

ODREĐIVANJE KALCIJA SMJESOM INDIKATORA

A. BAUMAN*

*Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada Jugoslavenske akademije
znanosti i umjetnosti, Zagreb*

(Primljeno 27. III 1967)

Ispitan je miješani indikator za kompleksometrijsku titraciju kalcija, pripremljen miješanjem fluoreksona (kalceina) i mureksida. Opaženo je da miješani indikator daje znatno oštrije prijelaz boje u tački ekvivalencije od samog fluoreksona. Metoda je primijenjena na određivanje kalcija u tlu, bilju i morskoj vodi.

Zapaženo je kod kompleksometrijske titracije uz fluorescentni indikator da nakon završene titracije ostaje u otopini rezidualna fluorescencija (4). Ta pojava se očituje i u prisustvu viška metalnih iona, koji obično prigušuju ukupnu fluorescenciju. Ta zaostala fluorescencija ometa vizuelno određivanje tačke ekvivalencije. Uzroci fluorescencije su po svojoj prilici neaktivne fluorescentne nečistoće, do kojih dolazi za vrijeme pripreme indikatora ili nastaju kao produkt raspadanja indikatora u toku duljeg stajanja (5). Slabi fluorescentni kompleksi, kao što ih čine fluorekson i kalcein s ionima zemnih alkalijskih metala daju kod visokog pH također rezidualnu fluorescenciju (1,2).

Budući da u literaturi nisam našla način za uklanjanje rezidualne fluorescencije, pokušala sam kod titracije kompleksomom III dodati uz fluorescentni indikator, kao što su fluorekson ili kalcein, nefluorescirajući indikator. Ispitivanjem smjesa kalcein-mureksid ili fluorekson-mureksid u različitim omjerima, našla sam da smjesa fluorekson-mureksid u težinskom omjeru 5 : 2 daje oštru i jasnu tačku ekvivalencije bez zaostale fluorescencije. Prelaz boje je iz ljubičaste u smeđu.

* Rad započeo u C. S. N. Casaccia, Rim, završen u IMI.

METODA

Potrebne kemikalije:

Indikatori (6): 0.1 g fluoreksona ili kalceina istare se u tarioniku sa 10 g KNO_3 (vodena otopina je nepostojana).

0.1 g mureksida istare se u tarioniku s 10 g NaCl .

Indikatori tt. Chemapol, Praha.

Smjese fluoreksona miješane su u različitim težinskim omjerima.

Komplekson III: 0.01 M otopina (u dest. vodi), tt. Chemapol, Praha

Kalcij: 0.01 M otopina Ca CO_3 p. a., Merck.

Titracija:

Titracija je izvršena na slijedeći način: različite količine standard otopine kalcija (sadržine od 5 do 50 mg) dodaju se biretom, razrijede vodom na volumen od 100 do 150 ml. S nekoliko ml 2.5 N KOH podese se pH do 12 i doda oko 75 mg smjese indikatora. Titrira se 0.01 M otopinom kompleksona III do tačke ekvivalencije. U tački ekvivalencije nestaje fluorescencije. Tačka je oštra i jasna, prelaz boje intenzivan. Titracija se provodi kod dnevnog svjetla ili umjetne rasvjete. Ultravioletno osvjetljenje nije potrebno.

REZULTATI

Pošto sam našla optimalni omjer indikatora za titraciju, radila sam paralelno kompleksometrijske titracije s različitim indikatorima i klasičnu metodu taloženja kalcija kao oksalat. Radila sam s ovim indikatorima:

1. mureksidom
2. fluoreksonom (kalceinom)
3. mureksidom i beta-naftol-zelenom bojom,

a kao četvrtu metodu gravimetrijski sam određivala kalcij taloženjem oksalatom.

Za niz titracija svake vrste dobila sam rezultate prikazane u tablici 1.

Tablica 1.

