

Kolorimetrické stanovenie fluoridov v ovzduší

A. MONCMANOVÁ, M. MALINOVSKÝ

*Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Vypracovala sa modifikovaná metóda na nepriame stanovenie fluoridov v rozmedzí 0,45—4,50 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$ s použitím rodanoželezitanového komplexu extrahovaného z vodnej vrstvy amylalkoholom.

Pri riešení problematiky exhalátov, unikajúcich pri výrobe hliníka elektrolyzou do ovzdušia, treba mať k dispozícii spoľahlivú analytickú metódu na stanovenie veľmi malých množstiev fluoridových iónov. Doteraz používaná metóda, založená na titrácii týchto iónov dusičnanom toričitým, je síce presná, avšak značne náročná na exaktnú prácu a okrem toho je zatažená subjektívnym faktorom [1, 2]. Z toho dôvodu bolo účelné vypracovať jednoduchú a rýchlu objektívnu fotokolorimetrickú metódu.

Väčšina kolorimetrických metód, používaných na stanovenie malých množstiev fluoridov, sú metódy nepriame, t. j. založené na odfarbení farebného komplexu určitého kovu pôsobením fluoridových iónov [1, 3]. Až v posledných rokoch sa objavujú metódy založené na priamom stanovení fluoridových iónov [4, 5].

V tejto práci sa venuje pozornosť štúdiu možností využitia farebných komplexov železitých iónov [3, 6—8]. Z anorganických látok pripadá do úvahy rodanoželezitanový komplex, ktorého použitie má určité výhody: pri reakcii prebieha zmena intenzity jediného sfarbenia, zafarbenie je pomerne stále, k farebnej zmene dochádza okamžite, činidlá sú stále. Problematika bola predmetom skúmania viacerých prác [2, 6, 9—13]. Osobitnú pozornosť si zaslúhuje monografia A. K. Babku [11]. Za účelom zlepšenia metódy na stanovenie fluoridov železitými soľami bola navrhnutá extrakcia farebných komplexov železitých solí organickými látkami [3, 6, 10, 14]. V otázke optimálnych podmienok stanovenia fluoridov touto metódou sú rozdielne názory [3, 9, 10, 12], a preto bolo potrebné túto úlohu riešiť.

Experimentálna časť

Chemikálie

Štandardný roztok NaF sme pripravili z chemikálie čistoty p. a., analyzovanej dvoma rozličnými metódami [6, 15]. Pri každej metóde sme vykonali 10 nezávislých stanovení. Pre roztoky NaF o koncentrácii 10 $\mu\text{g NaF}/\text{ml}$ a 100 $\mu\text{g NaF}/\text{ml}$ sme používali polyetylénové nádoby.

Na prípravu roztoku rodanoželezitanového komplexu sa použil dusičnan železitý p. a. pH roztoku sme upravili na hodnotu 2,1 roztokom 0,01 M-HNO₃ p. a., ďalej sme pripravili roztok rodanidu amónneho z preparátu p. a., upraveného na hodnotu pH 2,1. pH sa kontrolovalo pH-metrom.

Xylén, etyléter, amylalkohol, butylalkohol a oktylalkohol boli čistoty p. a.

Prístroje

a) *Dvojbunkový fotokolorimeter FEK-M* (pripojený na sieť cez magnetický stabilizátor napätia). Presnosť prístroja sa preverovala.

b) *Multoskop V*. Prístroj sa kalibroval pomocou tmivých roztokov. Zistená presnosť je $\pm 0,05$ pH. Pracovalo sa s nasýtenou kalomelovou elektródou KALP a sklenenou elektródou SEV.

Všetky váženia sa urobili na semimikroanalytických váhach s úradne ciachovaným závažím. Všetko odmerné sklo bolo ciachované.

Pracovný postup

Do 100 ml odmernej banky sme zo štandardného roztoku napipetovali toľko ml NaF, aby zodpovedalo výslednej koncentrácii 0,45—4,50 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$, pridali sme 5 ml roztoku Fe³⁺ o koncentrácii $1,2 \cdot 10^{-3}$ M a 5 ml roztoku SCN⁻ o koncentrácii 0,3 M. Potom sme banku doplnili po značku roztokom 0,01 M-HNO₃ a pH sme kontrolovali na pH-metri. 50 ml tohto roztoku sme pipetovali do baniek obsahujúcich 15 ml amylalkoholu. Extrakcia komplexov sa realizovala po dobu 15 minút na laboratórnej trepačke. Ďalej sa roztok centrifugoval 4 minúty (2900—3000 ot./min.). Časť nevodnej vrstvy sme pipetovali do kyviet hrúbky 1 cm. Pracovali sme zo zeleným filtrom o spektrálnej šírke 500—560 nm. Na meranie sme použili oblasť maximálnej citlivosti prístroja. Je nevyhnutné použiť kalibračnú krivku (neplatí presne Beerov zákon [3]). Pri pracovnom postupe je potrebné presne dodržiavať dobu od začiatku pipetovania do začiatku extrakcie amylalkoholom (pozri nižšie).

