



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

223 766

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Přihlášeno 20 05 81

(21) PV 3747-81

(51) Int. Cl.³ G 01 N 27/44

(40) Zveřejněno 25 02 83

(45) Vydáno 01 07 84

(75)

Autor vynálezu MATTON PETER RNDr., BRATISLAVA
KUČERA JIŘÍ ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob stanovenia hliníka v ionizovanej forme v papierenských vlákňitých suspenziách

223 766

Vynález sa týka spôsobu stanovenia hliníka v ionizovanej forme v papierenských vláknitých suspenziách po ich filtrácii cez fosforbronzové alebo polyesterové sito s maximálnou svetlou šírkou ok 0,15 mm.

Doteraz známe a používané metódy stanovenia hliníka v ionizovanej forme využívajú gravimetrický, titračný, kolorimetrický alebo spektrofotometrický spôsob stanovenia. Podobne sa používajú metódy založené na princípe atómovej absorpčnej spektrometrie alebo aktivačnej analýzy. Sú to metódy, ktoré buď svojou nízkou citlivosťou alebo náročnosťou na prevedenie, rešpektíve nákladnosťou potrebného prístrojového vybavenia nevyhovujú potrebám pre bežné a rýchle rutinné stanovenie. V poslednej dobe sa začali za tým účelom používať elektroanalytické metódy využívajúce ionselektívne elektródy.

V prípade stanovenia hliníka v ionizovanej forme sa používajú ionselektívne elektródy fluoridového typu. Pri stanovení sa využíva tvorba definovaných zlúčenín hliníka s fluoridovým anionom v závislosti na pH titrovaného roztoku. Zmena koncentrácie fluoridových ionov v meraných roztokoch sa sleduje potenciometrickou indikáciou.

Existujú v zásade dva princípy prevedenia stanovenia obsahu hliníkového ionu. Je možná buď priama potenciometrická titrácia vzorky obsahujúcej hliník v ionizovanej forme odmerným roztokom fluoridu, alebo určenie nadbytku odmerného roztoku fluoridu pridaného ku vzorke hliníka v ionizovanej forme z hodnoty nameraného potenciálu zmesi.

Jaselskis a Bandemerová /Analytical Chemistry 41 /1969/, 6, 355/ použili na stanovenie mikromnožstiev hliníka fluoridovú ionselektívnu elektródu v spojení s referenčnou kalomelovou elektródou. Vodné roztoky hliníka v ionizovanej forme priamo titrova-

li do hodnoty konštantného potenciálu +80 mV odmerným roztokom 0,08 mol.l⁻¹ NaF. Pritom pracovali v prostredí pufrovanom pomocou pufru o pH 3,8 /kyselina octová-chloristan sodný-octan sodný/. Pre analýzu obsahu hliníka v papierenských vláknitých suspenziách použil tento postup Avery /Tappi 62 /1979/, 2, 43/.

Oehme a Doležalová /Zeitschrift fur Analytische Chemie 251 /1970/, 1/ používali pre stanovenie obsahu hliníka nepriamej metódy. Nadbytok fluoridových ionov prítomných v zmesi po zmiešaní vzorky obsahujúcej hliník v ionizovanej forme so štandardným roztokom fluoridu o známej koncentrácii určovali podľa kalibračnej krivky z odmeraného potenciálu zmesi. K indikácii použili sústavu pozostávajúcu z fluoridovej ionselektívnej elektródy a referenčnej argentchloridovej elektródy. Pracovali v prostredí octanového pufru o pH 4,6. Ich metóda bola aplikovaná Pappovou /Svensk Papperstidning 79 /1976/, 9, 286/ na stanovenie obsahu hliníka v ionizovanej forme vo vodách odchádzajúcich zo sita papierenského stroja. Zo vzoriek bolo najskôr odstránené pevné častice /vlákna, ich úlomky, plnivá a iné zložky/ filtráciou cez filtračný papier s priemernou veľkosťou pórov 7 μ m .

