvimolárních množství 0,01 M— $Cu(NO_3)_2$ a 0,01 M—EGTA
Tlumivé roztoky: amoniakální (pH 10) a boraxový (pH 10) tlumivý roztok
Roztoky kationtů pro přípravu modelových vzorků.

Metodika

Příprava vzorků:

Při stanovení vápníku v modelových vzorcích pipetujeme přímo potřebné množství roztoků jednotlivých kationtů a případně zředíme, aby konečný objem byl 100 ml. Průmyslové vzorky magnezitů a jejich slínek (navážky 1—2 g) byly rozkládány povařením s 50 ml 5 N HCl s příměsí asi 3 ml konc. HNO_3 . Po rozkladu byl nerozpustný zbytek odfiltrován a filtrát doplněn v odměrné baňce na 500 ml. Nerozložitelný podíl na filtru, kterého je u těchto vzorků nepatrné množství, není pro stanovení vápníku a hořčíku třeba dále rozkládat, protože pokusně bylo zjištěno, že veškerý vápník a hořčík přechází do filtrátu. Je-li nerozpustného zbytku větší množství, je třeba kombinovat kyselý rozklad s jeho alkalickým tavením. Filtrát je možno přímo použít pro stanovení vápníku, nebo je možno hydrolyticky odstranit rušivé kationty Al^{3+} a Fe^{3+} [8], což je vhodné zejména při práci se stříbrnou ISE. Hydrolytickým vylučováním se odstraní též převážná část křemíku. Pro odstranění trojmocných kationtů lze též použít srážení hexamethylenetetraminem.



Obr. 1. Křivky titrace vápníku v přítomnosti hořčíku chelonem EGTA (Stříbrná ISE, $10^{-3} Ca^{2+}$ $10^{-6} M Ag$ EGTA, pH = 10).

Obr. 2. Vliv zředění roztoku na velikost potenciálního skoku v bodě ekvivalence při titraci vápníku v přítomnosti hořčíku (Růžičkova selektroda).

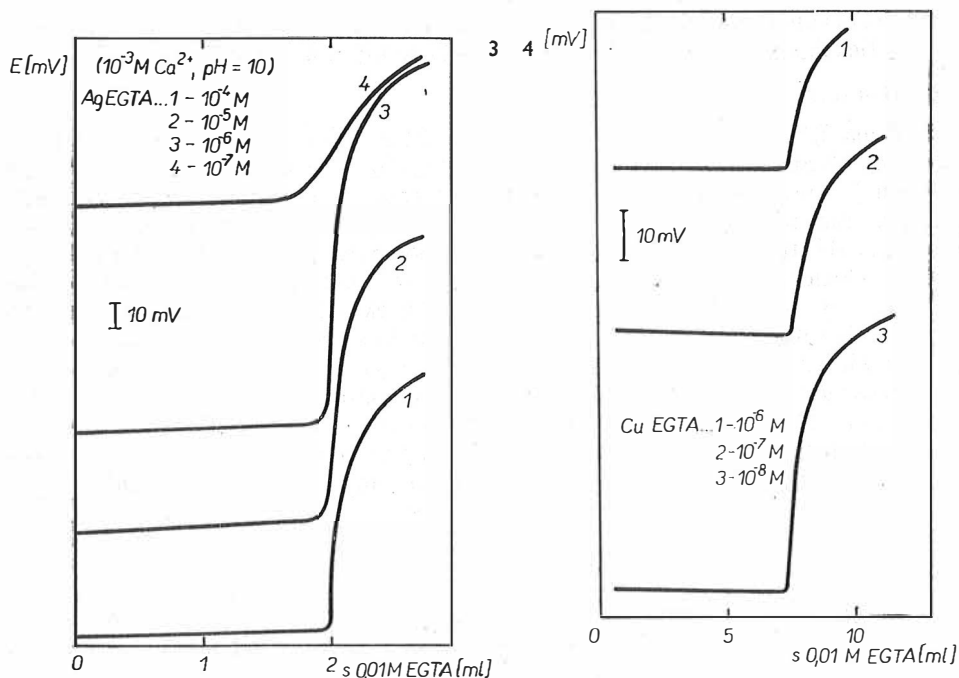
Tabulka II

Složení průmyslových vzorků (standardů)

Vzorek	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Ztráta žíháním %
Magnezit 1	0,45	3,75	0,33	3,45	41,90	49,94
Magnezit 2	0,63	3,59	0,40	2,25	42,98	49,74
Magnezit 3	0,20	3,51	0,24	2,15	43,35	50,42
Slínek 1	1,10	7,17	0,37	7,05	78,10	5,17
Slínek 2	1,50	7,31	0,51	5,16	82,13	1,97
Slínek 3	0,55	8,54	0,35	2,19	87,54	0,18
Slínek 4	1,15	8,53	0,54	4,55	86,76	1,01