Výsledky a diskusia

Koncentrácia činidiel

Sledovali sme možnosť stanovenia čo najmenších množstiev fluoridov. Zistilo sa, že za použitia danej metodiky a pracovného postupu je možné pracovať od koncentrácie 0,45 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$, čo zodpovedá koncentrácii 1 $\mu\text{g NaF}/\text{ml}$.

Vyšetrovali sme použitie rôznych koncentrácií roztoku Fe³⁺ pri konštantne zvolenej koncentrácii SCN⁻ [10, 11]. Prešetrili sa koncentrácie Fe³⁺: 2,5 · 10⁻⁵ M; 4,8 · 10⁻⁵ M; 5,2 · 10⁻⁵ M; 6 · 10⁻⁵ M; 7,8 · 10⁻⁵ M (koncentrácia vo výslednom objeme 100 ml). Zistilo sa, že pri danom usporiadaní pokusu najvhodnejšou koncentráciou Fe³⁺ je 6 · 10⁻⁵ M, čo zodpovedá 5 ml roztoku 1,2 · 10⁻³ M pipetovaného do 100 ml; koncentrácia SCN⁻ je 1,5 · 10⁻² M.

Extrakčné činidlá

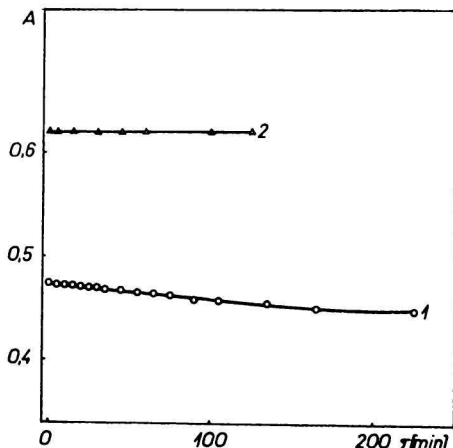
Vyskúšal sa rad organických extrahovadiel: etyléter, xylén, *n*-amylalkohol, *n*-butylalkohol, *n*-oktylalkohol. Ukázalo sa, že najvhodnejšími sú *n*-amylalkohol a *n*-oktylalkohol. Pretože práca s oktylalkoholom bola obťažná (neprijemný zápach), zvolili sme pre ďalšie pokusy *n*-amylalkohol.

Extrakcia

Pre uvedené koncentrácie činidiel sme stanovili dobu potrebnú na extrakciu komplexu do vrstvy amylalkoholu. Čas sa menil v rozmedzí 5–30 minút v 5 minútových intervaloch. Na základe výsledkov pre ďalšiu prácu sme volili dobu extrakcie 15 minút. Aby sa dosiahla vyhovujúca separácia amylalkoholickej a vodnej vrstvy, roztok sa centrifugoval a zistovala sa doba potrebná na oddelenie. Volili sme čas 2, 4 a 7 minút. Zistilo sa, že hodnota absorbcie amylalkoholickej vrstvy po 2 minútach bola vyššia než hodnoty pri nasledujúcich dvoch časoch, ktoré sa už navzájom nelíšili. Vyššiu hodnotu absorbcie pri prvom meraní spôsobovala emulzia v amylalkoholickej vrstve. Pre prácu sme vybrali dobu 4 minúty.

Množstvo extrahovadla

Merala sa absorbcia amylalkoholickej vrstvy pre pridávané množstvá amylalkoholu 5, 10 a 15 ml pri konštantnom množstve extrahovanej vrstvy. Intenzita zafarbenia sa pri každej nasledujúcej hodnote znížila približne o 19%. Zistilo sa, že minimálne množstvo vrstvy amylalkoholu potrebné na stanovenie je 10 ml. Pre ďalšie pokusy sa zvolilo množstvo 15 ml, ktoré sa pre dané podmienky ukázalo najvhodnejším.



Obr. 1. Krivka 1: zmena absorbcie rodanoželezitanového komplexu vo vodnej vrstve v závislosti od času; krivka 2: zmena absorbcie rodanoželezitanového komplexu v nevodnej vrstve v závislosti od času.

