

## Úprava titračného stanovenia mikrokvánt fluoridových iónov

V. DELMÁROVÁ, L. MACHŮ, M. MALINOVSKÝ, A. MONCMANOVÁ

*Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Pri výrobe hliníka elektrolýzou kysličníka hlinitého rozpusteného v roztave-  
nom kryolite unikajú do ovzdušia zdravíu škodlivé zlúčeniny fluóru. Pre posú-  
denie efektívnosti technických opatrení na zamedzenie úniku týchto exhalátov  
treba mať spoľahlivú metódu odberu vzoriek z ovzdušia a metódu analytického  
stanovenia obsahu fluoridov vo vzorkách.

Riešenie otázky správneho odberu vzoriek bolo úlohou iných pracovník;  
našou úlohou bolo preveriť vo všeobecnosti používanú metódu stanovenia  
fluoridových iónov titráciou roztokom dusičnanu toričitého, prípadne ju upra-  
viť aj pre veľmi malé množstvá 0—20  $\mu\text{g}$  ( $\gamma$ )  $\text{F}^-$  v 50 ml vzorky.

Princíp tejto analytickej metódy spočíva vo vydestilovaní fluóru zo vzorky  
v podobe kyseliny fluorokremitovej a v titrácii destilátu roztokom dusičnanu  
toričitého. Keďže celková chyba pri stanovení sa skladá z chyby vzniknutej pri  
destilácii a z chyby, ktorá sa robí pri titrovaní, bolo potrebné najprv vyriešiť  
otázku presnosti vlastnej titrácie.

Prví titrovali fluoridové ióny roztokom dusičnanu toričitého H. H. Willard  
a O. B. Winter [1]. Indikátorom bol zirkóniumalizarínsulfónanový farebný  
komplex, ktorý v prítomnosti fluoridových iónov pri pH 3,4—4 v prostredí  
50%-ného alkoholu je žlté sfarbený; pri najmenšom nadbytku toričitých iónov  
vzniká ružovofialový zirkóniumalizarínový lak.

Táto metóda sa potom ďalej zdokonaľovala v prácach ďalších autorov; skú-  
mal sa najmä vplyv pH [2—12], použitie tlmivých roztokov [13—16] a prísada-  
chloridu sodného do titrovaného roztoku za účelom udržania konštantnej  
hodnoty iónovej sily počas titrácie [17—18].

Najvýhodnejším sa zdá vodné prostredie pri pH ca 2,7 s prídavkom chloridu  
sodného; použitie špeciálnych tlmivých roztokov nie je potrebné. Ako indikátor  
vyhovuje alizarín S [19, 20].

### Experimentálna časť

#### *Chemikálie*

Použil sa 2,5-dinitrofenol, NaF, NaOH, HCl, alizarín S, NaCl,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (všetky  
p. a.). Pri príprave nového roztoku z ktorejkoľvek z uvedených chemikálií sme vždy pre-  
verovali kalibračný graf.

Pri analýze dusičnanu toričitého označeného ako tetrahydrát sa zistilo zloženie zod-  
povedajúce vzorcu  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3,98\text{H}_2\text{O}$  (ide zrejme o nepatrne zvetranú soľ); pri analýze  
NaF sa zistilo 98,5 % NaF.

### Zariadenie

Roztoky sa odmeriavali kontrolovanými byretami, mikrobyretami, pipetami a odmernými bankami. Ako titračné nádobky sa najlepšie osvedčili odvažovačky o rozmeroch  $5 \times 5,5$  cm z bezfarebného skla.

### Pracovný postup

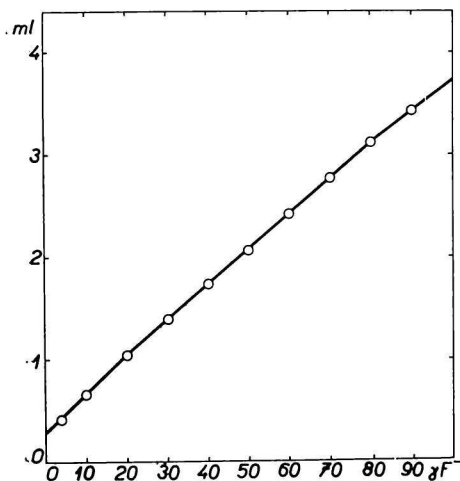
Do 50 ml vzorky sa pridá 10 kvapiek 0,05 % roztoku 2,5-dinitrofenolu (indikátor pH) a opatrne sa neutralizuje 0,1 N-HCl do odfarbenia, čím sa dosiahne pH 4. Ďalej sa pridá 1,5 ml 0,02 % roztoku alizarínu S, 10 ml 2 N-NaCl a 1,5 ml 0,1 N-HCl; tým sa dosiahne pH 2,63 (kontrolované pH-metrom). Potom sa titruje z mikrobyrety 0,004 N roztokom dusičnanu toričitého, obsahujúceho 72 ml 0,1 N-HCl v 1000 ml, do prvého ružového sfarbenia.

