



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

226313

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 28 06 82
(21) (PV 4849-82)

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 10 85

(51) Int. Cl.³
G 01 N 33/38

(75)
Autor vynálezu

MAREŠOVÁ ALENA ing., NOVÝ BOR

(54) Způsob stanovení obsahu kyselinových složek lázně k chemickému
opracování skla

1

Vynález se týká způsobu stanovení kyselinových složek lázně k chemickému opracování skla, zejména leštění nebo matování, při kterém se obsah kyseliny sírové stanoví z měření specifické hmotnosti lázně, nebo ze stanovení celkové kyselosti alkalimetrickou titrací a obsah fluoridů iontově selektivní fluoridovou elektrodou ve vodném roztoku předem zalkalizovaném hydroxidem amonným při pH nejméně 9,8 a dodatečně stabilizovaném 3 M roztokem octanu amonného na pH 5,7 až 5,9.

Kyselinové lázně používané při chemickém opracování skla, o němž je pojednáno například v publikaci M. Vacka a Vl. Kupfa "Chemické opracování skla" (SNTL Praha 1971), obsahují jako hlavní složky kyselinu sírovou a kyselinu fluorovodíkovou. Během procesu leštění skla vznikají v této lázni reakcí se sklem kyselina fluorokřemičitá a soli výše jmenovaných kyselin.

Aby bylo zachováno správné složení lázně a tím její účinnost, je nutno během procesu zjišťovat její hodnoty a podle výsledků doplňovat čerstvou kyselinu sírovou a fluorovodíkovou. V patentu NDR č. 31 807 je vedle zařízení uveden i způsob, podle kterého se složení lázně kontroluje hustoměrem. Tato metoda dává informaci pouze o obsahu kyseliny sírové, nikoli však o obsahu kyseliny fluorovodíkové.

V uvedené publikaci M. Vacka a Vl. Kupfa jsou na str. 92 až 95 uvedeny metody stanovení koncentrace kyseliny fluorovodíkové a kyseliny sírové v leštících a leptacích lázních. Jako nejčastěji používaná je uvedena metoda podle Palečka, založená na acidimetrické titraci volných kyselin odměrným roztokem hydroxidu sodného.

Kyselina sírová se stanoví alkalimetrickou titrací po vytěsnění kyseliny fluorovodíkové a fluorokřemičité několikanásobným odkouřením na vodní lázni. Ke stanovení obsahu kyseliny fluorokřemičité se využívá tvorby nerozpustného fluorokřemičitanu draselného, po zahřátí se hydrolyzuje za uvolnění kyseliny fluorovodíkové, která se titruje roztokem hydroxidu sodného. Obsah kyseliny fluorovodíkové se vypočítává z rozdílu celkového obsahu kyseliny a obsahu kyseliny sírové a fluorokřemičité. Tato metoda je pracná a zdlouhavá. Pokud jde o přesnost stanovení obsahu kyseliny fluorovodíkové, je dostačující při obsahu kyseliny fluorovodíkové a fluorokřemičité kolem 5 % i více. Při leštění skel, u nichž se používá lázni s obsahem kolem 1 % kyseliny fluorovodíkové a fluorokřemičité a méně, přesnost stanovení již nevyhovuje.

V časopisu SSSR Steklo i keramika č. 3/81 je na str. 28 až 29 pojednáno o způsobech analýzy leštících lázní a popsána metoda iontometrického určení fluoridů, založené na principu standardních přídavků. Iontometrické měření spočívá v tom, že se měří vodný roztok předem zalkalizovaného vzorku hydroxidem amonným na pH nejméně 9,8, načež se vzorek okyselí několika kapkami 0,1 M roztoku kyseliny chlorovodíkové. Výhodnější však je dodatečná úprava pH roztoku do rozmezí hodnot pH 5,7 až 5,9 3 M roztokem octanu amonného podle E. E. Jordana, jak je uvedeno v čísle 53/70 J. Assoc. Offic. Anal. Chem. na str. 447. Při tomto postupu se iontově selektivní fluoridovou elektrodou zjistí pouze obsah veškerých fluoridů, který se vyjadřuje jako obsah kyseliny fluorovodíkové a zcela se zanedbává, že obsahuje též kyselinu fluorokřemičitou, která při leštění vzniká. Četné kontrolní rozborů provedené diferenční titrací odměrným roztokem hydroxidu sodného za studena a za tepla po přidavku chloridu draselného podle Palečka potvrdily, že obsah kyseliny fluorokřemičité není zanedbatelný a může dosahovat až několika procent hmot. Tím je stanovení kyseliny fluorovodíkové zatíženo chybou a ta se projevuje i při stanovení obsahu kyseliny sírové, která se stanoví z celkové kyselosti vzorku a obsahu veškerých fluoridů vyjádřených jako kyselina fluorovodíková.

