

## Vliv síranů a fosforečnanů na kolorimetrické stanovení fluoridů methylthymolovou modří

Z. UHLÍŘ

*Katedra anorganické technologie Vysoké školy chemickotechnologické,  
Pardubice*

Byl vyšetřen vliv síranů a fosforečnanů na nepřímé kolorimetrické stanovení fluoridů, založené na odbarvování komplexu čtyřmocného thoria s methylthymolovou modří. Vlastní stanovení neruší síranové ionty do koncentrace 1 mg/100 ml a fosforečnanové do 0,1 mg/100 ml. Destilační izolace fluoru se může při vhodné úpravě postupu provádět jak z prostředí kyseliny sírové, tak i fosforečné.

Pro stanovení malých množství fluoridů je vypracována celá řada kolorimetrických metod, nejčastěji nepřímých [1] a v poslední době i přímých [2—5]. K nepřímým metodám patří i kolorimetrické stanovení, založené na odbarvování komplexu čtyřmocného thoria s methylthymolovou modří účinkem fluoridových iontů [6, 7].

Před vlastním stanovením je vždy nutné izolovat fluor od rušících iontů. Nejčastěji se používá známé metody destilační [1, 8], méně často pak difúze [9—13] nebo postupů pyrohydrolytických [14—17]. Destilační izolace fluoru se provádí obvykle z prostředí kyseliny chloristé nebo sírové při teplotách 130—150 °C.

Obsahuje-li však analyzovaný vzorek větší množství hliníku, není při použití těchto kyselin vytěsnění fluoru úplné a je nutno použít kyseliny fosforečné [18—21], která však přechází do destilátu a ve většině případů stanovení fluoridů ruší. Podobně mohou rušit i větší množství síranového iontu.

V předložené práci je proto vyšetřován vliv síranových a fosforečnanových iontů na nepřímá kolorimetrická stanovení fluoru methylthymolovou modří [6, 7].

### Experimentální část

#### *Použitá činidla*

##### Kolorimetrické činidlo

V odměrné baňce obsahu 500 ml rozpustíme asi v 150 ml destilované vody 25 g kyseliny monochloroctové. Pak přidáme 4 g louhu sodného rozpuštěného asi v 50 ml vody. Po promíchání a ochlazení rozpustíme 0,125 g methylthymolové modří (Lachema, n. p.) a nakonec takové množství dusičnanu thoričitého, které odpovídá 0,032 g thoria, a doplníme po značku. Činidlo obsahuje monochloroctanový ústoj, takže destiláty s fluorem není nutno nijak upravovat. Přečkováváno v hnědé lahvi je stálé po dobu nejméně dvou měsíců, jak bylo zjištěno opakovaným proměřováním kalibrační křivky [7].

### Standardní roztok fluoridu sodného

Z fluoridu sodného čistoty p. a., vysušeného jednu hodinu při teplotě 105 °C, byl připraven rozpuštěním 0,4420 g NaF v destilované vodě a doplněním na 1000 ml roztok, obsahující 0,2 mg fluoridového iontu v 1 ml. Jeho zředěním destilovanou vodou pak připravíme roztok o koncentraci 5  $\mu\text{g F}^-$  v 1 ml.

### Standardní roztok síranu a fosforečnanu

Oba roztoky byly připraveny z  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  čistoty p. a., vysušených hodinu při 105 °C v koncentracích 0,1 mg  $\text{PO}_4^{3-}$  v 1 ml a 1 mg  $\text{SO}_4^{2-}$  v 1 ml.

## *Pracovní postup*

### Kolorimetrie

Vlastní kolorimetrické měření se provádělo na Pulfrichově fotometru v květáčích sly 5 cm s filtrem S 57 (max = 572 nm). Pro sériová měření je vhodnější použít objektivního kolorimetru, který při střídání pracovníků nezpůsobuje subjektivní chyby.

### Kalibrační křivka

Do odměrek obsahu 100 ml byl odstupňován přídavek standardního roztoku o koncentraci 5  $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$  tak, aby bylo pokryto rozmezí 0—80  $\mu\text{g F}^-$ . Pak přidáme 5 ml kolorimetrického činidla, doplníme vodou po značku a promícháme. Výsledná intenzita zbarvení není závislá na tom, k jakému původnímu objemu činidlo přidáme. Po 15 minutách, kdy je dosaženo konstantní intenzity zbarvení, změříme extinkci. Její hodnoty se nemění po dobu 2 hodin [7].

