

## STANOVENIE CELKOVÉHO SODÍKA V SULFÁTOVÝCH VÝLUHOCH PLAMENNÝM FOTOMETROM

RADISLAV DOMANSKÝ

Oddelenie pre výskum dreva, celulózy a umelých vlákien Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Sulfátové výluhy obsahujú hydroxyd, uhličitan, sírnik, síran, tiosíran, siričitan sodný, značné množstvo organických látok a nepatrné množstvo niektorých anorganických nečistôt, a to hydroxyd vápenatý, železitý, kyselinu kremičitú a prípadne kysličník hlinitý. Prítomnosť organických látok dodáva výluhu tmavé zafarbenie a veľmi sťažuje jeho rozbor.

Stanovenie celkového sodíka v sulfátových výluhoch je ekvivalentné stanoveniu všetkých regenerovateľných alkálií, keďže sodík je v podstate jediným zástupcom alkalických prvkov v tejto sústave. Koncentrácia draslíka, ktorého malé množstvo sa do výluhu dostáva z dreva pri varení, je totiž zanedbateľná pri porovnaní so značne vysokou koncentráciou sodíka.

Zo starších metód stanovenia celkového sodíka zaslúži zmienku metóda Heuserova [1] a Moeova [2]. Prvá je založená na prevedení všetkých sodných zlúčenín na síran, ktorý sa stanoví ako síran bárnatý. Druhá sa zakladá na prevedení všetkých sodných zlúčenín — okrem síranu sodného — na chlorid, ktorý sa stanoví argentometricky. Druhá metóda však vyžaduje ešte osobitné stanovenie síranu sodného, ktorý je vo výluhu vždy prítomný, a to zrážaním chloridom bárnatým. Obidva tieto spôsoby stanovenia celkového sodíka majú okrem zdĺhavosti ten zásadný nedostatok, že podobne ako sodík stanovujeme aj iné prítomné kovy.

Spolahlivejšie stanovujeme celkový sodík vážkove ako sodnú soľ octanu uranylzinočnatého [3] alebo ako celkové regenerovateľné alkálie [4], keď po spálení organickej substancie stanovujeme NaOH, Na<sub>2</sub>S a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acidimetrickou titráciou na metyloranž, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jodometricky a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vážkove ako BaSO<sub>4</sub>.

### *Prístroj a princíp merania*

Na analytické stanovenie sodíka sme používali Zeissov plamenný fotometer, model III, v spojení so stupnicovým galvanometrom tej istej firmy. Výhoda tohto stupnicového galvanometra spočíva v tom, že vlastný prístroj i stupnica sú pomocou optického zariadenia umiestené v jednom celku, ktorý pri nezmenšenej citlivosti vyžaduje len málo miesta, kým obyčajný zrkadlový galvanometer vyžaduje stupnicu 1 m dlhú, vzdialenú 1—3 m od vlastného prístroja.

Princíp analytického stanovenia plamenným fotometrom je založený na rovnomerom rozprašovaní roztoku, ktorý obsahuje stanovovaný prvok, vo zvláštnom rozprašovacom zariadení stlačeným vzduchom; vznikajúca hmľa sa vedie do acetylénového horáka a meria sa intenzita spektrálnej čiary charakteristickej pre príslušný prvok. Intenzita charakteristickej spektrálnej čiary sa meria tak, že svetlo horáka prechádza selek-