Hradilová /Papír a celulóza 36/1981/, 2, V 3/porovnávala metódu priameho stanovenia hliníka v ionizovanej forme potenciometrickou titráciou odmerným roztokom fluoridu do hodnoty konštantného potenciálu /+140 mV/ s nepriamym stanovením podľa Oehmeho. Pritom bola použitá čl. fluoridová ionselektívna elektróda a ako referenčná elektróda argentchloridová elektróda. Pracovalo sa v prostredí octanových pufrov.

Nevýhody doterajších postupov pre stanovenie hliníka v ionizovanej forme v papierenských vláknitých suspenziách možno zhrnúť nasledovne:

Priama potenciometrická titrácia do koncového potenciálu ekvivalencie vyžaduje predbežné očiachovanie meracieho zariadenia. U slepej vzorky /bez prítomnosti hliníka/ s minimálnym odmerateľným prídavkom titračného roztoku fluoridu treba nastaviť predom zvolený koncový potenciál titrácie /Avery ;Tappi 62 /1979/, 2, 43/.

Každému odlišnému koncovému potenciálu titrácie odpovedá iný molárny pomer fluoridových a hlinitých ionov./Homola, James: Analytical Chemistry 48 /1970/, 4, 776/.

V okolí bodu ekvivalencie nedochádza k výraznejšej zmene potenciálu. Priebeh závislosti potenciálov na dávke titračného roztoku fluoridu pre rôzne obsahy hliníka vo vzorke prejavuje monotónny pokles /Jaselskis, Bandemer: Analytical Chemistry 41 /1969/, 6, 855/.

Molárny pomer fluoridových a hlinitých ionov F/Al vo vznikajúcich komplexných zlúčeninách pri metóde podľa Oehmeho závisí silne od hodnoty pH /Chirkov: zavodskaja Laboratorija 14 /1948/, 783/.

Aj malá zmena pH prostredia medzi 4,5 až 5,4 znamená podstatnú zmenu v molárnom pomere F/Al /Jaselskis, Bandemer: Analytical Chemistry 41 /1969/, 6, 855/. Preto je potrebné používať pri oboch horeuvedených postupoch silné pufre /tmiče pH/. Pri tom sa však pracuje mimo rozsah pH, ktorý je optimálny pre využitie citlivosti ionoselektívnej fluoridovej elektródy /Ingold: prospektový materiál "Ionensensitive Elektroden"/.

Pri odstraňovaní pevných častíc z papierenských vláknitých suspenzií filtráciou cez filtračný papier dochádza v závislosti na pH k adsorpcii hlinitých ionov neviazaných na tieto častice /Entin, Puzyrev, Burkov : Bumažnaja pramyšlenost' 1972, 10, 8/. Pri stanovení obsahu hliníka v ionizovanej forme vo filtrátoch z papierenských vláknitých suspenzií obsahujúcich glejidlá, sa nedostávajú uspokojivé výsledky, nakoľko sa prejavuje rušivý vplyv glejidiel /Papp : Svensk Papperstidning 79 /1976/, 9, 286/.

Tieto nevýhody odstraňuje spôsob stanovenia hliníka v ionizovanej forme v papierenských vláknitých suspenziách podľa vynálezu. Jeho podstata spočíva v tom, že potenciometrická titrácia filtrátu cez fosforbronzové alebo polyesterové sito s maximálnou svetlou šírkou ok 0,15 mm odmernými roztokmi fluoridu sodného za použitia ionoselektívnej fluoridovej indikačnej elektródy v prostredí obsahujúcom pufor zložený z kyseliny octovej, chloristanu sodného a octanu sodného v pomere 1,2 molu ku 0,96 molu ku 0,24 molu na liter, sa robí v prostredí zmesi pyridínu s vodou v objemovom pomere 3 : 2 až 1 : 1 pri pH medzi 6,3 až 6,8.