Slepé skúšky sa titrujú pred analýzou každej novej série vzoriek, ako aj vtedy, keď po spotrebovaní sa znovu pripravuje hociktorý z používaných roztokov.

### Zostrojenie kalibračného grafu

Kalibračný graf, pomocou ktorého sa zisťuje koncentrácia fluóru v danom objeme vzorky, znázorňuje závislosť spotreby titračného činidla od množstva titrovaného fluóru. Zostrojí sa tak, že sa titrujú množstvá od  $0 \mu\text{g F}^-$  do  $100 \mu\text{g F}^-$ , pridané ako NaF, vždy v tom istom objeme 50 ml. V rozmedzí  $0-100 \mu\text{g F}^-$  je kalibračný graf reprezentovaný troma úsečkami (obr. 1), a to v rozmedzí  $0-20 \mu\text{g F}^-$ ,  $20-80 \mu\text{g F}^-$  a nad  $80 \mu\text{g F}^-$ . Ich smernica sa postupne znižuje. Ide teda i v prípade množstiev  $0-20 \mu\text{g F}^-$  o priamkovú závislosť [21].

Treba pripomenúť, že pri obsahoch viac než  $80 \mu\text{g F}^-$  v 50 ml vzorky je správne určenie farebného prechodu v ekvivalentovom bode oveľa obťažnejšie než v rozmedzí  $0-80 \mu\text{g F}^-$ . Obsah fluóru vo vzorke určíme tak, že najprv odčítame množstvo fluóru z kalibračného grafu a potom ho zmenšíme o množstvo fluóru zodpovedajúce spotrebe titračného roztoku na slepú skúšku.



### Vplyv osvetlenia pri titracii

Správne postrehnutie farebnej zmeny v konečnom bode titracie fluoridov dusičnanom toričitým je pomerne obťažné a vyžaduje značný cvik.

Farebný odtieň roztoku ovplyvňuje nielen osvetlenie miestnosti, ale aj väčšie farebné predmety v blízkosti titračného zariadenia. Preto je potrebné, aby kalibračný graf, ako

Obr. 1. Závislosť spotreby titračného roztoku v ml od množstva pridaného  $\text{F}^-$  v  $\mu\text{g}$  ( $\gamma$ ).

aj vlastnú titráciu vzoriek robil ten istý pracovník, za tých istých podmienok. Možno postupovať i tak, že sa pripraví farebný porovnávaci roztok zodpovedajúci farebnému prechodu v ekvivalentovom bode, ktorý sa pri titrácii použije ako štandard. Takéto porovnávacie roztoky odporúčajú D. F. Adams a H. Williams [22], ako aj D. F. Adams a R. K. Koppe [23].

Preskúšali sme všetky navrhované štandardné roztoky, ale v našich pokusoch ani jeden nezodpovedal farebnému prechodu pri titrácii. Preto sme pripravili farebný porovnávaci roztok kombináciou roztokov  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a  $\text{HCl}$  v takom pomere, aby sa farebný odtieň zhodoval so sfarbením roztoku vzorky v ekvivalentovom bode. Keďže farebný odtieň indikátora (alizarín S) pochádzajúceho z rozličných balení sa často líši, treba farebný štandard pripravovať osobitne pre každý nový druh alizarínu S.

### Vplyv niektorých parametrov na výsledky titrácie

#### Vplyv pridaného množstva indikátora

Výsledky získané titráciou toho istého množstva fluoridov za použitia troch rôznych množstiev indikátora uvádzame v tab. 1, z ktorej vyplýva, že množstvo pridaného indikátora v rozmedzí 1—2 ml na 50 ml vzorky neovplyvňuje výsledky titrácie. Avšak podľa našich skúseností sa farebný prechod najlepšie postrehne pri pridaní 1,5 ml 0,02 % roztoku alizarínu S.

