

ZASTOSOWANIE FLUORKOWEJ ELEKTRODY JONOSELEKTYWNEJ DO OZNACZANIA FLUORU W SKAŁACH KRZEMIANOWYCH

UKD 550.42:546.16]:552.55

Membranowe elektrody jonoselektywne znajdują szerokie zastosowanie w analizie materiałów o stosunkowo mało skomplikowanym składzie chemicznym, np. wody (9, 12). Prosty sposób wykonywania oznaczenia, wysoka selektywność i niski koszt aparatury wpływają na stałe poszerzanie zakresu zastosowań elektrod membranowych. W literaturze światowej coraz częściej pojawiają się sygnały o stosowaniu fluorkowej elektrody jonoselektywnej do oznaczania zawartości fluoru w materiałach geologicznych (1, 2, 5–8, 10, 13). W przeciwieństwie do innych, powszechnie stosowanych metod, możliwe jest bezpośrednie oznaczanie stężenia jonów F^- w roztworze otrzymanym po rozтворzeniu próbki.

Elektroda fluorkowa jest najlepszą membranową elektrodą jonoselektywną. Membrana zbudowana z fluorku lantanu (LaF_3) charakteryzuje się wysoką selektywnością w zakresie stężeń $1-10^{-6}$ mol/l (3). Podane w literaturze procedury oznaczania jonów F^- znacznie różnią się między sobą sposobem roztwarzania próbek oraz maskowania substancji przeszkadzających (4, 11). Należy podkreślić, że ze względu na złożony skład chemiczny skał krzemianowych przy stosowaniu innych metod oznaczania jonów F^- konieczne jest oddzielanie fluoru od pozostałych składników.

W celu określenia optymalnych warunków przebadano różne sposoby roztwarzania skał krzemianowych oraz przydatność poszczególnych buforów maskujących wpływ jonów tworzących kompleksy z fluorem (np. Al^{+3} , Zr^{+4} , Ti^{+4}).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i wyposażenie: a – pehametr, b – fluorkowa elektroda jonoselektywna, c – elektroda kalomelowa, d – mieszadło magnetyczne, e – mikropipety, f – stoper, g – tygle platynowe, h – zlewki polietylenowe.

Odczynniki i roztwory:

a – topniki:

1) metaboran litu ($LiBO_2$), 2) węgiel sodowo-potasowy ($NaKCO_3$), 3) mieszanina węgla sodowego (Na_2CO_3) z tlenkiem cynku (ZnO) (2+1), 4) mieszanina węgla sodowego (Na_2CO_3) z azotanem potasu (KNO_3) (2+1);

b – bufor maskujące:

1) TISAB I – 0,5 M cytrynian sodowy, 0,5 M chlorek sodowy, 0,03 M CDTA, pH 6,85, 2) TISAB II – 0,01 M CDTA, 1 M chlorek sodowy, 1 M kwas octowy, pH 5,0–5,4, 3) SSA – wodny roztwór kwasu sulfosalicylowego zalkalizowany amoniakiem, pH 9,5, 4) SSA/EDTA – kwas sulfosalicylowy, wersenian dwusodowy, amoniak, pH 9,5, 5) Cytrynianowy – 0,2 M cytrynian sodowy, 0,2 M azotan potasowy, pH 7,4, 6) Cytrynianowy/EDTA – wersenian dwusodowy, azotan sodowy, cytrynian sodowy, pH 6,3, 7) Octanowo-cytrynianowy – 5 M octan sodowy, 0,5 M cytrynian sodowy, pH 6,9, 8) FISAB – chlorek sodowy, kwas cytrynowy, kwas octowy, pH 5,25, 9) TISAB III – 1 M cytrynian sodowy, 1 M chlorek sodowy, 0,05 M

CDTA, pH 6, 10) Octanowy – octan sodowy, kwas octowy, pH 5,5;

c – kwas solny (1,18);

d – chlorek żelazowy ($FeCl_3$) – roztwór o stężeniu 25 mg Fe/ml . Rozpuścić 2,5 g sproszkowanego Fe (lub 3,6 g Fe_2O_3) w 20 ml wody z dodatkiem 40 ml kwasu solnego, rozcieńczyć do objętości 100 ml. Przechowywać w ciemnej butelce. Przed użyciem rozcieńczyć kwasem solnym (1,18) w proporcji 2+1.

e – roztwór wzorcowy fluorków 1 mg F^-/ml – 1,1050 g NaF wysuszonego w temp. $105 \pm 5^\circ C$ rozpuścić w wodzie i rozcieńczyć do objętości 500 ml. Przechowywać w butelce polietylenowej.