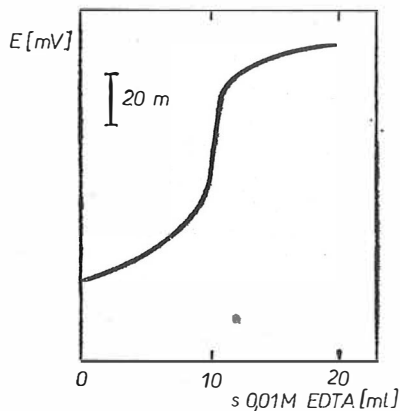
Postup stanovení na měděnou selektrodu:

Růžičkova selektroda se upraví podle firemního návodu [9] tak, aby měla citlivost na Cu^{2+} ionty. Při použití měděné ISE CRYTUR se kalibrací překontroluje správná funkce elektrody. Pro stanovení vápníku se odpipetuje alikvotní část zásobního roztoku s obsahem 2–3 mg Ca^{2+} , zředí, přidavkem asi 5 ml amoniakálního pufru se pH upraví na 10 (kontrola pHan papírkem) a přidají se tři kapky $10^{-3} M$ Cu EGTA. Při běžných stanoveních se titruje objem 100 ml, při velkých přebytečných hořčíku se objem úměrně zvětší (obr. 2). Nyní se za míchání konstantní rychlostí na míchačce titruje 0,01 M EGTA v přítomnosti měděné ISE a kalomelové



Obr. 3. Vliv koncentrace indikátorového kovu na tvar titrační křivky vápníku a velikost potenciálního skoku (Stříbrná ISE).

Obr. 4. Vliv koncentrace indikátorového kovu na tvar titrační křivky vápníku a velikost potenciálního skoku (Růžičkova selektroda).



Obr. 5. Křivka titrace sumy vápníku a hořčíku chelonem EDTA (Růžičkova selektroda, $5 \cdot 10^{-4}$ M Ca^{2+} , $5 \cdot 10^{-4}$ M Mg^{2+} , $\text{pH} = 10$).

elektrody a potenciál se po ustálení (několik sekund) zapisuje v závislosti na přidávku EGTA. Bod ekvivalence se určí z grafického průběhu titrace a zlomu titrační křivky. Při stanovení sumy vápníku a hořčíku se postupuje obdobně, ale titračním činidlem je 0,01 M EDTA (obr. 5). Obsah hořčíku se vypočte z rozdílu tohoto stanovení

a stanovení vápníku. U vzorků s většími podíly rušivých složek (Fe, Al, Mn) použijeme hydrolytického oddělení těchto iontů octanem sodným podle [8].

Postup stanovení na stříbrnou ISE:

Stříbrná ISE se přechovává na vzduchu. Před jejím použitím se přesvědčíme kalibrací v různě koncentrovaných roztocích AgNO_3 o její správné funkci. Při tomto postupu je nutné použít solného můstku. Ke stanovení vápníku se pipetuje opět alikvotní část zásobního roztoku, připraveného stejně jako v předchozím případě. Jelikož je ale stříbrná elektroda citlivější na rušivé vlivy, je vhodné použít hydrolytického oddělení rušivých iontů. Roztok se vhodně zředí, přidá se 5 ml boraxového pufu (úprava pH na 10), tři kapky 10^{-3} M Ag EGTA (konečná koncentrace Ag EGTA v roztoku je asi 10^{-6} M, viz obr. 3) a pomocí solného můstku naplněného nasyceným KNO_3 se spojí s měrnou stříbrnou a srovnávací kalomelovou elektrodou. Za rovnoměrného míchání na míchače se titruje 0,01 M EGTA a ze zlomu titrační křivky se určí bod ekvivalence. Jelikož stříbrná ISE je značně citlivá a na zanášení své membrány reaguje zpomalenou a zhoršenou odezvou, je mezi jednotlivými měřeními vhodné ji opláchnout destilovanou vodou, popř. překontrolovat kalibraci.