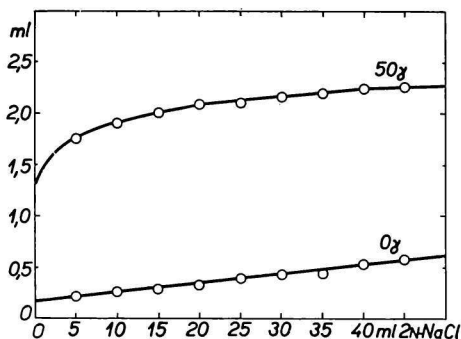
Tabuľka 1

ml 0,02 % alizarínu	$\mu\text{g F}^-$	Paralelné stano- venie	Spotreba $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	Priemer	Odchýlka od spotreby na 1,5 ml aliza- rínu v %
1,5	50	1	1,877	1,881	0
		2	1,880		
		3	1,886		
2,0	50	1	1,883	1,878	0,16
		2	1,876		
		3	1,877		
1,0	50	1	1,880	1,884	0,16
		2	1,882		
		3	1,891		

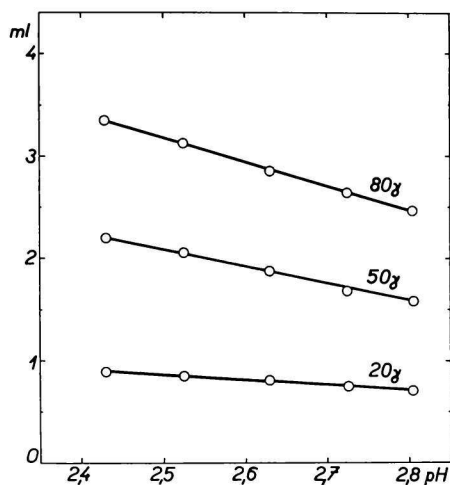
#### Množstvo chloridu sodného

Závislosť spotreby titračného roztoku od množstva pridaného roztoku 2 N-NaCl pre konštantné množstvá fluóru znázorňuje obr. 2.

Z výpočtu vyplýva, že napríklad pre  $50 \mu\text{g F}^-$  pomerná zmena iónovej sily roztoku v prítomnosti 10 ml 2 N-NaCl je 80 krát menšia než v prípade, keď sa NaCl nepridáva, čo objasňuje zmysel prídavku NaCl do roztoku. Ukazuje sa, že pri prídavku najmenej 5 ml 2 N-NaCl sa iónová sila počas titrácie mení len veľmi málo. Obr. 2 zodpovedá i na otázku, s akou presnosťou treba odmeriavať prídavok NaCl do vzorky pred titráciou.



Obr. 2. Závislosť spotreby titračného roztoku v ml od množstva pridaného 2 N-NaCl v ml.



Obr. 3. Závislosť spotreby titračného roztoku v ml pre 20, 50 a 80  $\mu\text{g}$  ( $\gamma$ ) od pH.

Zmena množstva NaCl  $10 \pm 1$  ml vedie ku chybe v spotrebe titračného roztoku približne  $\pm 2$  %.

#### Vplyv pH

Vplyv pH na spotrebu titračného činidla (v ml) pri konštantných množstvách fluóru (20, 50 a 80  $\mu\text{g}$   $\text{F}^-$ ) v titrovanom roztoku je uvedený na obr. 3.

Tabuľka 2

$\mu\text{g F}^-$	Spotreba titračného roztoku v % pri pH		
	2,4	2,6	2,8
20	109,87	100	86,4
50	118,7	100	85,46
80	117,6	100	86,6

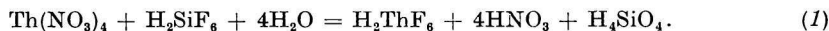
Zistilo sa, že zníženie pH z hodnoty 2,6 na 2,4 vedie k zvýšeniu a naopak, zvýšenie pH z hodnoty 2,6 na 2,8 ku zníženiu spotreby titračného činidla. Vplyv zmeny pH na spotrebu titračného roztoku vyplýva z tab. 2.

Uvedené výsledky presvedčivo dokazujú význam dodržiavania stálej hodnoty pH pri titracii.

Ak sa pri titracii nastavuje pH pomocou presne 0,1 N-HCl, ktorá sa pridáva z mikroburety, nemôže dôjsť k chybe v spotrebe titračného činidla, vyvolanej odchýlkou pH od správnej hodnoty.

#### Stechiometrický pomer $\text{Th}^{4+}$ k $\text{F}^-$ v ekvivalentovom bode

Reakciu medzi  $\text{Th}^{4+}$  a  $\text{F}^-$  uvádza T. K. Wadhvani [24] takto:



Naproti tomu R. P. Hollingworth [25] tvrdí, že skutočne spotrebované množstvo  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  na titráciu určitého množstva fluoridových iónov pri danom pH je viac než dvakrát väčšie, ako by zodpovedalo uvedenej rovnici.

