



Ústav technologie
vody a prostředí



VŠCHT
PRAHA

POROVNÁNÍ SPEKTROFOTOMETRICKÝCH STANOVENÍ ANORGANICKÝCH FLUORIDŮ

Ľubica Kollerová, Thao Phuong, Štěpánka Smrčková

Fluor a jeho sloučeniny

Fluor – velmi reaktivní prvek – v přírodě se vyskytuje téměř výlučně ve sloučeninách (obsah v zemské kůře 0,027 %)

Sloučeniny s vyšším obsahem fluoru:
kazivec, slídy, topas, kryolit, apatit

Nejrozšířenější forma – fluoridový anion F^-

Sloučeniny F^-

s kovy složené fluoridy (fluorosoli)

s HF – $M^+HF_2^-$

volné rozpuštěné fluoridy

vázané do komplexů s Al, Fe, Si

Spektrofotometrické stanovení

- rozpuštěná forma flouridů
- barevná sloučenina organické látky s prvky (Zr, Th, La, Ce, Fe, Al)
- tvorba flouridového komplexu nebo soli s prvky (Zr, Th, La, Ce, Fe, Al)
- stabilita fluoridové sloučeniny vyšší než původní
- častý rušivý vliv matrice

Cíl práce

Porovnání výsledků analýz reálných vzorků fluoridů získaných metodami:

- iontová chromatografie podle ČSN EN ISO 10304-1
- spektrofotometrie s:
 - xylenolovou oranží podle bývalé ČSN 83 0520
 - alizarinovou červení S podle TNV 75 7431
 - SPADNS podle AmStM

Iontový chromatograf Dionex DX – 320

Postup:

modifikace ČSN EN ISO 10304-1

- dávkovací smyčka 50 μ l
- gradientová eluce
- mobilní fáze
NaOH (10 až 40 mmol/l)
- průtok 0,25 ml/min
- suppresor AMMS III
- vodivostní detektor
- doba analýzy - 40 minut

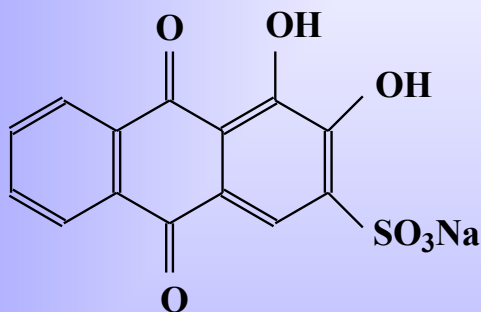


Ochranná předkolona IonPac[®] AG 19 – HC 50 × 2 mm

Analytická kolona IonPac[®] AS 19 – HC 250 × 2 mm

Spektrofotometrie ALZ

Postup: ČSN 83 0520 a TNV 75 7431

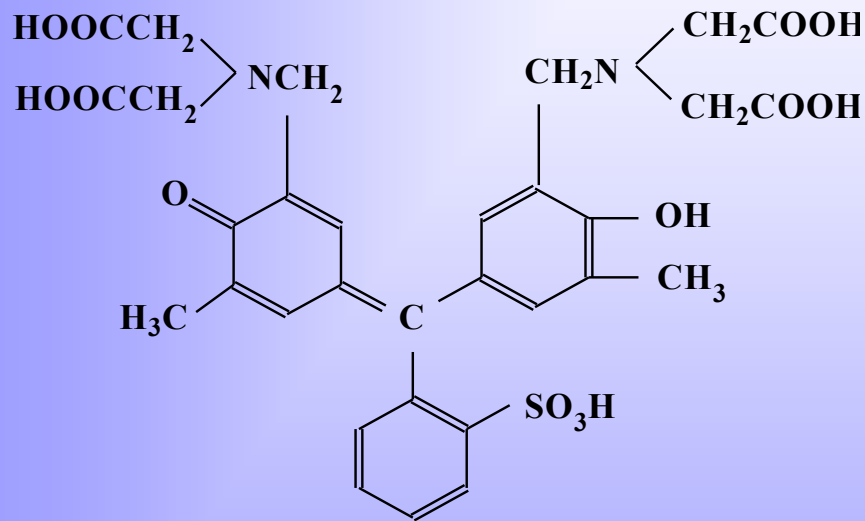


sodná sůl
1,2-antrachinon-
3-sulfonové kyseliny

- alizarinová červeň S
- dichlorid-oxid zirkoničitý
- 20 ml vzorku
- doba reakce 1 a 5 hodin
- kyveta 2 cm, $\lambda = 520$ nm
- rozsah do 1 mg/l
- Spekol 11