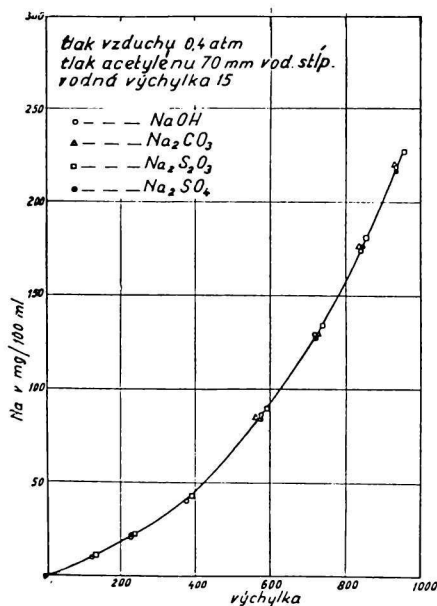
tívnym filtrom, ktorý prepúšťa len svetlo s vlnovou dĺžkou príslušnou charakteristickej spektrálnej čiary, a dopadá na fotobunku, ktorej fotoelektrický prúd sa meria citlivým galvanometrom. Koncentrácia účinnej látky v rozprašovanom roztoku sa stanoví podľa výchylky galvanometra pomocou kalibračnej krivky.

## Experimentálna časť

### Kalibrácia prístroja

Na filtráciu svetla vychádzajúceho z horáka sme používali Zeissov filter Na 59, ktorý prepúšťa svetlo charakteristickej sodíkovej čiary.

Pri zostrojovaní kalibračnej krivky pre stanovenie sodíka v sulfátových výluchoch bolo treba vziať do úvahy skutočnosť, že intenzita charakteristickej spektrálnej čiary je ovplyvňovaná i prítomnými aniónmi. Preto sme pri kalibrácii prístroja vyskúšali ako základné látky hydroxyd, uhličitan, síran a tiosíran sodný. Koncentrácie sodíka v roztokoch používaných na kalibráciu prístroja boli v rozmedzí 10—230 mg Na na 1000 ml. Pokusy ukázali, že vplyv prítomnosti rôznych aniónov bol nepatrný a neprevyšoval kolísanie údajov, podmienené samovoľným kolísaním intenzity svetla horáka (graf 1). Sle-



Graf 1. Kalibračná krivka použitého plamenného fotometra.

dovali sme aj vplyv sulfidickej síry, a to tak, že sme z Kippovho prístroja zavádzali sírovodík do vzoriek roztoku hydroxydu sodného o známej koncentrácii, pričom sme zistili, že ani  $H_2S$  intenzitu charakteristickej spektrálnej sodíkovej čiary neovplyvňuje, pokiaľ jeho koncentrácia mnohonásobne neprevyšuje koncentráciu prítomného hydroxydu sodného. Tieto výsledky súhlasia s prácami o vplyve obyčajných kovov, kyselín a rozpúšťadiel na stanovenie alkálií plamenným fotometrom [5, 6]. Napríklad práca [6], konaná

s fotometrom Perkin-Elmer, model 18, uvádza, že značnejšie chyby sa objavujú pri veľmi vysokých koncentráciách iónov fosforečnanových, oxalátových a boritanových a pri značne vysokých koncentráciách minerálnych kyselín. Napríklad kyselina sírová v koncentrácii 0,02 M pri koncentrácii sodíka 80 mg na jeden liter spôsobila chybu  $-3\%$ . Ak uvážime, že koncentrácia aniónov minerálnych kyselín pri zostrojovaní kalibračnej krivky s rôznymi základnými látkami nikdy neprevyšovala koncentráciu kationu, je pochopiteľné, že vplyv týchto aniónov sa neprejavil. Podobne ani vo výluhoch sa nevyskytujú iné látky, najmä anióny kyselín v koncentráciách značne prevyšujúcich koncentráciu určeného sodíka. Táto okolnosť umožnila používať kalibračné krivky zostrojené pomocou roztokov čistých látok pre vzorky sulfátových výluhov.