Na základe spotrieb titračného činidla sme vypočítali pomer  $\text{Th}^{4+}$  k  $\text{F}^-$  pri našich podmienkach a uvádzame ho v tab. 3. Ako vidieť, na 6 gramiónov  $\text{F}^-$  pripadajú 4, resp. 5 gramiónov  $\text{Th}^{4+}$ . Potom možno titráciu vyjadriť týmito rovnicami:



Tabuľka 3

$\mu\text{g F}^-$	na $6\text{F}^-$ pripadá $\text{Th}^{4+}$	$\mu\text{g F}^-$	na $6\text{F}^-$ pripadá $\text{Th}^{4+}$
2	4,38	20	5,1
5	4,69	40	4,75
10	4,96	80	4,35
16	5,07	100	4,26

Pri titracii teda nevzniká  $\text{H}_2\text{ThF}_6$ , ale podľa všetkého zmes hydrolyzovaných fluoridov toričitých.

I keď táto okolnosť neovplyvňuje praktické závery z práce, je zaujímavé konštatovať, že fluorotoričitý komplex vznikajúci za daných podmienok má celkom iné zloženie, než vyplýva z údajov T. K. Wadhwaního [24] a R. P. Hollingwortha [25]. Väčšia spotreba roztoku dusičnanu toričitého pri titracii toho istého množstva fluoridových iónov znamená, že citlivosť nami upravenej metódy je vyššia než v prácach [25, 26].

Tabuľka 4

Číslo pokusu	Počet stanovení	Priemerná spotreba $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (ml)	Stredná chyba jednotlivého merania (%)
1	4	1,888	0,67
2	4	1,671	0,11
3	3	1,948	0,13
4	3	1,969	0,26
5	3	1,968	0,21
6	3	1,968	0,37
7	3	1,865	0,23
8	3	2,001	0,14
9	3	2,000	0,14
10	6	1,877	0,55
11	3	1,831	0,33
12	3	1,800	0,28

*Reprodukovateľnosť metódy*

Pri overovaní metódy stanovenia fluoridov titráciou roztokom dusičnanu toričitého treba venovať pozornosť jej reprodukovateľnosti najmä preto, že ide o reakciu, ktorá nezodpovedá jednoduchému ekvivalentovému pomeru  $\text{Th}^{4+} \text{F}^-$

Z tohto dôvodu sme spracovali výsledky väčšieho počtu meraní pre obsah fluóru vo vzorkách v rozmedzí 0—80  $\mu\text{g F}^-$ . Presnosť meraní pre 50  $\mu\text{g F}^-$  je v tab. 4.

Rôzne spotreby titračného činidla na to isté množstvo fluóru sú spôsobené tým, že jednotlivé série stanovení sa vyhodnocovali pomocou rozličných kalibračných grafov, ktoré zhotovili rozliční pracovníci, pričom sa používal alizarín rozličných šarží. Pomerne značné rozdiely v spotrebe a pritom pomerne malá chyba dokazujú, že je účelné, aby sa každý pracovník pri vyhodnocovaní opieral o svoju kalibračnú krivku.

Pri 10 paralelných titráciách rôznych množstiev fluoridových iónov sa zistila stredná kvadratická chyba jednotlivého merania v rozmedzí 1,07—0,1 % (tab. 5).

Tabuľka 5

$\mu\text{g F}^-/50 \text{ ml vzorky}$	1	4	10	14	20	50	80
Počet meraní ( <i>n</i> )	10	10	10	10	10	10	10
Stredná chyba jednotlivého merania	1,07	0,31	0,28	0,19	0,10	0,2	0,24

V najnepriaznivejšom prípade sa výsledky dvoch paralelných stanovení líšili o 3 %.

**Súhrn**

Preverila a upravila sa metóda stanovenia veľmi malých množstiev fluoridových iónov titráciou dusičnanom toričitým. Prešetril sa vplyv množstva pridaného chloridu sodného, indikátora a hodnoty pH na presnosť výsledkov stanovenia. Ako upravovací roztok sa používala kyselina chlorovodíková bez toričitej soli. Osobitná pozornosť sa venovala možnostiam stanovenia množstiev 0—20  $\mu\text{g F}^-$  v 50 ml vzorky. Vypočítal sa pomer toričitých iónov k fluoridovým iónom v ekvivalentovom bode. Dokázalo sa, že výsledky dvoch para-

Ielných stanovení v rozsahu 0—80  $\mu\text{g F}^-$  v 50 ml vzorky sa líšia spravidla o 0,2—0,4 %, v najnepriaznivejšom prípade o 3 %.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ФТОРИСТЫХ ИОНОВ