Spektrofotometrie XO

Postup: ČSN 83 0520

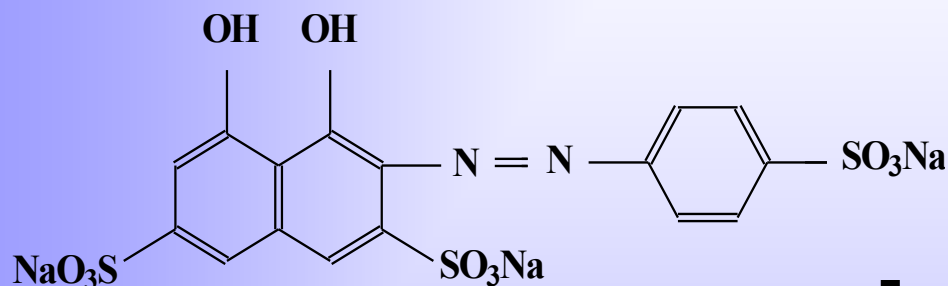


3,3'-bis[bis(carboxymethyl)]
cresol sulfone phthane
sodná sůl

- xylenolová oranž
- dichlorid-oxid zirkoničitý
- 10 ml vzorku
- doba reakce 1 a 5 hodin
- kyveta 1 cm, $\lambda = 540$ nm
- rozsah do 1 mg/l
- Spekol 11

Spektrofotometrie SPADNS

Postup: AmStM



trisodná sůl
1,8-dihydroxy-2-
(4-sulfonfenyazo)naftalen-
3,6-disulfonové kyseliny

- SPADNS
- dichlorid-oxid zirkoničitý
- 10 ml vzorku
- doba reakce 0, 1 a 5 hodin
- kyveta 1 cm, $\lambda = 570$ nm
- Rozsah do 1 mg/l
- Spekol 11

Kalibrační charakteristiky

parametr	SPADNS0	ALZ1	XO5
c	-	-	1,34 E-01
b	-2,05 E01	-1,37 E-01	-6,27 E-01
a	1,11 E00	4,87 E-01	1,15 E00
R ²	0,9937	0,9982	0,9947
reziduální směrodatná odchylka	5,23 E-03	1,86 E-03	3,08 E-03
směrodatná odchylka postupu	2,56 E-02	1,36 E-02	1,50 E-03
variační koeficient	4,65	2,48	0,27

Rozklad a destilace vzorku

podle ČSN ISO 10359 (75 7430)