#### Pracovný postup

Sulfátové výluhy obsahujú sodné zlúčeniny vo vysokých koncentráciách. Preto bolo potrebné riediť ich vzorky tak, aby roztok pre vlastné fotometrické meranie obsahoval približne 50—200 mg sodíka v 1000 ml. Na ten účel sme navažovali 1—5 g výluhu a riedili na 1000 ml. Obsah sodíka v 1000 ml výluhu sme potom počítali podľa vzorca:

$$\text{gramy Na/1000 ml} = \frac{\text{mg Na vo fotometrovanej vzorke} \times \text{hustota výluhu}}{\text{návažok}}$$

#### Nájdene výsledky

Príklad opakovaného fotometrického stanovenia sodíka v zahustenom sulfátovom výluhu hustoty  $d = 1,170$  je zachytený v tab. 1.

Tab. 1. Fotometrické stanovenie sodíka v zahustenom sulfátovom výluhu hustoty  $d = 1,170$

pokus	návažok	korigovaná výchyľka galvanometra	obsah Na v skúmanom roztoku mg/1000 ml	obsah Na vo výluhu g/1000 ml	$\Delta$	$\Delta^2$
1	1,3134	515	71	63,26	- 0,24	0,0576
2	2,8490	785	151	62,03	- 0,47	0,2209
3	1,9946	660	110	64,51	+ 1,01	1,0201
4	1,4420	555	80	64,90	+ 1,40	1,9600
5	3,3404	853	178	62,40	- 1,10	1,2100
6	1,2084	485	65	63,90	+ 0,40	0,1600

aritmetický priemer nájdenej obsahov  
sodíka vo výluhu  $S = 63,50$

$$\Sigma \Delta^2 = 4,6286$$

$$\Delta S = \pm \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$$

$$\Delta S = \pm 0,62 \%$$

Stredná chyba aritmetického priemeru, počítaná podľa vzorca teórie chýb, je  $\pm 0,62\%$  a maximálna chyba jednotlivého merania je  $+ 2,21\%$ .

Fotometrické stanovenie sodíka v sulfátových výluhoch sme kontrolovali a porovnali s vázkovým stanovením za použitia octanu uranylzinočnatého ako zrážacieho činidla [3] v tab. 2 a s kombinovaným stanovením celkových regenerovateľných alkálií podľa

Tab. 2. Stanovenie sodíka v zahustenom sulfátovom výluhu hustoty  $d = 1,170$  zrážaním octanom uranylzinočnatým

pokus	nájdené množstvo Na vo výluhu g/1000 ml	$\Delta$	$\Delta^2$
1	63,09	— 0,18	0,0324
2	62,60	— 0,67	0,4489
3	64,05	+ 0,78	0,6084
4	63,73	+ 0,46	0,2116
5	63,57	+ 0,30	0,0900
6	62,60	— 0,67	0,4489

aritmetický priemer nájdených množstiev sodíka  $S = 63,27$

$$\Sigma \Delta^2 = 1,8402$$

$$\Delta S = \pm \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$$

$$\Delta S = \pm 0,39 \%$$

Tappi [4] v tab. 3. Z tab. 2 a 3 vidíme, že stredné percentuálne chyby aritmetického priemeru pri týchto dvoch metódach sú  $\pm 0,39 \%$  a  $\pm 0,51 \%$ . Najväčšie odchýlky od aritmetického stredu pri jednotlivom meraní sú  $\pm 1,24 \%$  a  $-1,47 \%$ .

Tab. 3. Stanovenie celkových regenerovateľných alkálií v zahustenom sulfátovom výluhu hustoty  $d = 1,170$

pokus	nájdené množstvo Na vo výluhu g/1000 ml	$\Delta$	$\Delta^2$
1	63,80	+ 0,63	0,3969
2	63,45	+ 0,28	0,0784
3	62,56	— 0,61	0,3721
4	63,79	+ 0,62	0,3844
5	62,24	— 0,93	0,8649

aritmetický priemer nájdených obsahov sodíka vo výluhu  $S = 63,17$

$$\Sigma \Delta^2 = 2,0967$$

$$\Delta S = \pm \frac{100}{S} \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n(n-1)}}$$

$$\Delta S = \pm 0,51 \%$$

Porovnanie výsledkov získaných fotometrickým stanovením celkového sodíka s chemickým stanovením celkových regenerovateľných alkálií [4] vo vzorkách rôznych výluhov je zachytené v tab. 4. Výsledky ukazujú veľmi dobrý súhlas obidvoch analytických metód.