V uvedeném rozmezí koncentrací je závislost extinkce na obsahu fluoru lineární, jak je vidět na obr. 1. Z deseti naměřených hodnot pro různé koncentrace  $\text{F}^-$  byla vypočtena rovnice regresní přímky, které pak bylo použito k výpočtům [23].

Vlastní stanovení fluoridů za přítomnosti síranového a ortofosforečnanového iontu byla prováděna stejným způsobem. Pouze vzorky obsahující fosforečnan byly kolorimetrovány až po 1 hodině, kdy se intenzita zbarvení stane konstantní.

### Izolace fluoru

Fluor byl destilačně izolován na aparatuře podle W. H. Huckbaye a spolupracovníků [22], poněkud modifikované R. C. Calkinsem [21]. Konstantní teplota při destilaci byla udržována varem symetrického tetrachlorethanu (b. v. 146,3 °C), který vylučuje možnost použití kyseliny chloristé [22].

Pro destilaci bylo použito 50 ml 65 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anebo téhož množství 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Obě kyseliny byly čistoty p. a. Maximální objem přidávaného roztoku obsahujícího fluoridový ion smí být 25 ml a obsah fluoru minimálně 1 mg. Bez obtíží lze izolovat až 50 mg  $\text{F}^-$  [7]. Je-li vzorek nerozpustný, vneseme úměrnou navážku. Do odměrek obsahu 250 ml bylo jímáno 150 ml destilátu a doplněno destilovanou vodou po značku. Pro kolorimetrické stanovení pipetujeme potřebné množství destilátu podle očekávaného obsahu fluoru. Optimální koncentrace pro měření extinkce je přibližně 30—40  $\mu\text{g F}^-/100 \text{ ml}$ , podle čehož se snažíme odpipetovat příslušný objem. Stejným způsobem byly prováděny i slepé pokusy, tj. bez přítomnosti fluoridů, mající vyšetřit případný přechod obou používaných kyselin do destilátu.

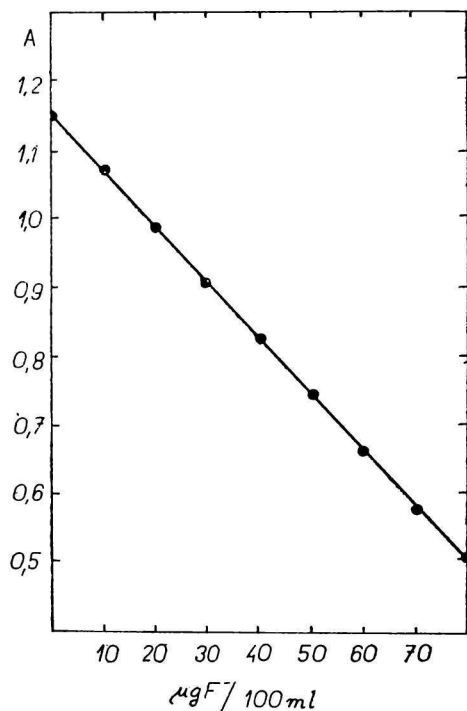
### Stanovení síranů a fosforečnanů

Obsah síranů při slepých pokusech byl v destilátu stanovován turbidimetricky [24] a koncentrace  $\text{PO}_4^{3-}$  kolorimetricky metodou fosfomolybdenové modře [25].

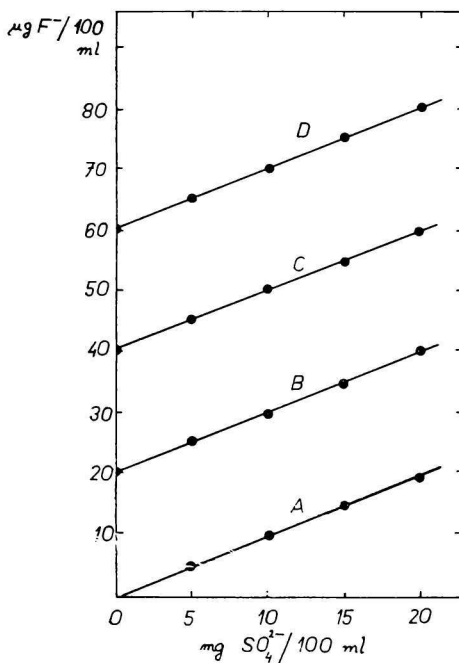
## Výsledky a diskuse

## Vliv síranového iontu

Vliv síranového iontu byl prověřen v rozmezí 0—20 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ /100 ml za přítomnosti 0—60  $\mu\text{g F}^-$ /100 ml. Zdánlivý obsah fluoridového iontu vypočtený po zjištění extinkce z rovnice regresní přímky je uveden v tab. 1 a graficky na obr. 2. Získané závislosti zdánlivého obsahu fluoridového iontu na množství síranového iontu jsou v uvedeném koncentračním rozmezí lineární a přímky jsou prakticky rovnoběžné. Zvýšení obsahu fluoridového iontu je v průměru 19,7  $\mu\text{g}$  na 20 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ , což přibližně odpovídá přírůstku 0,98  $\mu\text{g F}^-$  na 1 mg  $\text{SO}_4^{2-}$ .