Stálosť rodanoželezitanového komplexu

Pri experimentálnej práci sme sledovali stálosť rodanoželezitanových komplexov na dennom svetle. Hodnoty, ktoré sú vynesené na obr. 1, ukazujú, že absorbancia komplexov vodnej vrstvy sa merateľne mení po dobu 20 minút (za merateľnú zmenu sme prijali takú zmenu, ktorá štyrikrát prevyšuje chybu merania prístroja). Absorbancia komplexu vo vrstve amylalkoholu (priamka 2) sa nemenila ani po 120 minútach. Na základe získaných poznatkov bolo potrebné usporiadať pracovný postup tak, aby bol vždy presne dodržaný čas prípravy vodného roztoku. Hľadal sa farebný filter, ktorý má najväčšiu citlivosť na zmenu zafarbenia roztoku. Najlepšie vyhovoval filter, ktorého spektrálna šírka je v rozmedzí 500—560 nm.

Vplyv pH

Vyššie citovaní autori [9, 10, 12] sa zhodujú v tom, že pri danej metóde sa musí veľmi prísne dodržiavať pH, pričom v otázke hodnoty a rozmedzia, v ktorom musí byť udržiavané, stanoviská sa rozchádzajú.

Pristúpili sme preto k meraniu absorbancie pri hodnotách pH 1,5; 2,1; 2,5; 2,9; 3,5 pri koncentrácii F^- : 0 a 2 $\mu\text{g/ml}$ (meralo sa pH vodnej vrstvy) (pozri tab. 1). Absorbancie sú vynesené ako aritmetické priemery z 9 meraní. V súhla-

Tabuľka 1

Zmena absorbancie v závislosti od voľby pH pre koncentrácie 0 a 2 $\mu\text{g } F^-/\text{ml}$

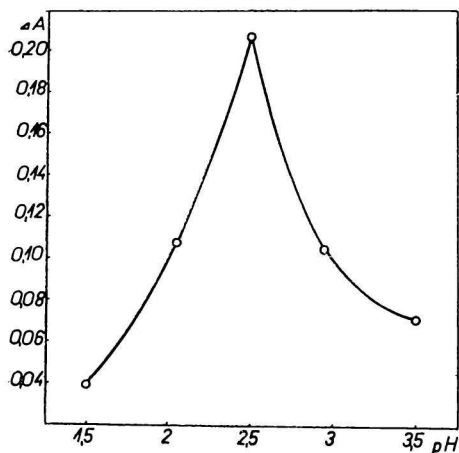
Koncentrácia $\mu\text{g } F^-/\text{ml}$	pH				
	1,5	2,1	2,5	2,9	3,5
	Hodnota <i>A</i>				
0	0,4475	0,4550	0,4976	0,2650	0,1098
2	0,4080	0,3470	0,2900	0,1600	0,0380
ΔA	0,0395	0,1080	0,2076	0,1050	0,0718

se s literatúrou [9] sa zistilo, že najväčšia citlivosť je v oblasti pH 2,5 (pozri obr. 2). Pri tomto pH je však koncentračné rozmedzie stanovovaného F^- príliš úzke. Vzhľadom na to, že sme pracovali v koncentračnom rozsahu 0,45 až 4,50 $\mu\text{g } F^-/\text{ml}$, vybrali sme pre ďalšiu prácu pH 2,1, keď dochádza k optimálnej zmene absorbancie pre dané koncentračné rozmedzie. Ako vyplýva z krivky 2, je potrebné pH roztokov presne dodržiavať.

Kalibračná krivka

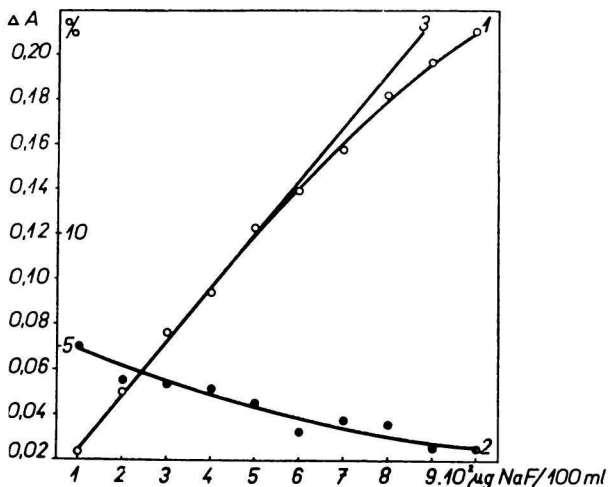
Zostrojila sa kalibračná krivka pre koncentračné rozmedzie 0,45–4,50 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$. pH vodného roztoku bolo 2,1. Jednotlivé body kalibračnej krivky sú vynesené ako rozdiely absorbancie slepej skúšky a stanovovanej koncentrácie.

