

Oznaczanie ceru w kamieniach do zapalniczek metodą spektrofotometrii Uv-Vis

Determination of cerium in ferrocerium lighter flint stone using Uv-Vis spectrophotometry

Krzysztof Kleszcz^{a,*}, Martyna Mika^a

^a*Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów, Polska*

*Corresponding author: k_kleszcz@pwsztar.edu.pl

Streszczenie

W pracy opisano pomiar zawartości ceru w kamieniach do zapalniczek metodą spektrofotometryczną, która wykorzystuje tworzenie barwnego kompleksu ceru z formaldoksymem. W celu uzyskania wiarygodnych wyników, konieczne okazało się oddzielenie obecnego w próbkach żelaza. Dokonano tego wykorzystując metodę wytrącania szczawianu ceru.

Słowa kluczowe: Cer, spektrofotometria, współstrącanie

Abstract

Determination of cerium in ferrocerium lighter flint stone by means of spectrophotometry is described. The method is based on the formation of cerium-formaldehyde complex. In order to achieve accurate results, it was necessary to separate iron which was present in the samples. It was achieved by precipitation of cerium oxalate.

Key words: Cerium, spectrophotometry, coprecipitation

Wstęp

Skład chemiczny kamieni do zapalniczek jest w przybliżeniu znany, przy czym źródła internetowe (przeważnie trudne do weryfikacji) określają zawartość ceru na poziomie 40%. Celem niniejszej pracy było zbadanie ewentualnych różnic w składzie kamieni różnego pochodzenia, jak również ocena przydatności metody spektrofotometrycznej do badań tego typu materiałów.

Lantanowce, z uwagi na duży koszt rozdziału ich mieszanin, są stosowane głównie pod posta-

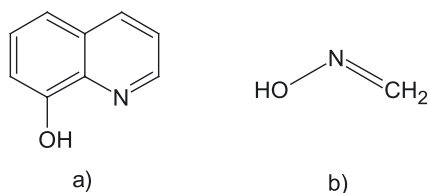
cią tak zwanych metali mieszanych (mischmetali), o ile nie ma konieczności dysponowania czystym metalem. Mischmetal otrzymuje się w wyniku elektrolizy stopionych chlorków lub tlenków lantanowców. Stopy te zawierają w przybliżeniu 50% Ce, 40% La, 7% Fe oraz 3% innych metali. Odnaczają się właściwościami piroforycznymi i znajdują zastosowanie w produkcji kamieni do zapalniczek [1]. Patent na produkcję mischmetalów powstał w 1968 r., a jego podstawowym przedmiotem jest wyprodukowanie mieszanki zawierającej pierwiastki ziem rzadkich, których koncentracja

w tym produkcji jest bardzo wysoka [2]. Stąd też, kamienie do zapalniczek zawierają oprócz ceru spore ilości lantanu.

Materiały i Metody

Metody oznaczania ceru

Spośród spektrofotometrycznych metod oznaczania ceru najbardziej popularne są metody wykorzystujące 8-hydroksychinolinę oraz formaldoksym [3] (Rys. 1).



Rysunek 1. Wzór strukturalny 8-hydroksychinoliny (a) oraz formaldoksymu (b)

W niniejszej pracy wykorzystano metodę formaldoksymową, gdyż nie wymaga ona oddzielania innych lantanowców, które z formaldoksymem tworzą bezbarwne połączenia, zatem nie wpływają na pomiar. Ponadto, metoda z 8-hydroksychinoliną wymaga ekstrakcyjnego oddzielania kompleksu ceru. W metodzie formaldoksymowej jony ceru tworzą z formaldoksymem kompleks, który pod wpływem tlenu z powietrza przybiera zabarwienie pomarańczowe. Wiąże się to z utlenieniem Ce^{3+} do Ce^{4+} , przy czym powstaje jon o wzorze $[Ce(CH_2NO)_6]^{2-}$. W celu wywołania reakcji barwnej należy środowisko reakcji zakwaszyć roztworem NaOH. Spośród pierwiastków przeszkadzających należy wymienić żelazo. Pierwsze przeprowadzone próby oznaczenia ceru zakończyły się niepowodzeniem; dopiero oddzielenie żelaza pozwoliło na poprawne wykonanie analizy.