Obr. 1. Kalibrační křivka pro obsah 0—80  $\mu\text{g F}^-$ /100 ml.



Obr. 2. Vliv koncentrace síranového iontu na obsah fluoridového iontu.

A. 0  $\mu\text{g F}^-$ /100 ml; B. 20  $\mu\text{g F}^-$ /100 ml; C. 40  $\mu\text{g F}^-$ /100 ml; D. 60  $\mu\text{g F}^-$ /100 ml.

Známe-li tedy množství přítomného síranového iontu v roztoku a je-li samozřejmě v uvedeném rozmezí 0—20 mg/100 ml, můžeme snadno určit opravu pro skutečné množství fluoru. Maximálně přípustné koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  smí být 1 mg/100 ml při množství fluoru 20—70  $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ , aby vzniklé chyby byly

Tabulka 1  
Vliv síranového iontu na zdánlivý obsah fluoridového iontu

mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /100 ml	Dáno μg F <sup>-</sup> /100 ml			
	0	20	40	60
Nalezeno μg F <sup>-</sup> /100 ml				
0	—0,1	20,1	40,1	59,8
5	4,9	25,3	45,7	65,1
10	10,2	30,2	50,3	69,5
15	15,0	34,9	54,5	75,4
20	19,6	40,0	59,6	79,7
Zvýšení μg F <sup>-</sup> pro 20 mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	19,7	19,9	19,5	19,9

Tabulka 2  
Vliv ortofosforečnanového iontu na zdánlivý obsah fluoridového iontu

mg PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /100 ml	Dáno μg F <sup>-</sup> /100 ml			
	0	20	40	60
Nalezeno μg F <sup>-</sup> /100 ml				
0	—0,1	20,1	40,1	60,2
0,2	0,9	20,8	42,6	61,0
0,5	26,9	29,7	44,7	62,3
0,7	45,3	45,3	48,4	65,5
1,0	69,6	69,7	69,8	70,2

v rámci chyb měření a hodnota extinkce nevybočila z rozsahu kalibrační přímky.

Jelikož při slepém destilačním pokusu prostředí kyseliny sírové byla v destilátu nalezena pouze nepatrná množství síranového iontu (max. 0,2 mg/100 ml), je jejich vliv na kolorimetrické stanovení fluoru zanedbatelný.

#### Vliv ortofosforečnanového iontu

Hodnoty zvýšení obsahu fluoridového iontu v rozmezí 0—60 μg F<sup>-</sup>/100 ml za přítomnosti 0—1 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> jsou uvedeny v tab. 2 a na obr. 3. Na rozdíl od síranů závisí jejich účinek na množství přítomného fluoridového iontu v roztoku. Vliv fosforečnanového iontu se nejvíce projevuje při malém obsahu fluoridového iontu, jak je vidět na obr. 3. Není též možno určit opravu na skutečné množství fluoridového iontu, i když je známa koncentrace fosfátového iontu.

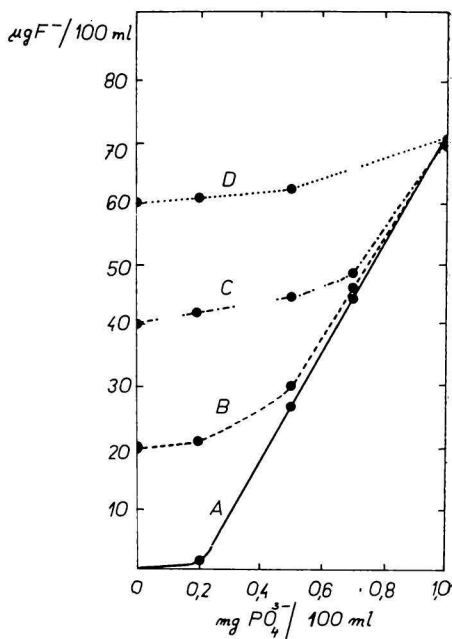
Při množstvích 20—70 μg F<sup>-</sup>/100 ml je však možná přítomnost maximálně

Obr. 3. Vliv koncentrace ortofosforečnanového iontu na obsah fluoridového iontu.