Uvedené nevýhody se odstraní nebo podstatně omezí způsobem podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se vzorek lázně smíchá s přesyceným roztokem chloridu draselného ve vodně alkoholickém roztoku, po vyloučení fluorokřemičitanu draselného se alkalickým hydroxidem neutralizují kyseliny na hodnotu pH směsi 2,8 až 3,2, načež se přidá pufrací prostředek například octan amonný, kterým se upraví pH na hodnotu 5,7 až 5,9, objem roztoku se doplní na stanovený objem roztokem vody a etanolu v poměru 1:1 a roztok se zhomogenizuje a z odezvy iontově selektivní fluoridové elektrody ponořené do roztoku se zjistí molární obsah kyseliny fluorovodíkové.

Způsobem podle vynálezu se stanoví přímo obsah volných fluoridových iontů, kterému odpovídá obsah kyseliny fluorovodíkové bez obsahu kyseliny fluorokřemičité, která je součástí obsahu veškerých fluoridů. Tím je umožněno i přesně stanovit obsah kyseliny fluorokřemičité, který dává doplňující informace o provozní použitelnosti leštící lázně.

Způsob podle vynálezu je přesnější a podstatně kratší než dosud známé způsoby a vytváří předpoklady pro konstrukci přístrojů, v nichž bude rozbor mechanizován nebo dokonce automatizován. Využití způsobu umožní operativní zásahy přímo ve výrobním procesu.

P ř í k l a d n é p r o v e d e n í

Odebere se 1 ml vzorku leštící lázně a po jeho zalkalizování hydroxidem amonným na hodnotu pH nejméně 9,8, kontrolovanou přídavkem fenolftaleinu nebo potenciometricky se upraví kyselost na hodnotu pH 5,7 až 5,9 přídavkem 3 M roztoku octanu amonného. Objem vzorku se doplní destilovanou vodou do 100 ml, do roztoku se ponoří iontově selektivní fluoridová elektroda, která byla předem cejchována pomocí vodných kalibračních roztoků o různé molaritě fluoridových iontů a odečte se její odezva. Tím se zjistí molarita obsahu veškerých fluoridů v roztoku.

Odebere se další 1 ml vzorku lázně a po přidavku 10 ml dvacetiprocentního vodného roztoku chloridu draselného a 45 ml etanolu se za intenzivního míchání vzorek neutralizuje desetiprocentním roztokem hydroxidu sodného na indikátor pentametoxylovou červen. Tím se upraví pH na hodnotu 2,8 až 3,2. Přidá se 20 ml roztoku 3 M octanu amonného a tím se upraví pH na hodnotu 5,7 až 5,9. Je možno použít též jiné octanové pufrы, například alkalické octany nebo jiné citranové a fosforečnanové pufrы vhodné pro tuto oblast pH. Objem roztoku se doplní na 100 ml roztokem obsahujícím vodu a etanol v poměru 1:1. Odečte se odezva zasunuté iontové selektivní fluoridové elektrody, která byla předem ocejchována pomocí etanolových kalibračních roztoků o různé molaritě fluoridových iontů a zjistí se molarita obsahu volných fluoridových iontů v roztoku. Tím je dán molární obsah kyseliny fluorovodíkové.

Z obsahu veškerých fluoridů a volných fluoridových iontů se zjistí obsah kyseliny fluorokřemičité.

Změří se specifická hmotnost vzorku a z ní se stanoví obsah kyseliny sírové v hmotnostních procentech. Je možné jej stanovit též alkalimetrickou titrací po vytěsnění kyseliny fluorovodíkové a fluorokřemičité několikanásobným odkouřením na vodní lázni. Tato metoda je sice zdlouhavější, avšak přesnější.

Obsah základních složek lázně zjištěný v molárních koncentracích je možno v případě potřeby převést na hmotnostní procenta.

Příkladné provedení je určeno pro leštici lázně, způsobu je možno použít i pro matovací a oplachovací lázně, přičemž se jen vhodně upraví podle předpokládaného obsahu fluoridů objem vzorku odebíraného k rozboru.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob stanovení obsahu kyselinových složek lázně k chemickému opracování skla, zejména leštění nebo matování, při kterém se obsah kyseliny sírové stanoví z měření specifické hmotnosti lázně nebo se stanoví z celkové kyselosti alkalickou titrací a obsah fluoridů iontové selektivní fluoridovou elektrodou z vodného roztoku předem zalkalizovaného hydroxidem amonným na hodnotu pH nejméně 9,8 a dodatečně stabilizovaného 3 M roztokem octanu amonného na hodnotu pH 5,7 až 5,9, vyznačující se tím, že vzorek lázně se smíchá s přesyceným roztokem chloridu draselného ve vodně alkoholickém roztoku, po vyloučení fluorokřemičitanu draselného se alkalickým hydroxidem neutralizují kyseliny na hodnotu pH směsi 2,8 až 3,2, načež se přidá pufrací prostředek, například octan amonný, kterým se upraví pH na hodnotu 5,7 až 5,9, objem roztoku se doplní na stanovený objem roztokem vody a etanolu v poměru 1:1 a roztok se zhomogenizuje a z odezvy iontové selektivní fluoridové elektrody ponořené do roztoku se zjistí molární obsah kyseliny fluorovodíkové.