DISKUSE A VÝSLEDKY

Za účelem prověření dvou typů indikačních systémů a posouzení jejich vhodnosti pro chelometrické stanovení vápníku, popř. hořčíku byla vyzkoušena jednak měděná Růžičkova selektroda a dále stříbrná ISE v kombinaci se srovnávací elektrodou kalomelovou. Obě metodiky byly vyzkoušeny jednak na modelových vzorcích (tab. III), jednak na standardních vzorcích magnezitů a jejich slínek (tab. IV). Bylo zjištěno, že oba systémy se hodí pro stanovení vápníku i v přítomnosti několika násobného přebytku hořčíku. Bod ekvivalence leží prakticky v bodě inflexe titrační křivky, je-li zředění titračním činidlem zanedbatelné a ustalování potenciálu ISE dostatečně rychlé. Indikace je tím přesnější, čím je větší strmost titrační křivky (změna koncentrace kovu M viz obr. 2).

Na velikost změny potenciálu má ovšem také vliv přítomnost dalších kationtů ve vzorku, v případě magnezitů hlavně hořčíku, který je zde ve velkém přebytku. Komplex hořčíku s EGTA je sice velmi slabý (tab. I), ale po překročení ekvivalentního bodu se počne tvořit, což sníží potenciální skok, který je tím menší, čím vyšší je obsah hořčíku (obr. 1). Aby se tomuto snížení předešlo, je vhodné pracovat v silně zředěných roztocích, neboť zředěním reakční směsi dvou kationtů se dosáhne lepšího rozlišení a větší změny pM (obr. 2).

I koncentrace přidávaného elektrodového kovu (Ag^+ , Cu^{2+}), který se přidává buď jako volný kation, nebo ve formě chelonátu s EGTA, má vliv na výraznost potenciálního skoku. Vzhledem k přesnosti stanovení má být co nejnižší, ale klesne-li pod určitou hranici, je změna potenciálu příliš malá a zlom křivky rozvleklý, což se projevuje hlavně při použití stříbrné elektrody (obr. 3 a 4).

Z ostatních prvků, které jsou při stanovení přítomny, je především nutno uvažovat o železe, hliníku a křemíku. Obsah všech těchto prvků je v magnezitech velmi nízký a jelikož tyto kationty při uvedeném pH komplexy s EGTA netvoří, lze stanovení provést v jejich přítomnosti bez předchozího dělení. Je-li ale jejich obsah v některých surovinách vyšší, sráží se při pH 10 jejich hydroxidy a výsledky stanovení vápníku mohou být vlivem absorpce sníženy. V tomto případě je lépe je předem hydrolyticky vyloučit [8] a oddělit filtrací.

Tabulka III

Stanovení vápníku a hořčíku v modelových vzorcích^{a)}

Stříbrná ISE:			
CaO dáno mg	CaO stanoveno mg	Počet stanovení	Směrodatná odchylka
5,78	5,76 ^{b)}	3	0,05
5,78	5,63 ^{c)}	3	0,08
Měděná selektroda:			
CaO dáno mg	CaO stanoveno mg	Počet stanovení	Směrodatná
5,26	5,27	3	0,01
Modelový vzorek ^{d)}			
MgO dáno mg	Mg stanoveno mg	Počet stanovení	Směrodatná odchylka
1,232	1,234	3	0,00

a) Modelové vzorky pro stanovení vápníku byly připraveny smísením roztoků jednotlivých složek v poměru, který odpovídá průměrnému složení našich vzorků magnezitů: 0,5 % SiO₂; 3,5 % Fe₂O₃; 0,3 % Al₂O₃; 3,0 % CaO; 40,0 % MgO.

b) Postup s odstraněním rušivých iontů hydrolytickým srážením.

c) Postup bez hydrolytického srážení.

d) Modelový vzorek pro stanovení hořčíku připraven smísením roztoků vápníku a hořčíku v poměru 1 : 1.

Tabulka IV

Stanovení vápníku v průmyslových standardních vzorcích
za použití buď stříbrné ISE nebo Růžičkova selektroda

Vzorek	CaO %	Stříbrná ISE*)		Stříbrná ISE**)		Růžičkova selektroda	
		CaO %	\bar{s} ***)	CaO %	\bar{s} ***)	CaO %	\bar{s} ***)
Magnezit 1	3,45	3,45	0,02	3,25	0,04	3,43	0,03
Magnezit 2	2,25	2,26	0,02	2,14	0,06	2,19	0,01
Magnezit 3	2,15	2,11	0,00	2,04	0,00	—	—
Slínek 1	7,05	7,16	0,20	7,02	0,03	7,07	0,04
Slínek 2	5,16	5,15	0,04	4,90	0,05	5,12	0,02
Slínek 4	4,55	4,57	0,03	4,49	0,02	—	—

*) Postup s hydrolytickým srážením.