V. Delmarová, J. Machů, M. Malinovsky, A. Moncmanová

Kafédra neorganickéj technológie Slovačkého polytechnického inštitútu,  
Bratislava

Byl проверен метод определения фтористых ионов (конц. порядка  $1 \cdot 10^{-5}$  г в 50 мл пробы) титрованием раствором азотнокислого тория. Было проверено влияние количества хлористого натрия, индикатора и значения  $pH$  на точность результатов. В качестве регулирующего раствора применялся раствор хлористоводородной кислоты, не содержащей солей тория. Особенное внимание уделялось возможности определения количества фтористых ионов при концентрации 0—20  $\gamma \text{F}^-$  в 50 мл пробы. Расчетным путем была вычислена зависимость  $\text{Th}^{4+} : \text{F}^-$  в эквивалентной точке титрования. Результаты двух параллельных определений 0—80  $\gamma \text{F}^-$  в 50 мл пробы отличаются в среднем на 0,2—0,4 %. В самом неблагоприятном случае это различие составляет 3 %.

### DIE MIKROFLUORBESTIMMUNG MITTELS TITRATION

V. Delmárová, E. Machů, M. Malinovský, A. Moncmanová

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Die Methode der Mikrofluorbestimmung mittels der Thoriumnitrat-Titration wurde überprüft. Es wurde der Einfluss der Menge von Natriumchlorid, vom Indikator und des  $pH$ -Wertes auf die Genauigkeit der Bestimmung untersucht. Als Regulierungslösung wurde die Salzsäure ohne Gehalt von Thoriumnitrat verwendet. Besondere Beachtung wurde den Möglichkeiten der Bestimmung von 0—20  $\gamma \text{F}^-$  in 50 ml Probelösung gewidmet. Es wurde das Verhältnis von  $\text{Th}^{4+}$  zu  $\text{F}^-$  im Endpunkt der Titration berechnet. Wenn in 50 ml Probelösung 0—80  $\gamma \text{F}^-$  vorhanden ist, so differieren zwei Parallelbestimmungen um 0,2—0,4 %, im ungünstigsten Falle differieren die Resultate um 3 %.

### LITERATÚRA

1. Willard H. H., Winter O. B., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5**, 7 (1933).
2. Rinek E., *Bull. soc. chim. France* **1948**, 305.
3. Armstrong W. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **8**, 384 (1936).
4. Rowley R. J., Churchill H. V., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **9**, 551 (1937).
5. Reynolds D. S., Hill W. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **11**, 21 (1939).
6. Hammond J. W., MacIntire W. H., *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.* **23**, 398 (1940).
7. Dahle D., Bonnar R. U., Wichman H. J., *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.* **21**, 459, 468 (1938).
8. Lockwood H. C., *Analyst* **62**, 775 (1937).

9. Stross W., *Metalurgia* **36**, 346 (1947).
10. Nichols M. L., Kindt B. H., *Anal. Chem.* **22**, 781 (1950).
11. Ellis J. F., Musgrave W. K. R., *J. Chem. Soc.* **1950**, 1969.
12. Rickson J. B., *Analyst* **75**, 84 (1950).
13. Willard H. H., Horton C. A., *Anal. Chem.* **22**, 1190 (1950).
14. Hoskins W. M., Ferris C. A., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **8**, 6 (1936).
15. Milton R. F., Lidell M. F., Chivers J. E., *Analyst* **72**, 43 (1947).
16. Stevens J. A., *J. S. African Chem. Inst.* **1**, 1 (1948).
17. Doherty E. E., Retzsch W., *J. Am. Leather Chemist's Assoc.* **1940**, 132.
18. Williams H., *Analyst* **71**, 175 (1946).
19. Mayer J., Hlucháň E., *Chem. zvesti* **12**, 143 (1958).
20. Delmárová V., Machů L., Moncmanová A., neuverejnené výsledky.
21. Stankoviansky S., súkromné oznámenie.
22. Adams D. F., Williams H., *J. Am. Ceram. Soc.* **9**, 377 (1958).
23. Adams D. F., Koppe R. K., *Anal. Chem.* **28**, 116 (1956).
24. Wadhvani T. K., *J. Indian Inst. Sci.* **34**, 123 (1952).
25. Hollingworth R. P., *Anal. Chem.* **29**, 1130 (1957).
26. Pantůček M., súkromné oznámenie.

Do redakcie došlo 27. 5. 1963

*Adresa autorov:*

*Inž. Viera Delmárová, Ludmila Machů, doc. inž. Milan Malinovský, C. Sc., inž. Anežka Moncmanová, Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*