Tab. 4. Chemické a fotometrické stanovenie celkového sodíka v sulfátových výluhoch

pokus	hustota výluhu	nájdene množstvo Na vo výluhu g/1000 ml		rozdiel %
		chemicky	fotometricky	
1	1,0955	29,15	29,36	+1,06
2	1,094	34,11	33,85	-0,76
3	1,089	32,47	32,34	-0,40
4	1,106	38,41	37,50	-2,37
5	1,084	28,69	28,68	-0,03
6	1,085	30,58	30,41	-0,55

Napokon sme sa zaoberali otázkou, do akej miery ovplyvňuje prítomnosť draslíka a vápnika presnosť fotometrického stanovenia sodíka. Tab. 5 udáva vplyv stúpajúceho

Tab. 5. Vplyv prítomnosti draslíka a vápnika na fotometrické stanovenie celkového sodíka v roztoku

koncentrácia K mg/1000 ml	nájdene Na mg/1000 ml	rozdiel %	koncentrácia Ca mg/1000 ml	nájdene Na mg/1000 ml	rozdiel %
0	127	—	0	128	—
10,8	127	0	5,5	128	0
21,6	128	+0,80	11	129	+0,80
43,2	130	+1,60	22	131	+1,60
108	133	+3,94	55	132	+2,32

množstva pridávaného draslíka alebo vápnika na fotometrické stanovenie sodíka vo vzorkách obsahujúcich NaOH. Tab. 6 udáva to isté pre stanovenie sodíka vo výluhu. Z vý-

Tab. 6. Vplyv prítomnosti draslíka a vápnika na fotometrické stanovenie celkového sodíka v sulfátovom výluhu

koncentrácia K mg/1000 ml	nájdene Na mg/1000 ml	rozdiel %	koncentrácia Ca mg/1000 ml	nájdene Na mg/1000 ml	rozdiel %
0	136	—	0	138	—
7,8	136	0	4	138	0
15,6	136	0	8	138	0
31,2	138	+0,74	16	139	+0,73
78	141	+3,67	40	141	+2,19

sledkov je zrejmé, že prítomnosť týchto prvkov i v množstvách, ktoré sa vo výluhoch nemôžu vyskytovať, nebola schopná ovplyvniť vo väčšej miere správnosť a presnosť výsledkov fotometrického stanovenia sodíka v sulfátových výluhoch.

### Zhodnotenie

Ak porovnáme výsledky stanovenia celkového sodíka v sulfátových výluhoch plamenným fotometrom s výsledkami získanými metódami čisto chemickými, vidíme z tab. 1—3, že stredná chyba aritmetického priemeru niekoľkých stanovení rovnako ako maximálna chyba jednotlivého stanovenia je pri opísanej fotometrickej metóde väčšia ako pri používaných metódach chemických. Avšak aritmetické priemery výsledkov pri všetkých troch porovnávaných metódach sú veľmi blízke. Líšia sa najviac o 0,5 %.

Velkou výhodou nového spôsobu stanovenia sodíka v sulfátovom výluhu je skutočnosť, že predkladaná metóda vyžaduje pre jedno stanovenie pomocou vykalibrovaného prístroja len niekoľko minút, na rozdiel od stanovenia celkového sodíka gravimetricky za použitia zrážania octanom uranylzinočnatým [3], alebo kombinovaného volumetricko-gravimetrického stanovenia [4], ktoré vyžadujú niekoľko hodín. Preto použitie fotometrickej metódy je obzvlášť výhodné vtedy, keď ide o sériové stanovenie. Nová metóda by bola veľmi vhodná pre prevádzkové laboratóriá, pokiaľ by boli v budúcnosti vybavené plamenným fotometrom.