Najprostszą metodą roztwarzania skał krzemianowych jest stapianie z różnymi topnikami. Próbkę przeznaczoną do oznaczania zawartości jonów fluorkowych stapiano w tyglach platynowych z metaboranem litu, węglanem sodowo-potasowym, mieszaniną węgla sodowego z tlenkiem cynku oraz mieszaniną węgla sodowego z azotanem potasu.

Wszystkie stopy wykonano w piecu elektrycznym. Zastosowanie każdego z wymienionych topników prowadziło do całkowitego rozтворzenia badanych próbek. Ze względu na dostępność i minimalny poziom „ślepych próby” wybrano do rutynowej pracy węgiel sodowo-potasowy. W celu określenia przydatności buforów maskujących wykonano oznaczenia fluoru w wodzie wodociągowej z dodatkiem znacznej ilości fluorku sodu. Zgodnie z przewidywaniami (jon OH^- zakłóca działanie elektrody) okazało się, że przy zastosowaniu buforów o $pH > 7$ wyniki oznaczania jonów F^- były obarczone dużym błędem.

Dalsze badania przeprowadzono na wzorcach składu chemicznego skał. W tab. I przedstawiono wyniki oznaczania F^- we wzorcu RWPG – granitoid 2B (zawartość atestowana – $1,89\% \pm 0,11\% F^-$). Dla próbek stapianych z mieszaniną węglanów sodu i potasu otrzymano bardzo bliskie wyniki niezależnie od rodzaju stosowanego buforu. W przypadku stosowania innych topników oddzielano osad wodorotlenków. Obserwowane straty fluorków związane były z efektem sorpcji na tym osadzie.

Należy podkreślić, że atmosfera laboratorium ma znaczny wpływ na jakość uzyskiwanych wyników. Kwas fluorowodorowy jest odczynnikiem powszechnie stosowanym do roztwarzania próbek geologicznych. Stąd też duża łatwość

Tabela I
WYNIKI OZNACZANIA ZAWARTOŚCI JONÓW F^-
W GRANITOIDZIE 2B

Topnik \ Bufor	Bufor					
	1	2	5	6	8	10
$LiBO_2$	1,85	1,11	1,08	1,07	1,81	1,38
$NaKCO_3$	1,88	1,84	1,85	1,95	1,84	1,85
$Na_2CO_3 + ZnO$	1,74	1,36	1,71	1,48	1,06	1,70
$Na_2CO_3 + KNO_3$	1,84	1,71	1,26	1,76	1,41	1,06

zanieczyszczenia próbki fluorem z powietrza. Po przeprowadzeniu badań postanowiono wybrać taki wariant roztwarzania próbki, który ograniczyłby do minimum możliwość zanieczyszczenia fluorem. Przy wyborze buforu maskującego kierowano się jego skutecznością oraz dośiępnością komponentów.

Sposób postępowania. 0,1–0,5 g próbki wysuszonej w temp. $105 \pm 5^\circ\text{C}$ odważyć do tygla platynowego. Dodać 3 g węglanu sodowo-potasowego i stopić w piecu elektrycznym w temp. $850\text{--}900^\circ\text{C}$ przez 20–25 min. Stop wylugować do zlewki o pojemności 250 ml. Ogrzać do wrzenia pod przykryciem. Powoli dodać 4 ml roztworu chlorku żelazowego, ogrzewać ok. 30 min. Roztwór wraz z osadem przenieść do kolby o pojemności 250 ml. Uzupełnić do kreski wodą i pozostawić do opadnięcia osadu. Do zlewki polietylenowej odmierzyć po 20 ml roztworu analizowanego oraz buforu octanowego. Bufor octanowy przyrządzić w następujący sposób: 250 g bezwodnego octanu sodowego rozpuścić w wodzie, dodać 20 ml lodowatego kwasu octowego i rozcieńczyć wodą do 1 l.