Vlastné provedenie priamej potenciometrickej titrácie je veľmi jednoduché v porovnaní s doteraz známymi postupmi. Nie je potrebné nastavovanie meracieho zariadenia na predom zvolený koncový potenciál titrácie. Pri potenciometrickej titrácii hliníka v ionizovanej forme pomocou odmerných roztokov fluoridu sodného v kombinovanom pyridínovo-vodnom prostredí pri pH medzi

6,3 až 6,8 prebieha reakcia, pri ktorej vznikajú nerozpustné a nedisociované zlúčeniny obdobné kryolitu, pričom molárny pomer F/Al je blízky 6,0 /Tananaiev, Lejčuk: Žurnal analytičeskoj Chimiji 2 /1947/, 93/. Preto závislosť meraného potenciálu na dávke pridávaného odmerného roztoku fluoridu sodného vykazuje v okolí ekvivalentného bodu výraznú zmenu vo svojom priebehu. Po dostatočne širokom plateau, kde zmena potenciálu neprevyšuje desatiny mV v závislosti na prídavku 0,1 ml 0,05 mol.l⁻¹ roztoku fluoridu sodného, dochádza k potenciálovému skoku. Oproti doteraz používaným postupom to umožňuje ľahkú indikáciu dosiahnutia ekvivalentného bodu pri potenciometrickej titrácii. Použitie kombinovaného pyridínovo-vodného prostredia pri pH medzi 6,3 až 6,8 umožňuje optimálne využitie citlivosti ionselektívnych fluoridových elektród. Pri postupe podľa vynálezu sa najskôr odstraňujú pevné častice z papierenských vláknitých suspenzií filtráciou cez fosforbronzové alebo polyesterové sito s maximálnou svetlou šírkou ok 0,15 mm.

223 768

P r í k l a d p r e v e d e n i a

Vzorka podsitovej vody z papierenského stroja sa prefiltruje cez polyesterové sito o svetlej šírke ok 0,10 mm. Z filtrátu sa odpipetuje 10 ml do titračnej nádoby z polyetylénu. Pridá sa 10 ml pufru, ktorý pozostáva z 1,2 molu kyseliny octovej, 0,96 molu chloristanu sodného a 0,24 molu octanu sodného v 1 litri. Ďalej sa pridá 30 ml pyridínu p.a. Výsledné pH zmesi sa musí pohybovať medzi 6,3 až 6,8. K zmesi vzorky, pufru a pyridínu sa pridáva z byrety po 0,1 ml odmerného roztoku $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ fluoridu sodného za stáleho miešania magnetickým miešadlom. Do zmesi sú ponorené ionselektívna fluoridová indikačná elektróda a referenčná elektróda kalomelová. Po každom pridaní odmerného roztoku sa vyčká 2 minuty a po tejto dobe ustálenia reakčnej rovnováhy sa odčíta na indikačnom potenciometri hodnota potenciálu zmesi v mV.

Namerané hodnoty potenciálov sa vynášajú do grafu v závislosti na objeme pridaného titračného činidla. Ekvivalentný bod potenciometrickej titrácie sa určí grafickým spôsobom zo znázornenia závislosti $\Delta E/\Delta V$ na V , kde ΔE je zmena potenciálu odpovedajúca zmene objemu pridaného titračného činidla ΔV a V je príslušný celkový objem titračného činidla. V bode ekvivalencie vykazuje derivačná krivka ostré maximum /Berčík, Tolgyessy : "Potenciometria", Bratislava 1964/. Z takto určenej spotreby odmerného roztoku fluoridu sodného vypočítame obsah hliníka v ionizovanej forme obvyklým spôsobom.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

223 768

Spôsob stanovenia hliníka v ionizovanej forme v papierených vláknitých suspenziách po ich filtrácii cez fosforbronzové alebo polyesterové sito s maximálnou svetlou šírkou ok 0,15 mm potenciometrickou titráciou odmernými roztokmi fluoridu sodného za použitia ionselektívnej fluoridovej indikačnej elektródy v prostredí obsahujúcom pufor zložený z kyseliny octovej, chlóristanu sodného a octanu sodného v pomere 1,2 molu ku 0,96 molu ku 0,24 molu v litri vyznačený tým, že titrácia sa prevádza v prostredí zmesi pyridínu s vodou v objemovom pomere 3 ku 2 až 1 ku 1 pri pH medzi 6,3 až 6,8.