A. 0  $\mu\text{g F}^-/100\text{ ml}$ ; B. 20  $\mu\text{g F}^-/100\text{ ml}$ ;  
C. 40  $\mu\text{g F}^-/100\text{ ml}$ ; D. 60  $\mu\text{g F}^-/100\text{ ml}$ .

100  $\mu\text{g PO}_4^{3-}$ , aby jeho vliv zanikl v chybách měření a odpovídal rozsahu kalibrační přímkky.

Při slepém pokusu destilace z prostředí 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  byla průměrná koncentrace 400  $\mu\text{g PO}_4^{3-}/100\text{ ml}$  při předestilování 150 ml a zředění na objem 250 ml. Jelikož se však při destilaci vzorků obsahujících přibližně 1 mg  $\text{F}^-$  pipetuje k vlastnímu kolorimetrickému stanovení 5–25 ml destilátu, je odpovídající množství fosfátu max. 100  $\mu\text{g}$ , které nemá praktický vliv na naměřenou hod-



Tabulka 3

Výsledky stanovení fluoru izolovaného destilací

Pokus	Destilováno z 50 ml	
	66 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	85 % $\text{H}_3\text{PO}_4$
1	40,8	39,9
2	39,7	40,8
3	40,3	39,9
4	39,9	40,4
5	39,8	39,7
Průměr	40,10 ± 0,56	40,10 ± 0,56
Relativní interval spolehlivosti	2,80 %	2,80 %

notu extinkce. Podle R. C. Calkinse je však možno kvantitativně destilací izolovat v objemu 250 ml destilátu 100 mg  $\text{F}^-$  i za přítomnosti až 200 mg Al [21]. Potom je pipetované množství destilátu tak malé, že se vliv předestilované kyseliny fosforečné nemůže vůbec projevit.

Pro ověření nalezených závěrů bylo provedeno pět nezávislých stanovení včetně destilace. Do destilační aparatury bylo vždy pipetováno 5 ml standardního roztoku fluoridu sodného o koncentraci 0,2 mg  $\text{F}^-/\text{ml}$ . Předestilovaných

150 ml bylo zředěno na objem 250 ml a ke kolorimetrickému stanovení vzato 10 ml roztoku, což odpovídá  $40 \mu\text{g F}^-$ . Získané výsledky jsou uvedeny v tab. 3. Interval spolehlivosti průměru a jeho relativní šíře byly počítány z variačního rozpětí pro  $\alpha = 0,05$  [23].

Získané výsledky ukazují, že k izolaci fluoru je možno s úspěchem použít jak kyseliny sírové, tak i fosforečné, aniž by se projevil jejich rušivý vliv.

## ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТОВ И ФОСФАТОВ НА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ МЕТИЛТИМОЛЕВОЙ СИНИ

З. Углирж

Кафедра неорганической технологии Химико-технологического института,  
Пардубице

Исследовалось влияние сульфатного и ортофосфорного иона на косвенное колориметрическое определение фтора с помощью метилтимолевой сини. При определении сульфатные ионы не мешают до концентрации  $1 \text{ мг}/100 \text{ мл}$  и фосфатные до  $100 \text{ мг}/100 \text{ мл}$  в интервале концентраций  $\text{F}^-$   $20\text{--}70 \mu\text{г}/100 \text{ мл}$ . Влияние сульфатных ионов можно учесть пересчетом  $0,98 \mu\text{г F}^-$  на  $1 \text{ мг SO}_4^{2-}$ .

При выделении фтора перегонкой из среды серной и фосфорной кислот слепыми опытами было найдено их количество, переходящее в дестиллят. Переход сульфатного иона незначителен и ни в коем случае не может влиять на колориметрическое измерение. Фосфорная кислота, которую нужно применять в присутствии больших количеств алюминия, переходит в дестиллят в количестве около  $400 \mu\text{г PO}_4^{3-}/100 \text{ мл}$ . Однако ее влияние можно устранить подходящим образом подобранной методикой: выделением более значительного количества фтора и анализом меньшего объема дестиллята. Описанный метод с успехом был применен для определения фтора в фосфорнокислых солях, а именно в фосфатах алюминия.