Próbki i aparatura

Kamienie do zapalniczek zakupiono w sklepach internetowych. Z powodu braku konkretnych nazw handlowych wybrano kamienie różniące się wizualnie, aby można było spodziewać się między nimi różnic.

Pomiary przeprowadzono na spektrofotometrze Spectroquant® Pharo 300 (Merck Millipore). Zgodnie z zaleceniami zawartymi w literaturze źródłowej [3], odczytywano absorbancję przy długości fali $\lambda=400$ nm, choć nie jest to maksimum absorpcji badanego kompleksu (leży ono przy ok. 340 nm). W sekcji „wyniki i dyskusja” przedyskutowano krótko zagadnienie wyboru długości fali. Stosowano odczynniki czystości analitycznej i wodę dwukrotnie destylowaną. Roztwór wzorcowy ceru(III) do krzywej wzorcowej przygotowano z azotanu(V) ceru(III). Roztwór formaldoksymu o stężeniu 1 mol/dm³ przygotowano z formaldehydu i chlorowodoru hydroksyloaminy [3].

Przygotowanie próbek

Analizie poddano trzy różne próbki (oznaczone 1C, 2C, 3C), różniące się masami oraz barwą. Po zważeniu roztworzono każdą z nich w ok. 10 cm³ 15% HCl, a powstałe roztwory przesączono przez watę szklaną.

Pobrano niewielkie, znane ilości każdego z roztworów, aby spodziewana zawartość ceru w każdej porcji nie była większa niż 1 mg. Przeniesiono do kolbki miarowej poj. 50 cm³, dodano 5 cm³ roztworu formaldoksymu oraz 1-molowy roztwór NaOH w ilości 4 cm³ ponad stan zobojętnienia (w sumie ok. 9 cm³). Następnie dopełniono wodą do kreski, wymieszano i odczekano 10 minut, po czym wykonano pomiar, stosując wodę jako odnośnik.

Wstępne pomiary wykazały obecność składników przeszkadzających, na co wskazywała barwa próbek, która w momencie pomiaru była inna niż barwa wzorców. Spodziewano się zatem, że obecne w próbkach żelazo może mieć negatywny

wpływ na pomiary (np. zaburzając procesy utleniania jonów ceru(III) do ceru(IV) podczas tworzenia barwnego kompleksu z formaldoksymem, lub też wytrącając się w postaci wodorotlenku). Konieczne okazało się oddzielenie żelaza, przy czym spośród dwóch metod branych pod uwagę (współstrącanie i wymiana jonowa), metoda strąceniowa dała lepsze wyniki.

W celu oddzielenia ceru od żelaza, pobrano niewielką część roztworu po rozтворzeniu każdego kamienia i dodano $1,5\text{ cm}^3$ 5% r-ro kwasu szczawiowego, po czym 2-molowym roztworem amoniaku zalkalizowano roztwory do pH ok. 3,5. W tych warunkach cer wytrąca się w postaci białego osadu szczawianu, a pozostałe obecne w próbce lantanowce pełnią rolę nośnika (również wytrącają się w tych warunkach, przez co zwiększają ilość osadu, co jest w tym przypadku korzystne, gdyż operowanie bardzo małą ilością osadu bywa kłopotliwe). Jony żelaza pozostają w roztworze w postaci kompleksów szczawianowych [4].

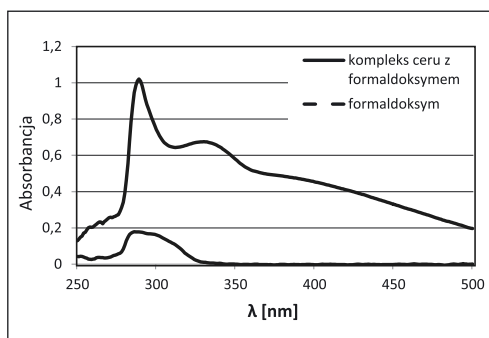
Osady odwirowano, oddzielono od roztworów, po czym rozтворzono je w ok. 15% HCl. Do roztworów uzyskanych w ten sposób dodano formaldoksym, zalkalizowano wodorotlenkiem sodu i wykonano pomiary. Równolegle wykonano dwie ślepe próby.