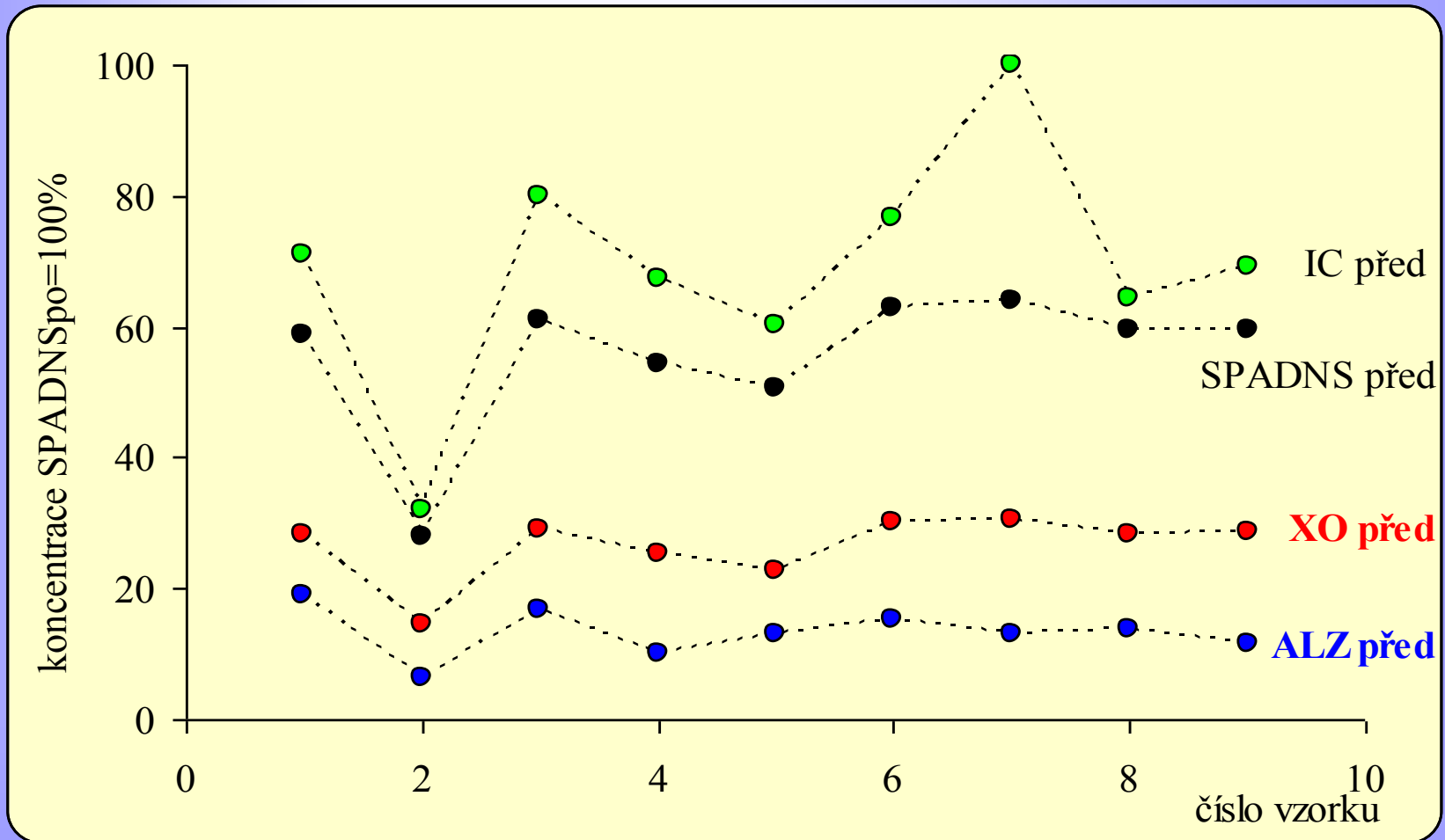
- zakoncentrování 500 ml vzorku v niklové misce
- odpaření při hodnotě pH 12
- tavení s NaOH při 500 °C
- destilace s kyselinou sírovou a fosforečnou
- teplota 155 ± 2 °C
- rychlost páry 10 ml/min
- jímání H₂SiF₆ do NaOH
- do objemu 450 ml
- úprava hodnoty pH na 4,5
- doplnění do 500 ml