Pre výpočet slúžili údaje zo šiestich meraní pre každý jeden bod. Postup sa upravil s osobitným zreteľom na chyby vznikajúce pri odčítaní absorbancie.



Obr. 2. Krivka zostrojená z rozdielov absorbancií pre 0 a 2 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$ pre uvedené hodnoty pH.

Obr. 3. Krivka 1: zmena absorbancie farebného komplexu v závislosti od koncentrácie F^- ; krivka 2: závislosť absolútnej hodnoty percentuálnej chyby od koncentrácie F^- ; priamka 3: priamkový úsek kalibračnej krivky.



Na obr. 3 sa súčasne vyniesli hodnoty absorbancie a absolútne hodnoty percentuálnych odchýlok v závislosti od F^- . Z kalibračnej krivky je zrejmé, že v rozmedzí koncentrácií 0,45–2,26 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$ je závislosť priamková. Priamka 3 predstavuje tento úsek kalibračnej krivky, zostrojený pomocou metódy najmenších štvorcov.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДОВ В ВОЗДУХЕ

А. Монцманова, М. Малиновски

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Разработали видоизмененный метод для определения 0,45—4,50 $\mu\text{g F}^-/\text{мл}$, применяя экстрагированный амиловым спиртом комплекс роданистого окисного железа. При этом изучалось влияние концентрации реагентов, экстрагирующих веществ, время экстракции и центрифугирования, устойчивость комплексов и pH .

Удовлетворительные результаты были получены для раствора с конечной концентрацией $6 \cdot 10^{-5}$ м- Fe^{3+} и $1,5 \cdot 10^{-2}$ м- SCN^- , используя амиловый спирт в качестве экстрагирующего реагента, и при pH 2,1. Была построена калибровочная кривая. Максимальный разброс не больше $\pm 5\%$.

Preložila T. Dillingeroová

COLORIMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDES IN AIR

A. Moncmanová, M. Malinovský

Department of Inorganic Technology of the Slovak Technical University,
Bratislava

A modified method to determine 0,45—4,50 $\mu\text{g F}^-/\text{ml}$ was worked out using the ferric thiocyanate complex extracted out of water by amylalcohol. Simultaneously with the determination of F^- , the effect of reagents' concentrations, extracting reagents, extraction and separation times, complex's stability and pH were studied.

Satisfying results were obtained using solution with finite concentration $6 \cdot 10^{-5}$ м- Fe^{3+} and $1,5 \cdot 10^{-2}$ м- SCN^- and of pH 2,1. Amylalcohol was used as the extracting reagent. A calibration curve was plotted. The maximum deviation was within the range $\pm 5\%$.

Preložil E. Moncman

LITERATÚRA

- Willard H. H., Winter O. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 7 (1933).
- Delmárová V., Machů L., Malinovský M., Moncmanová A., *Chem. zvesti* **17**, 787 (1963).
- Simmons J., *Ftor i jeho sojedinenija II*, 116. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1956.
- Belcher R., Leonard M. A., West T. S., *J. Chem. Soc.* **1959**, 3577.
- Yamamura S. S., Wade A. M., Sikes J. H., *Anal. Chem.* **34**, 1308 (1962).
- Fresenius W., Jander G., *Handbuch der analytischen Chemie VII*, 191. Springer-Verlag, Berlin 1950.
- Nichols M. L., Condo A. C., *Anal. Chem.* **26**, 703 (1954).
- Čelechovský J., Holer J., *Chem. listy* **51**, 2129 (1957).
- Ingols R. S., Shaw E. H., Eberhardt W. H., Hildebrand J. C., *Anal. Chem.* **22**, 799 (1950).

10. Szabó L. G., Beck M. T., Tóth K., *Mikrochim. Acta* **2**, 181 (1958).
11. Babko A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz kompleksnych sojedinenij v rastvorach*, 145. Izdatelstvo Akademii nauk USSR, Kijev 1955.
12. Feldman M. M., *Zavod. lab.* **2**, 208 (1941).
13. Moncmanová A., Poller J., Neuvěřené výsledky.
14. Korenman J. M., Šejaňová F. R., *Ž. anal. chim.* **3**, 285 (1957).
15. Specht R. C., *Quantitative anorganische Analyse in der Technik*, 151. Verlag Chemie, Berlin 1953.

Do redakcie došlo 2. 6. 1964

Adresa autorov:

Inž. Anežka Moncmanová, doc. inž. Milan Malinovský, CSc., Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.