Przez odpowiednie rozcieńczenie wzorca podstawowego przygotować roztwory wzorcowe o zawartości 0,001; 0,002; 0,010; 0,020; 0,100 mg F^-/ml . Do zlewek polietylenowych odmierzyć po 20 ml każdego wzorca. Dodać 20 ml buforu. Zmierzyć potencjał roztworów wzorcowych i badanych, stosując fluorkową elektrodę jonoselektywną jako elektrodę pomiarową i elektrodę kalomelową jako elektrodę odniesienia. Wykreślić zależność potencjału od logarytmu stężenia jonów F^- i wyznaczyć zawartość fluoru w badanej próbce. Dla zawartości fluoru poniżej 0,1% zaleca się stosowanie metody dodatku wzorca.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przedstawioną powyżej procedurę oznaczania jonów F^- sprawdzono analizując wzorce składu chemicznego skał. Zastosowano dwa wzorce RWPG (granitoid 2B i grejzen GnA) oraz jeden wzorzec francuski (granit GH). Wyniki badań przedstawiono w tab. II.

Tabela II
WYNIKI OZNACZANIA ZAWARTOŚCI
JONÓW FLUORKOWYCH W PRÓBKACH WZORCÓW
SKŁADU CHEMICZNEGO

Nazwa wzorca	n	$\bar{x}\%$	R %	s	\bar{s}	Wz %	$x \pm \Delta x\%$ $P_{0,95}$
Granit GH	10	0,341	0,04	0,0058	0,0019	1,2	$0,341 \pm 0,004$
Granitoid 2B	10	1,85	0,19	0,048	0,015	2,6	$1,85 \pm 0,03$
Grejzen GnA	11	3,79	0,18	0,098	0,026	2,6	$3,79 \pm 0,06$

Otrzymane wyniki w pełni potwierdzają przydatność fluorkowej elektrody jonoselektywnej do oznaczania fluoru w skałach krzemianowych.

LITERATURA

1. Bebeshko G.J., Roze W.P., Khalizova W.A. — Zh. Anal. Khim. 1979 nr 3 str. 507.
2. Bodkin B.J. — Analyst 1977 nr 102 str. 409.
3. Cammann K. — Zastosowanie elektrod jonoselektywnych, WNT 1977.
4. Duff E.J., Stuart J.L. — Analyst 1975 nr 100 str. 739.
5. Duff E.J., Stuart J.L. — Talanta 1975 nr 22 str. 823.
6. Haynes S.J. — Talanta 1987 nr 25 str. 85.
7. Jagner D., Pavlova V. — Anal. Chim. Acta 1972 nr 60 str. 153.
8. Jędrak K. — Oznaczania fluoru w próbkach geologicznych za pomocą fluorkowej elektrody jonoselektywnej. Spraw. z prac IG Warszawa 1981.
9. Midgley D., Torrance K. — Potentiometric Water Analysis, John Wiley and Sons Ltd 1978.
10. Polak E.A., Matusewicz W.S. — Zh. Anal. Khim. 1984 nr 6 str. 1090.
11. Trojanowicz M. — Talanta 1979 nr 26 str. 985.
12. Trojanowicz M., Lewandowski R. — Fresenius Z. Anal. Chem. 1981 nr 308 str. 7.
13. Troll G., Farzaneh A., Cammann K. — Chem. Geol. 1977 nr 20 str. 295.

SUMMARY

An application of fluoride ion selective electrode for fluorine determination in silicate rocks was described. The optimum methods of sample decomposition and masking interfering ions were estimated. Detailed procedure for fluorine determination was given.

Translated by the Author

РЕЗЮМЕ

В статье представлено применение фторидного ионоселективного электрода для определения фтора в силикатных породах.

На основании проведенных исследований установлен оптимальный способ приготовления проб и маскирования мешающих ионов. Приведена подробная процедура определения фтора.