Alkalická hydrolýza

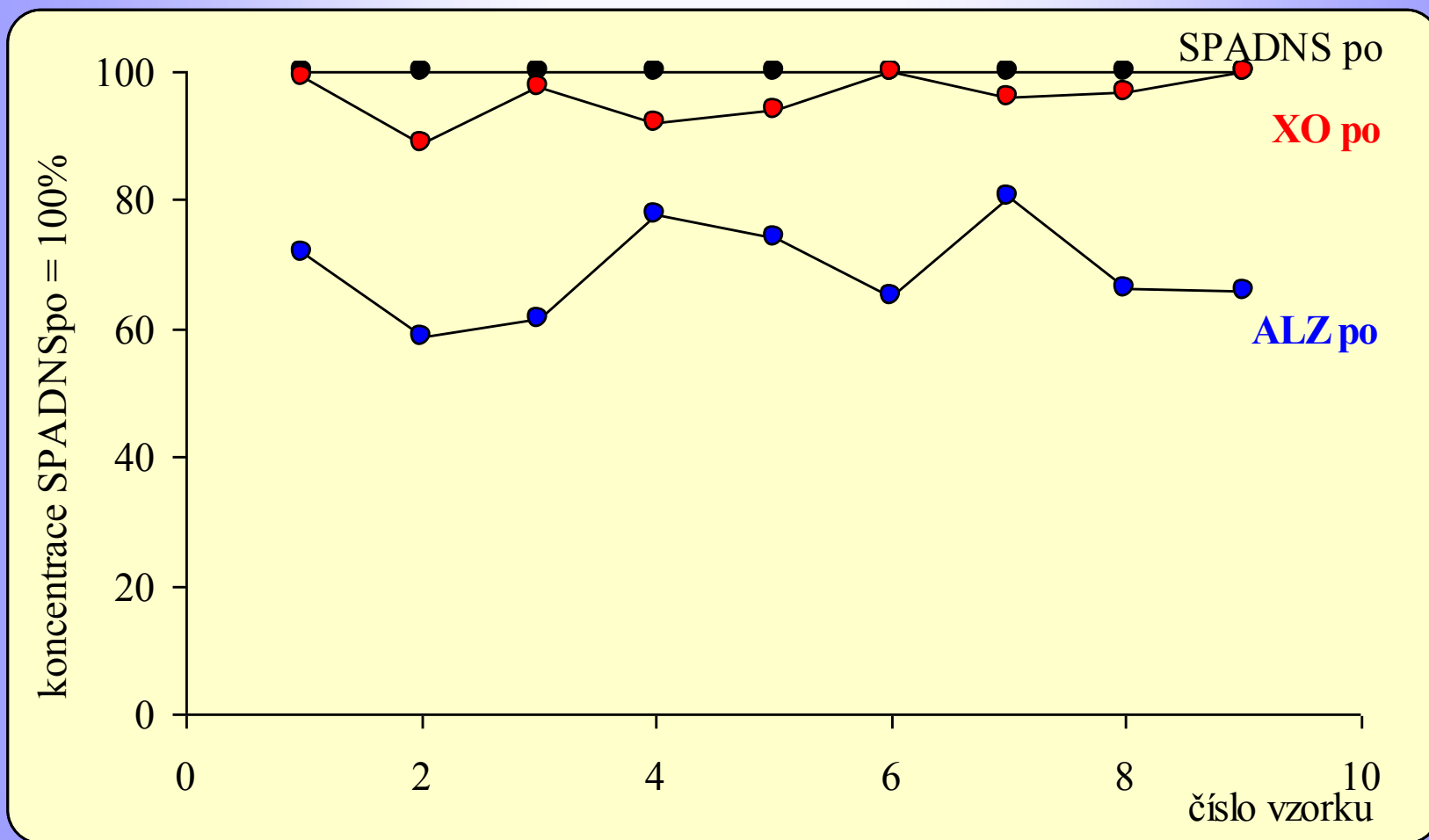
stanovení hydrolyzovatelného Si

- 50 ml vzorku
- NaOH ($c = 0,5$ až 2 mol/l)
- hydrolýza 20 minut
- úprava hodnoty pH na 8,3
- doplnění do 50 ml

rozpuštěné fluoridy před hydrolýzou



rozpuštěné fluoridy po hydrolýze



Závěr

- uvolnění fluoridů lze docílit alkalickou hydrolýzou
- srovnatelné koncentrace byly stanoveny se SPADNS (bez časové prodlevy) s xlenolovou oranží (po 5 hodinách)
- alizarinová červeň S při námi použitých podmínkách neposkytla uspokojivé výsledky

Děkujeme za pozornost



Velká vodárenská
postavena před r. 1500

Banská Štiavnica
výška hráze 30 m