### Súhrn

Vypracovali sme rýchlu metódu na stanovenie celkového sodíka v sulfátových výluhoch, založenú na použití plamenného fotometra. Výsledky získané pri použití tejto novej metódy sme porovnávali s výsledkami gravimetrického stanovenia celkového sodíka a kombinovaného volumetricko-gravimetrického stanovenia celkových regenerovateľných alkálií, pričom sme zistili, že nájdené výsledky dobre súhlasia. Chyby vyskytujúce sa pri opakovanom stanovení sodíka vo výluhu sme vypočítali novou metódou a porovnali sme ich s chybami bežne používaných metód. Rovnako sme zistili, že malé množstvá draslíka a vápnika, ktoré sa niekedy v sulfátových výluhoch vyskytujú, nemajú pozorovateľný vplyv na presnosť fotometrického stanovenia sodíka.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО НАТРИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЩЕЛОКАХ ПЛАМЕННЫМ ФОТОМЕТРОМ

РАДИСЛАВ ДОМАНСКИЙ

Отделение исследования дерева, целлюлозы и искусственных волокон  
Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

### Выводы

Был проработан быстрый способ определения натрия в сульфатных щелоках, основанный на применении пламенного фотометра. Результаты, полученные при применении этого нового способа, были сравнены с результатами гравиметри-

ческого определения общего натрия и комбинированного объемно-гравиметрического определения общих регенеративных щелочей и было найдено хорошее сходство. Были высчитаны ошибки, которые встречаются при повторном определении натрия в щелоках новым способом и сравнены с ошибками обычно употребляемых способов. Было также найдено, что малые количества калия и кальция, которые иногда встречаются в сульфатовых щелоках, не имеют значительного влияния на точность фотометрического определения натрия.

Поступило в редакцию 23. IV. 1955

## BESTIMMUNG DES GESAMT-NATRIUMS IN DEN SULFATABLAUGEN MITTELS DES FLAMMENPHOTOMETERS

RADISLAV DOMANSKÝ

Abteilung für Holz-, Cellulose- und Kunstfasernforschung des Chemischen Instituts  
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

### Zusammenfassung

Es wurde eine Schnellmethode zur Bestimmung des Gesamt-Natriums in Sulfatablaugen ausgearbeitet, die sich auf die Verwendung des Flammenphotometers gründet. Die unter Verwendung dieser neuen Methode erzielten Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen der gravimetrischen Bestimmung des Gesamt-Natriums und der kombinierten volumetrisch-gravimetrischen Bestimmung der gesamten regenerierbaren Alkalien verglichen, wobei eine gute Übereinstimmung gefunden wurde. Es wurden die Fehler berechnet, die bei wiederholter Bestimmung des Natriums in der Ablauge nach der neuen Methode auftreten, und mit den Fehlern der sonst üblicherweise verwendeten Methoden verglichen. Desgleichen wurde festgestellt, dass kleine Mengen Kalium und Kalzium, die sich mitunter in Sulfatablaugen vorfinden, keinen erkennbaren Einfluss auf die Genauigkeit der photometrischen Bestimmung des Natriums haben.

In die Redaktion eingelangt den 23. IV. 1955

### LITERATÚRA

1. Sieber R., *Die Chemisch-Technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier-Industrie*, Berlin 1943, 171.
2. Sieber R., *Die Chemisch-Technischen Untersuchungs-Methoden der Zellstoff- und Papier-Industrie*, Berlin 1943, 170.
3. Tappi, T 623 m-44.
4. Tappi, T 625 m-48.
5. Ivanov D. N., *Zavod. Lab.* 10, 401 (1941).
6. Parks T. D., Johnson H. O., Lykken L., *Anal. Chem.* 20, 822 (1948).

Došlo do redakcie 23. IV. 1955