*Preložila T. Dillingerová*

## ÜBER DEN EINFLUß DER SULFATE UND PHOSPHATE AUF DIE KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG VON FLUORIDEN MITTELS METHYLTHYMOLBLAU

Z. Uhlíř

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Chemisch-technologischen Hochschule,  
Pardubice

Es wurde der Einfluß des Sulfat- und Orthophosphat-Ions auf die indirekte kolorimetrische Bestimmung von Fluor nach der Methylthymolblau-Methode überprüft. Die Bestimmung bei der Konzentration von  $20\text{--}70 \mu\text{g F}^-/100 \text{ ml}$  wird durch die Anwesenheit von Sulfat-Ionen bis zur Konzentration von  $1 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ , und von Phosphat-Ionen bis zur Konzentration von  $100 \text{ mg}/100 \text{ ml}$ , nicht gestört. Der störende Einfluß der Sulfat-Ionen läßt sich leicht korrigieren; die Korrektur für  $1 \text{ mg SO}_4^{2-}$  beträgt  $0,98 \mu\text{g F}^-$ .

Durch Blindversuche wurde die Menge der Säuren festgestellt, die bei der Destillationsisolierung von Fluor aus dem Milieu der Schwefel- und Phosphorsäure in das

Destillat umbergeht. Der ¼bergang des Sulfat-Ions ist gering, und kann die kolorimetrische Bestimmung in keinem Falle stören. Phosphorsäure, die bei Anwesenheit größerer Aluminiummengen anzuwenden ist, geht in der Menge von etwa 400  $\mu\text{g PO}_4^{3-}$ /100 ml in das Destillat ¼ber. Der störende Einflu der Phosphorsäure lt sich jedoch durch eine geeignete Wahl des Verfahrens beheben, u. zw. durch Isolierung einer größeren Menge von Fluor und durch Analyse eines geringeren Volumens des Destillats. Die beschriebene Methode wurde zur Fluorbestimmung in Phosphaten — besonders in Aluminiumphosphaten — mit Erfolg angewandt.

Preloil M. Lika

#### LITERATURA

1. Boltz D. F., *Kolorimetrieskije metody opredlenija nmetallov*, 256. Izdatl'stvo inostranoj literatury, Moskva 1963.
2. Belcher R., Leonard M. A., West T. S., *Talanta* **2**, 92 (1959).
3. Leonard M. A., West T. S., *J. Chem. Soc.* **1960**, 4477.
4. Belcher R., West T. S., *Talanta* **8**, 853, 863 (1961).
5. Yamamura S. S., Wade M. A., Sikes J. H., *Anal. Chem.* **34**, 1308 (1962).
6. Hluchn E., Mayer J., *Chem. zvesti* **17**, 569 (1963).
7. Uhlř Z., Nepublikovane vsledky.
8. Willard H. H., Winter O., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 7 (1933).
9. Singer L., Armstrong W. D., *Anal. Chem.* **26**, 904 (1954).
10. Wharton H. W., *Anal. Chem.* **34**, 1296 (1962); **35**, 406 (1963).
11. Greenland L., *Anal. Chim. Acta* **27**, 386 (1962).
12. Frère F. J., *Anal. Chem.* **33**, 644 (1961).
13. Frère F. J., *Mikrochem. J.* **6**, 167 (1962).
14. Warf J. C., Cline W. D., Tevenbauch R. D., *Anal. Chem.* **26**, 342 (1954).
15. Surak J. D., Fisher D. J., Burros C. L., Bate L. C., *Anal. Chem.* **32**, 117 (1960).
16. Matiaovsk K., Kubk C., *Chem. zvesti* **16**, 128 (1962).
17. Matiaovsk K., Kubk C., *Chem. zvesti* **16**, 741 (1962).
18. Bruniholz G., Michold J., *Helv. Chim. Acta* **37**, 874 (1954).
19. Grimaldi F. S., Ingram S., Cuttita F., *Anal. Chem.* **27**, 918 (1955).
20. Ingamells O. G., *Talanta* **9**, 507 (1962).
21. Calkins R. C., *Anal. Chem.* **34**, 837 (1962).
22. Huckbay W. H., Welch E. T., Metler A. V., *Anal. Chem.* **19**, 154 (1947).
23. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*, 147, 106. Státní nakladatelství technick literatury, Praha 1961.
24. Gassner K., Friedel H., *Z anal. Chem.* **152**, 420 (1956).
25. Boltz D. F., Mellon M. G., *Anal. Chem.* **19**, 873 (1947).

Do redakcie došlo 2. 1. 1964  
V revidovanej podobe 8. 6. 1964

Adresa autora:

In. Zdeněk Uhlř, Katedra anorganick technologie VHT, Pardubice, ul. Slovenského povstání 565.