Rezultati dobiveni različitim metodama titracije

No	Metoda	Dodana količina Ca u mg	\bar{X}	$\frac{s}{\bar{x}}$	t	
1.	Titracija uz mureksid	10.0	9.98	0.022	2.91 >	t _{0.05} = 2.264
2.	Titracija uz mureksid i β naftol-zeleno	10.0	9.98	0.026	2.49 >	
3.	Titracija uz miješani indikator fluorekson - mureksid 5 : 2	10.0	9.99	0.020	1.62 <	
4.	Taloženje Ca oksalatom	10.0	9.97	0.039	2.22 <	

\bar{X} = aritm. sredina 10 određivanja.

Rezultati svake metode statistički su obrađeni. Rezultati dobiveni metodama 3 i 4 ne razlikuju se značajno (na razini $P = 0.05$) od »tačne« vrijednosti za sadržaj Ca^{2+} (10 mg), dok se rezultati dobiveni metodama 1 i 2 malo, ali ipak značajno razlikuju.

PRAKTIČNA PRIMJENA MIJEŠANOG INDIKATORA

Indikator fluorekson-mureksid primijenjen je kod titracije Ca u ovim materijalima:

Morska voda: 20 ml morske vode razrijedi se destiliranom vodom na 200 ml, doda 0.01 M otopina kompleksona u suvišku. Zatim se doda miješani indikator fluorekson-mureksid, zaluži sa 2.5 N KOH do $\text{pH} = 12$ i titrira sa 0.01 M otopinom kalcija do promjene boje. Izračuna se rezultat.

Lucerna: Otopi se 1 g pepela u 20 ml HCl (1 : 1), ispari do suha, isparni ostatak otopi sa 10% HCl, odvoji silicij. U filtratu se odijeli hidroksoidi taloženjem sa NH_4OH (1 : 3). Filtratu se poslije odvajanja hidroksida doda kompleksom III u suvišku, zatim miješani indikator fluorekson-mureksid, pH se podese na 12 sa 2.5 N KOH i titrira 0.01 M otopinom kalcija do promjene boje.

Tlo: 10 g tla žari se 2 sata na 500°C , ohladi i ekstrahira sa 50 ml HCl (1 : 1). Filtrat se upari do suha. Isparni ostatak otopi se u 10%-tnoj HCl, odvoji silicij. Nakon odvajanja talože se hidroksidi, a nakon uklanjanja hidroksida u filtrat se doda $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, talog profiltrira, razori suvišak $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, doda 2.5 N KOH do $\text{pH} = 12$ i miješani indikator. Titrira se direktno kompleksonom III do promjene boje.

ZAKLJUČAK

Miješani indikator fluorekson-mureksid poništava fluorescenciju. Time omogućuje tačnije očitavanje tačke ekvivalencije. Metoda je prednost i u tome što promjena boje nije razvučena kao što se to događa kod titracije kompleksonom III uz sam mureksid. Metoda je primijenjena za određivanje kalcija u uzorcima tla, morske vode i biljnog materijala.

Literatura

1. Diehl, H., Ellingboe, J. L.: Anal. Chem., 28 (1956) 882.
2. Hillebrand, G. P., Reilly, Ch. N.: Anal. Chem., 29 (1957) 258.
3. Kenny, A. D., Cohn, U. C.: Anal. Chem., 30 (1958) 1366.
4. Svoboda, U., Chromy, C., Korbl, J., Dorazil, L.: Talašta, 8 (1961) 249.
5. Kirkbright, G. K., Stephen, W. I.: Anal. Chim. Acta, 27 (1962) 294.
6. Pribil, R.: Chelatometry, Basic Determination, Chemapol, Prag, 1961, 106 str.
7. Eckschlager, K.: Fehler bei chemischen Analysen, Akad. Verlagsgesellschaft Geest, Portig, A. G., Leipzig, 1964.
8. Lacroix, Y.: Interpretation des résultats par le calcul statistique, Masson et Cie, Paris, 1962.

*Summary*DETERMINATION OF CALCIUM WITH A MIXED
INDICATOR

A mixed indicator for chelometric determination of calcium prepared by mixing Fluorexone (Calcein) and Murexide has been tested. It has been shown by comparison with Fluorexone alone, that this mixed indicator gives a sharper end point. The method has been applied to soil vegetation and sea-water.

*Institute for Medical Research
incorporating
the Institute of Industrial Hygiene,
Zagreb*

*Received for publication
March 27, 1967*