***) Postup bez hydrolytického srážení.

***) Počet stanovení ve všech případech 3.

Předložená práce se zabývá hlavně stanovením vápníku, protože stanovení sumy vápníku s hořčíkem titrací EDTA na indikátor eriochromovou čerň je velmi snadné a dostatečně přesné [7]. Jelikož se ale mohou vyskytnout případy, které použití ba-

revného indikátoru vylučují, provedli jsme doplňující stanovení množství hořčíku s vápníkem titrací EDTA s indikací měděnou elektrodou (obr. 5). Jak ukazuje tabulka III, jsou i zde výsledky velmi dobré.

ZÁVĚR

V práci je navrženo stanovení vápníku ve vzorcích s vysokým obsahem hořčíku potenciometrickou titrací chelonom EGTA, popř. stanovení sumy vápníku s hořčíkem potenciometrickou titrací EDTA. Jako indikátoru je použito tří různých iontově selektivních elektrod, a to stříbrné ISE Polymetron, měděné ISE Crytur a Růžičkovy selektrody upravené na citlivost pro měďnaté ionty. Je porovnána vhodnost jednotlivých elektrod a srovnány výsledky dosažené s použitím elektrody stříbrné a měděné. Jelikož měděná ISE Crytur měla ve všech případech odezvu horší než Růžičkova selektroda, která má také mnohem delší životnost, neboť její citlivý povrch lze kdykoliv obnovit, uvádíme pouze hodnoty získané měřením Růžičkovou selektrodou. Z výsledků vyplývá, že pro stanovení je možno použít obou systémů, jak se stříbrnou, tak s měděnou ISE. Jelikož je ale stříbrná ISE mnohem citlivější na rušivé zlivy, vyžaduje častější kalibraci, dělení rušivých složek a použití solného můstku, je zřejmé, že jednodušší a praktičtější bude systém s elektrodou měděnou. Obzvláště vhodná bude Růžičkova selektroda, jejíž povrch lze jednoduchou operací změnit na citlivost pro jiné ionty, nebo obnovit. Jelikož se ISE dnes již stávají jednoduchou a levnou součástí vybavení většiny laboratoří, lze navrženým postupem vhodně doplnit metodiku stanovení vápníku v průmyslových surovinách s vysokým obsahem hořčíku.

Literatura

- [1] Mokrý Z., Brandštetr J.: *Silikáty* 18, 69 (1974).
- [2] Martell A. E.: *Stability Constants of metal-ion complexes*. Spec. Publication No 25, Part II., str. 733—734. London 1971.
- [3] Schmid R. W., Reilley Ch. N.: *Anal. Chem.* 29, 264 (1957).
- [4] Nomura T., Nakagawa G.: *Japan Analyst* 16, 1309 (1967).
- [5] Schröder K. H.: *Acta Chim. Scand.* 19, 1347 (1965).
- [6] Holzbecher Z., Diviš L., Král M., Šúcha L., Vlášil F.: *Organická činidla v anorganické analýze*, str. 275. SNTL, Praha 1975.
- [7] Gjems O.: *Analyst* 85, 738 (1960).
- [8] Jilek A., Kofa J.: *Vázková analýza a elektroanalýza*, II. díl, str. 422. Technickovědecké nakladatelství, Praha 1951.
- [9] Radiometer Copenhagen, firemní prospekt F 3000-31000, Růžička Selectrode.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В МАГНЕЗИТАХ И ИХ КЛИНКЕРАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ С ПОМОЩЬЮ МЕДНОГО ИЛИ СЕРЕБРЯНОГО ИОННОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Здена Мокра, Мплан Гснек

Кафедра химии строительного факультета Политехнического института, Брно

В работе предлагается метод хелатометрического титрования кальция или магния в сырье, содержащем большое количество магния. Метод основывается на потенциометрическом определении с помощью медного или серебряного ионнонегативного электрода (ИСЭ). Кальций титруется 0,01 М EGTA (этилен-гликоль-бис)2-аминоэтиленэфир (—N, N, N', N'-тетрауксусная кислота), магний устанавливается на основании