Wyniki i Dyskusja

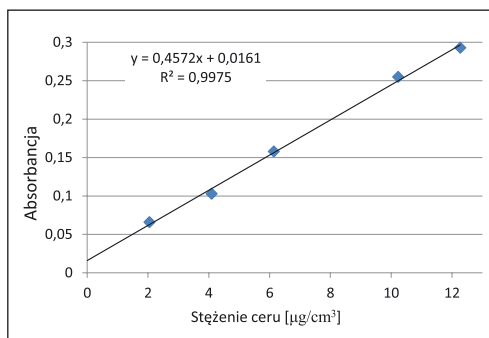
Rysunek 2 przedstawia widma kompleksu ceru z formaldoksymem oraz widmo samego formaldoksymu. Widać wyraźny wpływ samego formaldoksymu przy $\lambda \sim 300\text{ nm}$, jednakże jest on już niewielki w maksimum absorpcji kompleksu, przy $\lambda \sim 340\text{ nm}$. Niemniej jednak, pomiary wykonano przy długości fali $\lambda = 400\text{ nm}$. Takie postępowanie daje powtarzalne i wiarygodne wyniki, na co wskazuje liniowość krzywej kalibracyjnej (Rys. 3).

Zastanawiający jest fakt pojawienia się wyraźnego maksimum absorpcji w próbce z utworzo-

nym kompleksem przy $\lambda \sim 290\text{ nm}$. Jeśli przyjąć (za literaturą źródłową [3]), że maksimum absorpcji kompleksu z cerem leży przy ok 340 nm , to pasmo przy $\lambda \sim 290\text{ nm}$ jest albo wzmocnionym pasmem pochodzącym od samego formaldoksymu, albo pochodzi od zupełnie nowego układu absorbującego przy tej samej długości fali. Wydaje się, że pierwsza opcja jest bardziej prawdopodobna, a wzmocnienie absorpcji może być spowodowane ułatwieniem przejścia elektronowego pod wpływem zmiany struktury w momencie tworzenia kompleksu.



Rysunek 2. Widma formaldoksymu i jego kompleksu z cerem



Rysunek 3. Przykładowa krzywa kalibracyjna

Wyniki oznaczeń ceru w badanych próbkach, wraz z masą każdej próbki, przedstawiono w tabeli 1. Precyzja pomiarów wynosiła ok. 2%.

Są to wyniki bliskie spodziewanych, jednak widnieją tutaj pewne różnice pomiędzy próbkami. Sugeruje to, że skład kamieni do zapalniczek

Tabela 1. Zawartość ceru w badanych próbkach

Oznaczenie próbki	Masa [g]	Zawartość ceru [%]
1C	0,1345	43,25
2C	0,1139	33,48
3C	0,1226	46,72

może różnić się w zależności od miejsca produkcji, a co za tym idzie, składu stosowanych surowców. Ślepe próby przy długości fali 400 nm wykazały pomijalną absorpcję, zbliżoną do wody.

Podsumowanie

Niniejsza praca wykazała różnice w składzie kamieni do zapalniczek różnego pochodzenia. Podczas oznaczeń konieczne okazało się oddzielenie składników przeszkadzających od oznaczanego pierwiastka, do czego z powodzeniem wyko-

rzystano metodę strąceniową. Przedyskutowano krótko widma badanych związków pod kątem wyboru długości fali odpowiedniej do wykonania pomiarów, która nie zawsze musi leżeć w maksimum. Metody spektrofotometryczne, choć bardzo proste w porównaniu do nowoczesnych technik instrumentalnych, mogą być z powodzeniem wykorzystane do badania złożonych materiałów.

Literatura

1. W. Chorewicz (red.), Pierwiastki ziem rzadkich: Surowce Technologie Zastosowania, WNT, Warszawa 1990.
2. United States Patent 3, 383,294, 1968.
3. Z. Marczenko, Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, wydanie trzecie zmienione, PWN, Warszawa 1979, s. 215-219.
4. J. Lehto, X. Hou, Chemistry and analysis of radionuclides. Laboratory techniques and methodology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2011, p. 59-64.