разности приводимого титрования и титрования 0,01 М ЕДТА. В обе индикаторные системы добавляется незначительное количество хелатоната электродного металла (двухвалентной меди, или одновалентного серебра), который оказывает влияние на равновесное состояние соответствующих комплексов, и в результате того на величину электродного потенциала. Ходы титрования характеризуются потенциометрическими кривыми, из которых вытекают условия определения (влияние количества индикаторного металла, влияние разбавления, влияние отношения кальция к магнию). Метод проверили на модельной пробе и после того на нескольких стандартных пробах магнетитов и их клинкеров. Из таблицы 4 следует, что метод достаточно точен и результаты полученные в системе со серебряным электродом находятся в согласии с результатами полученными в системе с медным электродом. Но оказывается, что система с медным электродом более пригодна, так как серебряный ИСЭ является значительно более чувствительным к внешним условиям, в результате чего оказывается необходимым отделить мешающие элементы и проводить электролитический ключ, что в случае медного электрода не нужно. Особенно чувствительным и более практичным и прочным по сравнению с медным ИСЭ СРУТУР оказывается электрод Ружички, производимый фирмой Радиометер, поверхность которого можно несложной обработкой изменить на чувствительность к разным катионам. В предлагаемой работе он был использован в качестве медного электрода. Способ рассматриваемого определения оказывается быстрым, несложным и достаточно точным и можно его рекомендовать для определения кальция в разном виде сырья с высоким содержанием магния.

Рис. 1. Кривые титрования кальция в присутствии магния раствором от ЕДТА (Серебряный ИСЭ, 10^{-3} М Ca^{2+} , 10^{-6} М Ag ЕДТА, $\text{pH} = 10$).

Рис. 2. Влияние разбавления раствора на величину скачка потенциала в эквивалентной точке при титровании кальция в присутствии магния (электрод Ружички).

Рис. 3. Влияние концентрации индикаторного металла на форму кривой титрования и величину скачка потенциала (Серебряный ИСЭ).

Рис. 4. Влияние концентрации индикаторного металла на форму кривой титрования кальция и величину скачка потенциала (электрод Ружички).

Рис. 5. Кривая титрования суммы кальция и магния раствором ЭДТА (электрод Ружички, $5 \cdot 10^{-4}$ М Ca^{2+} , $5 \cdot 10^{-4}$ М Mg^{2+} , $\text{pH} = 10$).

DETERMINATION OF CALCIUM AND MAGNESIUM IN MAGNESITES AND THEIR CLINKERS BY POTENTIOMETRIC TITRATION USING INDICATION WITH COPPER OR SILVER ION-SELECTIVE ELECTRODE

Zdena Mokrá, Milan Henek

Building Faculty of the Technical University, Department of Chemistry, Brno

A method has been suggested for chelometric titrimetric determination of calcium or magnesium in raw materials containing large amounts of magnesium. Use is made of potentiometric indication with a copper or silver ion-selective electrode (ISE). The calcium is titrated with 0.01 M EGTA (ethylene glycol-bis) 2-aminoethylether (—N, N, N', N' -tetraacetic acid), magnesium is determined from the difference between this titration and that with 0.01 M EDTA. A minute amount of electrode metal chelatonate (cupric or silver) is added to both indicating systems and affects the equilibria of the respective complexes and thus also the electrode potential value. The courses of titrations are characterized by potentiometric curves which are influenced by the conditions of determination (the effect of the amount of indicating metal, the effect of dilution, that of calcium to magnesium ratio). The method has been verified on a model sample and than on several standard samples of magnesites and their clinkers. Table IV shows the method to be very accurate and the results obtained in the system with the silver electrode agree with those obtained with the system using the copper electrode. However, the copper electrode system is more advantageous as the silver ISE is much more sensitive to external conditions and for precise determinations it is necessary to separate the interfering elements and to use a salt bridge. The Růžička's selectrode made by Radiometer Comp. has been proved especially sensitive, more

practicable and durable than the copper ISE CRYTUR electrode; the surface of the former can be simply adjusted with respect to sensitivity for various cations. It was used in the present study of the function of the copper selectrode. The suggested determination is rapid, simple and adequately accurate and may be recommended for the determination of calcium in all raw materials with a high magnesium content.

Fig. 1. Calcium titration curves obtained in the presence of magnesium with EGTA (silver ISE, 10^{-3} M Ca^{2+} , 10^{-6} M Ag EGTA, $\text{pH} = 10$).

Fig. 2. The effect of diluting the solution on the size of the abrupt potential change at the equivalent point when titrating calcium in the presence of magnesium (Růžička's selectrode).

Fig. 3. The effect of metal indicator concentration on the shape of calcium titration curve and on the size of the abrupt potential change (silver ISE).

Fig. 4. The effect of metal indicator concentration on the calcium titration curve and on the size of the abrupt potential change (Růžička's selectrode).

Fig. 5. The titration curve of the sum of calcium and magnesium with EDTA chelon (Růžička's selectrode, 5×10^{-4} M Ca^{2+} , 5×10^{-4} M Mg^{2+} , $\text{pH} = 10$).
